

УО «Белорусский государственный технологический университет»

Министерство образования Республики Беларусь

Белорусский государственный концерн по нефти и химии

Государственный комитет по науке и технологиям

Национальная академия наук Беларуси

Министерство экономики Республики Беларусь

Национальное агентство инвестиций и приватизации
Республики Беларусь

Исполнительный комитет СНГ

Постоянный Комитет Союзного государства

Россотрудничество

Министерство промышленности Республики Беларусь

Белорусский государственный концерн по производству
и реализации товаров легкой промышленности

НЕФТЕХИМИЯ – 2019

МАТЕРИАЛЫ

**II Международного научно-технического
и инвестиционного форума по химическим
технологиям и нефтегазопереработке**

16–18 октября 2019 г.

Минск, Республика Беларусь

PETROCHEMISTRY – 2019

PROCEEDINGS

**II INTERNATIONAL SCIENCE, TECHNOLOGY AND INVESTMENT
FORUM ON CHEMICAL ENGINEERING AND OIL AND GAS PROCESSING**

October 16–18, 2019

Minsk, the Republic of Belarus

УДК 665.7

НЕФТЕХИМИЯ – 2019 : материалы II Междунар. науч.- техн. Н58 и инвестиц. форума по хим. технологиям и нефтегазоперераб., Минск, 16–18 сентября 2019 г. – Минск : БГТУ, 2019. – 247 с. – ISBN 978-985-530-797-7.

Сборник составлен по материалам докладов II Международного научно-технического и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке «НЕФТЕХИМИЯ – 2019».

В представленных докладах отражены мировые тенденции нефтехимии, нефте- и газопереработки, вопросы, касающиеся модернизации предприятий концерна «Белнефтехим», представлены научные достижения в области технологий химических и нефтехимических производств, применения новых технологий и технических средств при эксплуатации месторождений углеводородов, разработки перспективных технологий и оборудования на основе полимерных композиционных материалов, освещены экологические проблемы химических и нефтехимических производств и пути их решения.

Сборник предназначен для работников различных отраслей экономики, научных сотрудников, специализирующихся в соответствующих областях знаний, аспирантов и студентов учреждений высшего образования.

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2019

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ



**Уважаемые участники, гости
и организаторы II Международного
научно-технического и инвестиционного
форума по химическим технологиям
и нефтегазопереработке
«НЕФТЕХИМИЯ-2019»!**

Последние геополитические события, а также тренды в мировой экономике и энергетике заставляют нас обратить особое внимание на тенденции и перспективы развития белорусской химической и нефтегазохимической индустрии, адекватно оценить те вызовы, которые стоят перед ней, и пути их преодоления.

Сегодня химическая и нефтехимическая промышленность играет ключевую роль в развитии экономики нашей страны. Это база, обеспечивающая ее стабильность. В связи с этим большое значение придается проведению исследовательских работ и внедрению инновационных средств и технологий в данной сфере. Проведение цифровой трансформации промышленности также обусловлено необходимостью сокращения издержек и повышения конкурентоспособности отрасли, обеспечения ее перехода на качественно новый уровень развития.

Форум «НЕФТЕХИМИЯ-2019» призван содействовать реализации перспективных проектов, внедрению инновационных технологий и современного оборудования, созданию благоприятных условий для развития новых форм взаимовыгодного сотрудничества. Обмен мнениями специалистов и экспертов в рамках форума послужит серьезной платформой для дальнейшего продвижения достижений науки и практики в производство.

Желаю всем участникам, гостям и организаторам форума интересной, плодотворной работы, полезных встреч и успешного осуществления задуманных проектов.

**Председатель Совета Республики
Национального собрания Республики Беларусь
доктор экономических наук, профессор,
член-корреспондент НАН Беларуси
М.В. Мясникович**

16 октября 2019 г.



**Уважаемые участники и организаторы
II Международного научно-технического
и инвестиционного форума
по химическим технологиям
и нефтегазопереработке
«НЕФТЕХИМИЯ-2019»!**

От имени Правительства Республики Беларусь и от себя лично позвольте поприветствовать вас на форуме.

Проведение второго форума при поддержке концерна "Белнефтехим", Национальной академии наук Беларуси и Министерства образования подчеркивает важность вопросов развития и модернизации отечественной нефтехимии.

Нефтехимическая промышленность – это флагман белорусской экономики, прокладывающий путь к новому технологическому укладу, безопасности и независимости государства. Изменение экономических условий в мире требует совершенствования промышленного производства, снижения энергоемкости, повышения глубины переработки сырья, выхода на новые импортозамещающие и экспортноориентированные виды продукции.

В настоящее время вопросы развития нефтехимии невозможно решать без совместных действий специалистов и ученых разных стран. Обмен между учеными и производителями научно-техническими знаниями и достижениями в области нефтехимии, представление научных достижений, перспективных технологий и оборудования, а также экологических решений будет способствовать укреплению производственного и социального потенциала всех стран – участников форума.

Благодаря ежегодному форуму укрепляются прямые контакты с партнерами и инвесторами для совместного решения технических и экономических задач, определяются направления дальнейшего развития белорусской промышленности и региона в целом.

Желаю вам новых достижений, плодотворного сотрудничества и ярких открытий на благо ваших предприятий и Республики Беларусь.

**Заместитель Премьер-министра
Республики Беларусь
И.В. Ляшенко**



**Участникам II Международного
научно-технического
и инвестиционного форума
по химическим технологиям
и нефтегазопереработке
«НЕФТЕХИМИЯ – 2019»**

Уважаемые коллеги!

От имени коллективов организаций концерна «Белнефтехим» приветствую участников форума «Нефтехимия-2019».

Это знаковое мероприятие для белорусского нефтехимического комплекса и научных работников, призванных способствовать его развитию. Ведь химические и нефтегазоперерабатывающие производства – это не только основа промышленности Беларуси сегодня, но и ключевой ресурс для обеспечения экономического роста республики в дальнейшем.

Благодаря своевременно реализованным проектам модернизации и применению современных технологий организации концерна увеличивают добычу нефти на территории Беларуси и укрепляются на зарубежных рынках товаров и услуг, осваивают новые виды импортозамещающей продукции и повышают эффективность деятельности. Ряд крупнейших инвестиционных проектов находится в стадии реализации.

Сегодня белорусская нефтепереработка и нефтехимия сталкиваются с новыми вызовами: изменением условий поставок сырья и его качества, повышением конкуренции в бизнес-среде.

Поэтому актуальными остаются устремления к поиску новых подходов, ориентированных на повышение эффективности производства и производительности труда, сохранение и улучшение качества продукции, разработку «прорывных» технологий и производств, обеспечение высокой экологичности выпускаемой продукции.

Уверен, что обсуждение на форуме производственных и научно-технических проблем в итоге позволят выработать новые предложения по развитию отечественных нефтехимических предприятий в русле мировых тенденций, которые будут учитываться концерном «Белнефтехим» в разработке дальнейшей стратегии роста.

Желаю участникам форума успехов в налаживании новых профессиональных связей для достижения высоких научных и практических результатов!

**Председатель
Белорусского государственного
концерна по нефти и химии
А. Рыбаков**



Участникам II Международного научно-технического и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке «НЕФТЕХИМИЯ-2019»

Уважаемые участники форума!

От имени Министерства образования Республики Беларусь поздравляю вас с началом работы II Международного научно-технического и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке «НЕФТЕХИМИЯ-2019» и приветствую зарубежных коллег, ученых и практиков организаций нашей страны.

Рассматриваемая проблематика является чрезвычайно актуальной для мирового сообщества, а сам форум – это мероприятие, в рамках которого создаются условия для выработки важных решений.

Развитие нашей страны невозможно без внедрения новых перспективных технологий, направленных на создание инновационных материалов и производство, ресурсо- и импортозамещение, информатизацию всех сфер жизни, минимизацию последствий воздействия производства на окружающую среду. На форуме будут обсуждены актуальные проблемы нефтехимии, переработки полимерных композиционных материалов, внедрения цифровых технологий, рассмотрены вопросы усиления практико-ориентированной составляющей в подготовке кадров для нефтехимического комплекса.

Большие надежды мы возлагаем на научно-исследовательскую деятельность молодого поколения: студентов, магистрантов, аспирантов. Ведь именно им предстоит в ближайшей перспективе противостоять будущим вызовам современности и решать основные задачи отрасли.

Считаю, что форум «НЕФТЕХИМИЯ-2019» будет способствовать увеличению вклада науки, производства, высшей школы в решение социально-экономических задач, стоящих перед Республикой Беларусь, а представленные к обсуждению материалы будут с интересом встречены учеными и практиками, станут предметом дальнейших исследований заинтересованных лиц.

Желаю участникам форума интересных и плодотворных дискуссий, творческого поиска, успехов в реализации своих идей, новых научных достижений!

**Министр образования
Республики Беларусь
И.В. Карпенко**



От имени Белорусского государственного технологического университета приветствую всех присутствующих на II Международном научно-техническом и инвестиционном форуме по химическим технологиям и нефтегазопереработке «НЕФТЕХИМИЯ – 2019» и поблагодарить за участие.

НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАЗВИТИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» (БГТУ) является уникальным динамично развивающимся образовательным и научным центром, обеспечивающим кластерную сквозную систему подготовки кадров для республики, и вносящим весомый вклад в национальную систему формирования интеллектуальной и управленческой элиты, способной создавать и внедрять в реальный сектор экономики инновационные решения и продукты.

БГТУ один из ведущих ВУЗов по подготовке кадров для химической отрасли, готовит специалистов для производственной и социальной сфер экономики по 31 специальности и 61 специализации высшего образования первой ступени, 40 специальностям второй ступени (магистратуры), 34 специальностям среднего специального и профессионально-технического образования, 14 специальностям переподготовки кадров и 35 научным специальностям в аспирантуре и докторантуре.

Свыше 75 000 выпускников университета, среди которых известные ученые, академики, лауреаты государственных премий, министры, руководители крупных производственных объединений и предприятий составляют интеллектуальный потенциал современной Беларуси.

Кроме того, университет имеет высокий международный авторитет, сертифицировал свою систему менеджмента качества (СМК) в национальной и немецкой системе аккредитации DGA.

Ежегодно университетом выполняется более 550 научно-исследовательских тем. Объем финансирования выполненных работ последние несколько лет возрастает в среднем на 13 %, а за счет внебюджетных средств – на 29 %. Увеличение объемов финансирования НИР происходит в первую очередь за счет прямых хозяйственных договоров с предприятиями реального сектора экономики.

Спектр научных исследований ученых университета для предприятий нефтехимического комплекса широк. Это перспективные полимерные, композиционные материалы и наноматериалы, химические волокна, эластомеры, шины, лаки и краски, прогрессивные технологии

основного неорганического и органического синтеза, нефтепереработки, производства удобрений и солей, высокоэффективные машины и оборудование, продукты глубокой химической переработки древесины, химические реагенты и компоненты для различных отраслей промышленности, вопросы природопользования и промышленной экологии, охраны окружающей среды, IT-технологии, автоматизация и управление химико-технологическими процессами, экономика отрасли, вопросы маркетинга и менеджмента.

Развитие химической и нефтехимической отрасли республики невозможно без серьезного научно-технического сопровождения, которое может быть наиболее эффективно организовано с привлечением ведущих профильных технических вузов и институтов Национальной академии наук Беларуси, создания отраслевых институтов и инжиниринговых центров.

Для повышения эффективности научных исследований и качества подготовки инженерных кадров, рационального использования дорогостоящего и уникального оборудования БГТУ включился в процесс создания и развития отраслевых лабораторий. Для их слаженного функционирования и обеспечения научно-технического сопровождения стратегического развития предприятий с целью повышения эффективности деятельности нефтехимического комплекса Республики Беларусь на базе БГТУ в рамках выполнения решения концерна «Белнефтехим» и Министерства образования Республики Беларусь в БГТУ создан Республиканский научно-практический центр нефтехимических технологий и производств.

В настоящий момент имеется опыт успешного научно-технического взаимодействия БГТУ с предприятиями отрасли. Активно развивались отраслевые лаборатории стекла и волокнистых материалов (ОЛСВ), а также шинной промышленности (ОЛШП).

ОЛСВ является совместным проектом БГТУ и ОАО «Полоцкстекловолокно».

Отраслевая лаборатория стекла и волокнистых материалов создавалась для повышения результативности выполнения научно-исследовательских, опытно-конструкторских и опытно-технологических работ, научного сопровождения инновационных проектов, опытно-промышленной апробации и внедрения в производство результатов научной и научно-технической деятельности на предприятиях концерна Белнефтехим, ОАО «Полоцк-стекловолокно»; совершенствования образовательной деятельности и повышения качества подготовки инженерных кадров по специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» (специализация 1-48 01 01 06 «Технология стекла и ситаллов») и специалистов высшей научной квалификации по специальности 05.17.11 «Технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», развития интегрированных систем их подготовки путем внедрения в образовательный процесс разработанных инновационных и наукоемких технологий.

В настоящее время в ОЛСВ выполняются проекты:

– «Влияние борсодержащих компонентов на технологический процесс получения и свойства непрерывного волокна»;

– «Разработка технологии получения стеклокерамических пропантов на основе петрургического сырья Республики Беларусь» (ГПНИ «Химические технологии и материалы», подпрограмма «Новые химические технологии и продукты»);

– «Разработка технологии получения высокопрочных копропозиционных материалов и стекловолоконных армирующих систем для применения в клинической стоматологии» (ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов»).

Объединение потенциала ученых БГТУ и возможностей предприятий концерна «Белнефтехим», ОАО «ПСВ» позволит повысить конкурентоспособность производства, улучшить качество выпускаемой продукции, снизить материальные и энергетические затраты на производстве.

Еще одной отраслевой лабораторией, созданной совместно с предприятиями концерна «Белнефтехим» является отраслевая лаборатория шинной промышленности, которая является совместным проектом БГТУ и ОАО «Белшина».

Целями деятельности ОЛШП являются повышение эффективности и результативности выполняемых на кафедре полимерных композиционных материалов научно-исследовательских работ и разработок, направленных на создание инновационных и наукоемких технологий в области технологии производства шин, и внедрения их на ОАО «Белшина» и качества подготовки инженерных кадров по специальности первой ступени высшего образования 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» (специализации 1-48 01 02 05 «Технология переработки эластомеров», 1-48 01 02 08 «Конструирование изделий из полимерных материалов и формующих инструментов»), по специальности второй ступени высшего образования 1-48 80 04 «Технология и переработка полимеров и композитов» и специалистов высшей квалификации (кандидатов и докторов технических наук) по специальностям 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов», 05.16.09 «Материаловедение (химическая промышленность)», а также для усиления практико-ориентированной направленности и развития интегрированной системы их подготовки путем внедрения в образовательный процесс разработанных инновационных и наукоемких технологий в области производства шин.

В настоящее время в ОЛШП выполняются проекты:

– «Исследование физико-механических показателей резин, кордов и резинокордных композиций с целью инженерного расчета и анализа шин»;

– «Разработка рецептуры эластомерной композиции для протектора ЦМК грузовых шин для рулевых позиций с улучшенной стойкостью к истиранию не менее чем на 10% в условиях эксплуатации».

Реализация указанных проектов в рамках планируемых комплексных исследований позволит заложить основу для создания на предприятиях концерна «Белнефтехим» импортозамещающих производств новых видов продукции технического и медицинского назначения.

Кроме выполняющихся в рамках отраслевых лабораторий научно-исследовательских работ совместно с предприятиями концерна «Белнефтехим» учеными университета в последние годы выполнен ряд важных научно-технических проектов, в частности:

1. Для **ОАО «Завод горного воска»**: На основании выбранных волоконобразующих полимеров установлено влияние технологических параметров процесса электроформования на плотность, морфологию и фильтрующую способность получаемых нановолоконных покрытий. Опытным путем определены наиболее приемлемые технологические параметры электроформования для получения фильтрующих материалов из формовочных растворов на основе полиакрилонитрила, полиамида-6, хитозана и поликапролактона с наилучшими фильтрующими свойствами. Работы в этом направлении позволяют добиться создания новых и востребованных видов продукции.

2. По заказу **ОАО «СветлогорскХимволокно»** разработан технологический процесс получения синтетического гипса и высокопрочного гипсового вяжущего из мела и разбавленной серной кислоты. Проведено комплексное исследование физико-химических свойств синтетического гипса и гипсового вяжущего на его основе, наработаны экспериментальные партии базового продукта – гипсового вяжущего, с использованием в качестве исходных материалов мела и отработанной 52–55% серной кислоты – отхода производства жаростойкого волокна «Арселон». Испытания проводились на ООО «Илмакс» и в БГТУ.

3. Для **ОАО «Крион»** выполнен технологический и конструктивный расчет экспериментальной установки для исследования процесса массообмена в трубчатом пленочном аппарате при очистке кислорода.

4. Для **ОАО «Гомельский химический завод»** выполнена научно-исследовательская работа «Изучение особенностей кристаллизации фтористого алюминия на ОАО «Гомельский химический завод» с обоснование оптимального режима кристаллизации».

В текущем году подписан договор на выполнение НИР для **ОАО Могилевхимволокно** – «Научно-техническое и технико-экономическое обоснование организации в ОАО Могилевхимволокно» производства полиэтилентерефталат – гликоля (PET-G)».

Уверен, что ближайшие годы отраслевые лаборатории и Республиканский научно-практический центр нефтехимических технологий и производств внесет достойный вклад в успешное инновационное развитие химического и нефтехимического комплекса страны, в решение актуальных текущих и стратегических задач отрасли.

Войтов И.В.
Ректор УО «Белорусский государственный
технологический университет»

Гайле А.А. Клементьев В.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

Верещагин А.В.

ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СУДОВЫХ ТОПЛИВ И АРОМАТИЧЕСКИХ МАСЕЛ-МЯГЧИТЕЛЕЙ, УДОВЛЕТВОРЯЮЩИХ ЭКОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

В соответствии с «Правилами предотвращения загрязнений атмосферы с судов», принятыми Международной конвенцией, содержание серы в судовых топливах должно быть снижено до 0,5 % мас. к началу 2020 г., а в зонах особого контроля, к которым относятся Балтийское и Северное моря, побережье США и Канады, с 2015 г. не должно превышать 0,1 % мас. Тем не менее, экологические требования к судовым топливам менее жесткие, чем к дизельным топливам, и их достижение реально с использованием экстракционных методов [1,2].

Вакуумные газойли и мазут, которые служат сырьём для получения судовых топлив, характеризуются повышенным по сравнению с дизельными фракциями содержанием гомологов бензотиофена и дибензотиофена, а также азотсодержащих соединений, трудно поддающихся гидрогенолизу при гидрогенизационных процессах. В то же время эти гетероциклические соединения ароматического характера и полициклоарены наиболее легко экстрагируются селективными растворителями – диметилформамидом (ДМФА), N-метилпирролидоном (N-МП), ацетонитрилом. В таблице 1 приведены результаты одноступенчатой экстракции 18 компонентов, присутствующих в нефтях, из модельных смесей с н-ундеканом при содержании последнего в сырье 90 % мас. с использованием ДМФА при его массовом отношении к сырью 1:1. Близкие результаты получены нами при экстракции тех же соединений N-МП, несколько менее эффективен ацетонитрил [2]. Более эффективны по сравнению с селективными органическими растворителями некоторые ионные жидкости, однако их применение проблематично из-за сложности получения и очистки, а также высокой вязкости [1].

Как следует из результатов таблицы 2, даже при одноступенчатой экстракционной очистке лёгкого вакуумного газойля N-МП достигается выполнение перспективных экологических требований к судовым топливам для открытого моря.

При этом снижается также содержание аренов, в особенности бициклических (в 4.4 раза), практически полностью удаляются полициклоарены,

сгорание которых приводит к выбросу сажи, на порядок снижается содержание азота, повышается цетановый индекс.

Таблица 1 – Результаты одноступенчатой экстракции в системах н-ундекан (1)-экстрагируемый компонент (2)-ДМФА (3) при 20 °С

Компонент (2)	Коэф. распределения K_2	Коэф. разделения β	Степень извлечения, % мас.	Выход рафината, % мас.
н-Додецилбензол	0.118	2.73	10.6	95.2
1,4-Диизопропилбензол	0.374	8.11	28.1	93.2
Дурол	1.50	30.2	63.3	88.8
Дифенил	2.51	44.3	75.1	87.2
1 -Метилнафталин	2.95	53.8	78.1	86.6
Нафталин	3.34	78.4	78.4	87.4
Бензотиофен	3.72	62.6	82.1	87.0
Флуорен	4.36	95.6	84.1	87.0
Аценафтен	4.40	105	84.1	87.0
Антрацен	4.82	92.0	85.6	86.6
Фенантрен	5.08	101	86.2	86.8
Флуорантен	5.27	86.1	86.8	87.2
Пирен	5.21	86.2	86.9	89.0
Дибензофуран	8.82	201	91.5	89.0
Дифениламин	9.71	216	92.3	86.8
Дибензотиофен	11.2	252	93.2	86.8
Индол	23.0	591	96.6	86.6
Карбазол	63.8	1729	98.8	86.4

Труднее подвергается экстракционной очистке тяжёлый вакуумный газойль ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», что объясняется значительным содержанием в перерабатываемой на заводе смеси западносибирских нефтей насыщенных сераорганических соединений, которые экстрагируются хуже, чем бензолы тиофена. Однако при экстракционной очистке того же образца ТВГ экстракционной системой N-МП – рафинат установки бензольного риформинга при массовом соотношении к сырью 3.28 и 0.86:1 соответственно на роторно-дисковом экстракторе эффективностью около 4 теоретических ступеней содержание серы в рафинате снизилось до 0.57 % мас. Смешением рафинатов экстракционной очистки ЛВГ и ТВГ можно получать судовое топливо с содержанием серы 0.5 % мас.

Другая важная экологическая проблема – получение безопасных ароматических масел-мягчителей для шинной промышленности, которые в соответствии с современными требованиями должны содержать не более 3 % мас. полициклоаренов, в том числе менее 1 мг/кг наиболее

канцерогенного бензо(а)пирена и не более 10 мг/кг суммы 8 канцерогенных углеводородов. В таблице 3 представлены результаты четырехступенчатой противоточной экстракции сырья – смеси ТВГ с экстрактом деасфальтизата гудрона (1:1) – диметилсульфоксидом (ДМСО) и экстрагентом на основе N-МП при одинаковых условиях: массовое соотношение к сырью 1:1 и температуре 40 °С.

Таблица 2 – Результаты одноступенчатой экстракционной очистки лёгкого вакуумного газойля (ЛВГ) и тяжёлого вакуумного газойля (ТВГ) N-метилпирролидоном при массовом отношении к сырью 3:1 и температуре 40 °С

Наименование показателя	ЛВГ	Рафинат ЛВГ	ТВГ	Рафинат ТВГ
Плотность при 20 °С, кг/м ³	888.9	855	913.4	876
Содержание серы, % мас.	1.65	0.43	1.72	1.01
Вязкость кинематическая, мм ² ·с ⁻¹	14.89 (40 °С)	12.31 (40 °С)	37.5 (50 °С)	22.9 (50 °С)
Показатель преломления, n _D ²⁰	1.4915	1.4735	1.5000	1.4761 (40 °С)
Содержание аренов, % мас.	44.5	21.4	51.5	32.3
Цетановый индекс	47	57.1	37	52.1
Выход рафината, % мас.	100	53.4	100	49.5

Таблица 3 – Характеристика сырья и рафинатов четырехступенчатой противоточной экстракции диметилсульфоксидом и экстрагентом на основе N-метилпирролидона

Наименование показателя	Сырьё	Экстрагент	
		ДМСО	На основе N-МП
Содержание экстракта полициклоаренов, % мас.	7.5	4.1	1.5
Содержание суммы 8 канцерогенных углеводородов, мг/кг в том числе:	37.9	3.6	0.7
Бензо(а)пирен	3.0	0.2	<0.1
Бензо(е)пирен	14.8	1.2	0.2
Бензо(а)антрацен	2.8	0.2	<0.1
Хризен	8.7	0.7	0.2
Бензо(б)флуорантен	5.5	0.4	0.1
Бензо(і) флуорантен			
Бензо(к) флуорантен	0.7	0.1	<0.1
Дибензо(а,н)антрацен	2.4	0.8	0.2
Выход рафината, % мас	100	88.8	75.6

Для снижения вязкости системы в обоих опытах добавляли лёгкую бензиновую фракцию в массовом соотношении 0.4:1. Как следует из

приведенных данных, предложенный экстрагент значительно эффективнее, чем ДМСО; с его использованием обеспечивается выполнение требования по содержанию в рафинате полициклоаренов по методу IP 346 при значительно меньшей концентрации канцерогенов. Кроме того, недостаток применяющегося в промышленности ДМСО – низкая термическая стабильность (температура начала разложения 140 °С), что осложняет его регенерацию.

Литература

1. Гайле, А.А. Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами. Часть 1. Использование ионных жидкостей в качестве экстрагентов (обзор) / А.А. Гайле, А.В. Верещагин, В.Н. Клементьев // Ж. прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – №4. – С. 411–435.

2. Гайле, А.А. Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами. Часть 2. Использование органических растворителей в качестве экстрагентов (обзор) / А.А. Гайле, А.В. Верещагин, В.Н. Клементьев // Ж. прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – №5. – С. 547–559.

УДК 665.5.003

Жагфаров Ф.Г., Голубева И.А.
(РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина)

МИРОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ГАЗОПЕРЕРАБОТКЕ

В настоящее время природный газ является наиболее динамично развивающимся энергоресурсом и занимает все большую долю в мировом энергобалансе. Огромные ресурсы природного газа позволяют также рассматривать его в качестве одного из основных источников химического сырья.

По объему запасов, экономичности добычи и использования, экологичности природный газ является наиболее перспективным источником энергии в XXI веке. Однако локализация месторождений газа часто не совпадает с ведущими рынками его потребления, что вызывает необходимость использования различных видов транспортировки газа. В последнее время стремительно развивается индустрия сжиженных природных газов (СПГ), что позволяет доставлять газ в районы, удаленные от магистральных трубопроводов.

Сокращение традиционных запасов природного газа вынуждает обратить внимание на нетрадиционные источники газа: сланцевый газ, газ угольных пластов и газовые гидраты. Несмотря на все технические, экономические и экологические проблемы ведется промышленная добыча сланцевого газа. Добыча сланцевого газа в США позволила им выйти на первое место в мире по объемам добычи газа, опередив Россию. В ряде стран проводятся активные технологические разработки с целью выделения метана из газовых гидратов в промышленном масштабе.

Запрет на сжигание попутного нефтяного газа высвободил огромные ресурсы газа, как химического сырья. В настоящее время перед отраслью стоит задача выделения и использования всех компонентов столь ценного ресурса: метана, этана, пропана, бутанов, гексанов, конденсата.

Существует острая необходимость в реконструкции действующих и строительстве новых газохимических комплексов, основой которых являются установки пиролиза, развитию на их базе газохимических кластеров и выпуске продукции с высокой добавленной стоимостью.

Одной из важнейших технико-экономических задач является разработка современных экономичных и технологичных процессов конверсии газообразных углеводородов в жидкие топлива и в сырье для химической переработки.

Развитие современной экономики сегодня невозможно без надлежащего уровня развития газохимической промышленности, позволяющей получать на основе природного газа, являющегося одновременно экологически чистым энергоресурсом, широчайший спектр высокоценных химических продуктов.

УДК 620.22 : 678.743.41

Костюкевич В.В.

(ОАО «СветлогорскХимволокно»)

**ПРОИЗВОДСТВО СПЕЦВОЛОКОН И НИТЕЙ
С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ
В ОАО «СВЕТЛОГОРСКХИМВОЛОКНО»**

Акционерное общество «СветлогорскХимволокно» основано в 1964 году и является одним из крупнейших предприятий химической промышленности. Общество обладает всеми необходимыми транспортными и инженерными коммуникациями, развитой внутриводской инфраструктурой. Среднесписочная численность работников – 3 380 человек.

Организация включает в себя два завода: завод полиэфирных текстильных нитей и завод искусственного волокна и дочерние предприятия.

Основная продукция – полиэфирные текстильные нити. Удельный вес полиэфирных текстильных нитей в общем объеме товарной продукции – около 44 процентов. Около 78 процентов полиэфирной текстильной нити реализуется на экспорт.

Нетканые материалы «СпанБел» и «АкваСпан» на основе полипропилена применяются в медицине, сельском хозяйстве и строительстве, производстве потребительских товаров и предметов гигиены, при пошиве специальной защитной одежды.

Удельный вес нетканых материалов «СпанБел» и «АкваСпан» в общем объеме товарной продукции составляет около 19 процентов. На экспорт поставляется более 83 процентов продукции. Углеродные волокнистые материалы и композиты на их основе занимают в общем объеме товарной продукции – около 9 процентов. На экспорт реализуется более 96 процентов продукции.

Арселоновые волокна и нити в объеме товарной продукции составляет около 7 процентов. На экспорт поставляется около 97,0 процентов продукции. Кроме того, на предприятии производятся мешки полипропиленовые продуктовые и технические, биг-беги, трикотажные полотна, нетканые полотна (объемное полотно, иглопробивное полотно).

В обществе внедрены и сертифицированы система менеджмента качества и управления окружающей средой и охраной труда.

Система менеджмента качества, соответствующая требованиям стандарта СТБ ISO 9001 разработана, внедрена и сертифицирована с 2001 года. В настоящее время СМК распространяется на разработку и производство всей выпускаемой обществом продукции и соответствует требованиям СТБ ISO 9001 версии 2015 года.

Системы управления окружающей средой и охраной труда, внедрены и сертифицированы в 2009 году. В настоящее время подтверждено соответствие данных систем управления стандартам СТБ ISO 14001-2017 и СТБ 18001-2009.

Безопасность полиэфирных текстильных нитей и нетканых материалов СпанБел и АкваСпан подтверждена международными сертификатами Эко-Текс Стандарт 100.

Структура реализации продукции по рынкам сбыта.

Около 72 процентов продукции общества поставляется на внешний рынок. Основные рынки сбыта – Российская Федерация (41,7%), Украина, Узбекистан, Польша, Германия, Италия, страны Балтии, Словакия, Румыния, Чехия, Тунис и др.

В общей сложности партнерами общества являются компании из более 40 стран, экспорт продукции осуществляется в более 30 стран.

В арсенале производств эксплуатируется оборудование известных мировых фирм, что позволяет выпускать продукцию высокого качества.

Из всего многообразия выпускаемой обществом продукции остановлюсь на трех наиболее значимых направлениях в плане инновационности – это производство углеродных волокнистых материалов, производство термостойких полиоксидазольных волокон и нитей под торговой маркой Арселон, а также на результатах разработок по приданию полиэфирным текстильным нитям функциональных свойств, так называемых «умных нитях».

Арселон. Термостойкие материалы класса полиоксидазолов под общим названием Арселон на предприятии уже более 30 лет выпускаются в виде волокна, нити, ткани, иглопробивного полотна, измельченного волокна.

Продукты Арселон и изделия на их основе обладают уникальными свойствами и находят широкое применение в различных отраслях промышленности: термостабильность; пониженная горючесть; хемостойкость; гигроскопичность; низкая линейная усадка; низкий коэффициент трения по металлу; хорошие электроизоляционные свойства; способность окрашиваться; низкий ценовой уровень в сравнении с другими термостойкими материалами класса арамидов.

Уникальные свойства волокна и нити Арселон находят воплощение в изделиях на их основе и с успехом эксплуатируются в различных отраслях промышленности: защитные накладки для спецодежды (костюм алюминщика, металлурга, сварщика, лесника); средства индивидуальной защиты рук от высоких температур и брызг металла; рукавные фильтры для горячих газов (250°C и выше, работа в критических условиях); изготовление термостойкой пряжи и ткани на ее основе для защитной одежды пожарных, спасателей, сварщика, металлурга; в качестве армирующей добавки в резинотехнические изделия (шины, шланги), во фрикционные диски, а также в подшипники скольжения и различные уплотнительные элементы.

На ближайшую перспективу в направлении развития производства термостойких материалов предприятие видит перед собой задачи в освоении промышленного выпуска окрашенной в массу продукции, в разработке композиционного материала на основе полиоксидазольного волокна Арселон для протектора шин, предназначенного для увеличения их сопротивления проколу и порезам, в проведении научно-исследовательской работы по увеличению гидролитической и кислотоустойчивости Арселоновых материалов, а также внедрению совместной

с ИХНМ АН Беларуси разработки и освоение производства светостабилизатора для Арселоновой продукции.

Углеродные волокнистые материалы. История выпуска углеродных волокнистых материалов на основе гидратцеллюлозы в ОАО «СветлогорскХимволокно» насчитывает более 35 лет постоянной работы над совершенствованием технологического процесса, разработкой новых ассортиментов для расширения областей применения.

В настоящее время предприятие предлагает широкий ассортимент углеродных волокнистых материалов (более 50 наименований и марок) для различных областей применения и сотрудничает с рядом организаций по созданию новых разработок. Углеродные материалы производства ОАО «СветлогорскХимволокно» – это карбонизованные и графитированные углеродные текстильные материалы в виде тканей, лент саржевого, полотняного, сатинового переплетения, в виде трикотажного полотна, нетканого иглопробивного материала, филаментной нити, волокна в форме жгута или резанного в виде штапелек длиной $1,0 \div 20,0$ мм.

Выпускаемые на предприятии углеродные материалы из гидратцеллюлозных волокон не обладают теми прочностными характеристиками и высоким модулем упругости, которые характерны для УВМ из ПАН волокон. Поэтому они не рассматриваются как хорошие наполнители для конструкционных углепластиков.

Семь основных свойств вискозного углеродного волокна, которые определяют сферы его применения:

1. Термостойкость и низкая теплопроводность.
2. Стабильность механических свойств в диапазоне от низких до высоких температур.
3. Высокая сорбционная активность.
4. Электропроводность.
5. Биологическая совместимость.
6. Высокое химическое сопротивление.
7. Радиоэкранирующие свойства.

Применение углеволокнистых материалов. Термические свойства вискозного углеродного волокна, его электрические и сорбционные характеристики позволяют инженерам и конструкторам использовать материал для решения самых сложных практических задач и на основе различных товарных форм создавать изделия и продукты для использования в различных областях промышленности: углерод-углеродные композиты; экранирующий текстиль; высокотемпературная изоляция; электроды для электрохимических процессов; угленаполненные реактопласты (фенольные, эпоксидные); инфра-красные кварцевые

карбоновые нагреватели; нагревательные провода; нагреватели автомобильных сидений; фильтрация расплавленных металлов; защита от электромагнитных излучений.

Применение активированных тканей и войлока: фильтрация жидкостей и газов; ионисторы (суперконденсаторы); очистка питьевой воды и алкогольных напитков; поглотители запахов; очистка гальванических растворов; респираторы, костюмы химзащиты; повязки для ран, энтеросорбенты.

Обладея накопленным за многие годы теоретическим и практическим потенциалом, предприятие имеет возможность создания новых типов и марок активированных материалов с требуемыми характеристиками.

Активированные углеродные ткани и ленты «Бусофит», «Бусофит-Л» на основе вискозы, которые применяются в качестве электродов. Высокая сорбционная емкость и низкое электрическое сопротивление (высокая проводимость) – главные свойства наших углеродных лент.

ОАО «СветлогорскХимволокно» более 12 лет является участником рынка суперконденсаторов. Разработаны ленты со специальными свойствами для высокопроизводительных ионисторов как Стартерного типа (С), так и Тягового типа (Т).

Использование тканей и лент «Бусофит» и «Бусофит-Л» как электродов обеспечивает: мощность – больше, зарядку – быстрее, нет необходимости в обслуживании, безопасность эксплуатации, срок службы – дольше, диапазон рабочих температур – шире, крайне низкий уровень саморазрядки.

Полиэфирные текстильные нити с функциональными свойствами. В современном мире нас окружают различные технологические новинки: смартфоны, «умная бытовая техника», «умные вещи», «умный домашний текстиль». ОАО «СветлогорскХимволокно» также развивает это направление в части разработки новых полиэфирных текстильных «умных нитей» и трикотажных полотен из них.

Текстильные материалы из нитей нового поколения кроме прекрасных тактильных качеств, могут обладать свойствами быстро впитывать и отводить влагу от поверхности тела, предохранять его от перегревания или переохлаждения, обладать антибактериальными и другими свойствами. Совмещение различных функциональных свойств позволяет получить многофункциональные нити. Функциональные нити, производимые на ОАО «СветлогорскХимволокно», выпускаются под торговым знаком Sohim Smart Yarns.

Микрофиламентные нити SOFT. Освоен выпуск микрофиламентных нитей в диапазоне линейных плотностей от 5,5 текс до 70 текс

и филаментностью от 72 до 1152 филаментов. В сравнении с натуральными волокнами тонкие и сверхтонкие синтетические нити меньше пиллингуются, легко стираются, не подвержены гниению и гипоаллергенны. Кроме того, повышаются гигиенические и функциональные свойства готовых изделий: увеличивается их воздухопроницаемость, улучшается влагопоглощение.

Нити могут использоваться в производстве флисовых полотен, тканей и трикотажа для повседневной и спортивной одежды, основы искусственных кож, чулочно-носочных и медицинских изделий, обивочных полотен, фильтров, протирочных материалов.

Нити с функцией управления влагой (быстроотводящие влагу) Quick Dry. Трикотажные полотна из полиэфирных быстроотводящих влагу нитей обладают в 2,5 раза большим водопоглощением, в сравнении с полотнами из полиэфирных нитей с круглым профилем сечения, а также высокими показателями воздухопроницаемости и капиллярности.

ОАО «СветлогорскХимволокно» производит текстурированные и пневмотекстурированные нити с эффектом управления влагой различных линейных плотностей, как суровых так и окрашенных. Области применения – спортивная и повседневная одежда, нижнее белье, носки, перчатки, полотенца, постельное и столовое белье, одежда для активного отдыха, а также бинты медицинские.

Функциональные нити с добавкой Cool Black (CB) –«прохладный черный». Материал, изготовленный из нитей Cool Black может отражать инфракрасное излучение от тела человека, в зимних условиях материал будет возвращать телу человека радиационную составляющую теплопотерь: лучи с длиной волны в диапазоне от 650 nm до 2500 nm, т.е. имеет место эффект согревания. Нити Cool Black могут набираться как текстурированные (8,4 текс 33,4 текс и выше), так и пневмотекстурированные (линейной плотностью от 20 текс).

Нити Thermo с полым сечением. Полые волокна обладают более низкой теплопроводностью, так как их внутренняя полость заполнена воздухом и имеют меньший удельный вес по сравнению со стандартными нитями на 25–30 %, обеспечивают быстрое высыхание материала; высокие прочностные показатели в сравнении с натуральными волокнами. На предприятии освоен выпуск текстурированных нитей 16,7 f96 и пневмотекстурированных нитей 20 текс f96, как суровых, так и окрашенных поверхностным способом. Такие нити широко применяются для изготовления термобелья, одежды для спорта и отдыха, легких быстросохнувших согревающих носков, а также облегченных полотен для автомобильной промышленности.

Многофункциональные пневмотекстурированные нити (АТУ). С объединением в одной нити волокон со свойствами эффективного управления влагой и термозащитой специалисты предприятия, создали мягкие, «хлопкоподобные» много-функциональные пневмотекстурированные нити 20 текс f 120. Но наши технологи пошли дальше и смогли ввести в структуру одной из составляющих функциональную добавку Cool Black, позволяющую нити отражать инфракрасные лучи. Данный вид нити обеспечивает двойной согревающий эффект при изготовлении согревающего белья, термоносков и подкладочных тканей.

Нити с антибактериальными свойствами (АВ). Антибактериальная добавка вводится нами непосредственно в расплав полимера, что обеспечивает изделию сохранение антибактериального эффекта длительное время. Механизм действия основан на медленном высвобождении ионов серебра, которые препятствуют росту бактерий и микроорганизмов.

С антибактериальной добавкой могут нарабатываться и быстроотводящие влагу нити Quick Dry. Объединение этих двух свойств в готовом изделии позволяет человеку чувствовать себя сухим и свежим даже после самых тяжелых физических нагрузок и минимизируют неприятный запах пота. Нити рекомендуются для медицинских изделий, спортивного и бельевого трикотажа, чулочно-носочных изделий, постельного белья.

УДК 661.56

Сиротин А.В.
ОАО «Гродно Азот»

РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЕКТА ПО СТРОИТЕЛЬСТВУ НОВОГО АГРЕГАТА ПО ПРОИЗВОДСТВУ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ МОЩНОСТЬЮ 1200 ТОНН В СУТКИ В ОАО «ГРОДНО АЗОТ»

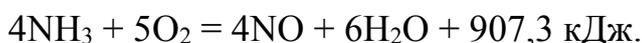
Сфера применения азотной кислоты в настоящее время огромна. Она охватывает многие отрасли промышленности, такие как:

- химическую (изготовление взрывчатых веществ, органических красителей, пластмасс, натрия, калия, пластмасс, некоторых видов кислот, искусственного волокна);
- сельскохозяйственную (производство азотных минеральных удобрений);
- металлургическую (растворение и травление металлов);
- фармакологическую (входит в состав препаратов по удалению кожных образований);

- ювелирное производство (определение чистоты драгоценных металлов и сплавов);
- военную (входит в состав взрывчатых веществ как нитрующий реагент);
- ракетно-космическую (одна из составляющих ракетного топлива);
- медицину (для прижигания бородавок и других кожных образований).

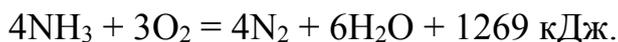
Промышленное производство азотной кислоты в мире в настоящий момент базируется на окислении газообразного аммиака кислородом воздуха на катализаторных сетках из сплава платины с родием и другими платиноидными металлами. В зависимости от примененного давления температура процесса окисления варьируется от 800 °С до 910 °С.

Процесс окисления аммиака происходит по основной реакции:



В зависимости от давления по основной реакции превращается в NO от 91 % до 97 % аммиака.

В процессе окисления аммиака могут проходить побочные реакции:



Далее в процессе получения азотной кислоты участвует NO.

Нитрозный газ охлаждается с 800 °С – 910 °С до 200 °С – 300 °С в котле-утилизаторе с выработкой водяного пара с давлением 1,667–3,923 МПа (абс.) и перегревом до 250 °С – 440 °С.

До стадии абсорбции оксидов азота водой с образованием азотной кислоты нитрозный газ охлаждается до 40 – 50 °С в котлах-утилизаторах, холодильниках-конденсаторах и подогревателях выхлопного газа. В ходе охлаждения NO окисляется кислородом, содержащимся в нитрозном газе и добавочном воздухе, до NO₂ по реакции:



Процесс кислотообразования идет в холодильниках-конденсаторах и абсорбционной колонне по реакции взаимодействия с водой:



Выделяющийся оксид азота (NO) окисляется кислородом нитрозного газа до диоксида NO₂ параллельно с образованием HNO₃, ступенчато, многократно повторяясь.

Выхлопной газ после абсорбционной колонны содержит до 0,05–0,15 об. % NO + NO₂ в зависимости от типа агрегатов и подвергается каталитической очистке от NO + NO₂ до содержания не более 0,005 об. %.

Особенность производства азотной кислоты в промышленном масштабе заключается в том, что оно со времени изобретения способа получения оксидов азота методом окисления аммиака кислородом воздуха на платиновом катализаторе и их поглощения водой более ста лет назад базируется на этом общем единственном способе. Все многочисленные попытки получить оксиды азота прямой фиксацией атмосферного азота в промышленном масштабе завершились неудачей.

В то же время действующие в мире производства азотной кислоты отличаются многообразием технических решений по технологическим схемам, конструкции оборудования, способов достижения глубины переработки оксидов азота (NO_x) в азотную кислоту и минимизации содержания их в выхлопном газе, выбрасываемом в атмосферу.

Технически прогресс в отрасли производства азотной кислоты зависел не только от научных достижений, но и от технических, экономических возможностей металлургической промышленности, химического и энергетического машиностроения, изготавливающего компрессорное оборудование для сжатия атмосферного воздуха и нитрозного газа.

В способе получения азотной кислоты заложено противоречие между оптимальным давлением на стадии окисления аммиака (при более низком выше степень окисления NH_3 в NO на платиновом катализаторе) и на стадиях окисления NO в NO_2 и их абсорбции водой (чем выше давление, тем на порядки меньше объемы аппаратуры и, соответственно, капиталовложения). Развитие процессов в металлургии в части поставки коррозионностойких в азотной кислоте сталей и сплавов, химического машиностроения в части изготовления сложного крупногабаритного оборудования из этих металлов, энергетического машиностроения в части поставки качественных турбокомпрессоров и газовых турбин, а также малогабаритных котлов-утилизаторов для выработки водяного пара с высокими энергетическими параметрами обусловило постепенную смену производства азотной кислоты под атмосферным давлением с большим количеством крупногабаритных башен до крупнотоннажных производств в одну технологическую линию с одной абсорбционной колонной с мощностью, много большей, чем у предыдущих технологий.

Описание действующих агрегатов по производству азотной кислоты (агрегат 1/3,5). Производство химических продуктов в ОАО «Гродно Азот» фактически началось с цеха азотной кислоты и аммиачной селитры.

Производство слабой азотной кислоты, эксплуатировавшееся в ОАО «Гродно Азот» до строительства нового агрегата, было введено в эксплуатацию в декабре 1963 года. Генеральным проектировщиком технологической части и разработчиком технологического процесса является Государственный научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза (г. Москва).

Проектная мощность производства слабой азотной кислоты – 234 тысячи тонн моногидрата азотной кислоты в год, достигнутая мощность составляет 245 500 тонн моногидрата азотной кислоты в год.

Производство слабой азотной кислоты осуществляется на пяти технологических линиях. Метод производства основан на двухступенчатой каталитической конверсии аммиака под атмосферным давлением с последующим окислением оксида азота в диоксид кислородом и абсорбцией диоксида азота водой под давлением 0,35 МПа. В качестве катализатора на первой ступени конверсии аммиака используются платиноидные сплавы, на второй ступени – неплатиновый катализатор.

Принципиальная технологическая схема производства приведена на рис. 1.

Выход окиси азота от количества окисляемого аммиака составляет не ниже 97 %.

Нитрозный газ охлаждается в котле-утилизаторе с выработкой водяного пара.

Процесс кислотообразования идет в холодильниках-конденсаторах и абсорбционной колонне. Выделяющийся оксид азота NO окисляется кислородом до диоксида NO₂ параллельно с образованием HNO₃, ступенчато, многократно повторяясь.

На нижней тарелке абсорбционной колонны кислота достигает концентрации не ниже 46 %. Полученная в колонне азотная кислота поступает на отдувку воздухом растворенных в ней окислов азота. Содержание растворенных окислов азота после продувки — не выше 0,15 %. Отбеленная кислота самотеком выдается в хранилища производственной азотной кислоты.

Выхлопной газ после абсорбционной колонны содержит до 0,15 об. % NO + NO₂ и подвергается процессу каталитической очистки от остатка NO + NO₂ до содержания 0,005 об. %. При этом в ходе работы производства достигнуты следующие технологические показатели:

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Значение показателя для агрегата 1/3,5
1	Удельный расход аммиака на производство 1 т азотной кислоты в пересчете на моногидрат	т	0,296
2	Удельное потребление электроэнергии на производство 1 т азотной кислоты в пересчете на моногидрат	тыс. кВт·ч	0,246
3	Выдача пара в сеть предприятия при производстве 1 т азотной кислоты в пересчете на моногидрат	Гкал	0,73
4	Удельные потери платинового катализатора на производство 1 т азотной кислоты в пересчете на моногидрат	г	0,03

Описание нового агрегата по производству азотной кислоты (агрегат 4/11). Учитывая то, что действующее производство азотной кислоты являлось более энергоемким в сравнении с современными агрегатами, технологическая схема и оборудование не могли обеспечить высокую степень энергосбережения для выполнения задач обеспечения продовольственной безопасности Республики Беларусь и удовлетворения растущих потребностей предприятий сельского хозяйства в азотных удобрениях, снижения выбросов в атмосферу ОАО «Гродно Азот» начало проект по строительству нового технологического агрегата по производству азотной кислоты мощностью 1200 тонн в сутки.

От реализации проекта ожидалось следующие результаты:

- увеличение объемов производства азотной кислоты на 150 тыс. тонн в год;
- замена устаревшего энергоемкого оборудования производств азотной кислоты;
- снижение потребления топливно-энергетических ресурсов и исходного сырья (аммиака) на производство продукции;
- снижение материалоемкости и затрат на техническое обслуживание и ремонты;
- уменьшение выбросов вредных веществ в окружающую среду на единицу продукции в результате применения современных технологий и оборудования;
- увеличение производительности труда;
- улучшение условий труда промышленно-производственного персонала;
- получение дополнительной прибыли;
- повышение конкурентоспособности продукции на отечественном и мировом рынке.

В рамках проведения ОАО «Гродно Азот» открытых подрядных торгов на разработку проектно-сметной документации (архитектурный и строительный проекты) и комплектную поставку оборудования по инвестиционному проекту из трех компаний-претендентов «CNCEC» (Китай), «ThyssenKrupp Uhde GmbH» (Германия) и АО «Хемопроект» (Чехия) победителем торгов признана компания «ThyssenKrupp Uhde GmbH».

В 2014 году компания изменил название на ThyssenKrupp Industrial Solutions AG.

Немецкая компания ThyssenKrupp Industrial Solutions AG имеет хорошую деловую репутацию, производственно-технический потенциал и значительный опыт в проектировании, поставках оборудования и строительстве установок по производству азотной кислоты и минеральных удобрений.

Данная инжиниринговая компания является дочерним подразделением транснациональной корпорации «ThyssenKrupp AG», которая, в свою

очередь, является одним из самых крупных индустриальных концернов в мире, занимающим лидирующие позиции в области производства и продажи материалов и технологий, крупнейшим в мире производителем высоколегированной стали, а также металлообрабатывающих станков.

Компания ThyssenKrupp Industrial Solutions AG, штаб-квартира которой находится в городе Дортмунде, относится к мировым лидерам в строительстве промышленных предприятий, на счету компании более 2000 спроектированных и построенных заводов. Собственные дочерние предприятия фирмы есть в Австралии, Индии, Италии, Испании, Мексике, России, Швейцарии и Южной Африке.

Всего за свою многолетнюю историю компания ThyssenKrupp Industrial Solutions AG спроектировала, построила и пустила в эксплуатацию более 200 установок по производству азотной кислоты различной мощности и концентрации, и более 360 установок по производству минеральных удобрений.

Технология производства азотной кислоты. В производстве минеральных удобрений используется слабая азотная кислота с концентрацией в пределах от 50 до 70 %. Рабочий диапазон установок составляет 70 до 110 % от ее номинальной мощности.

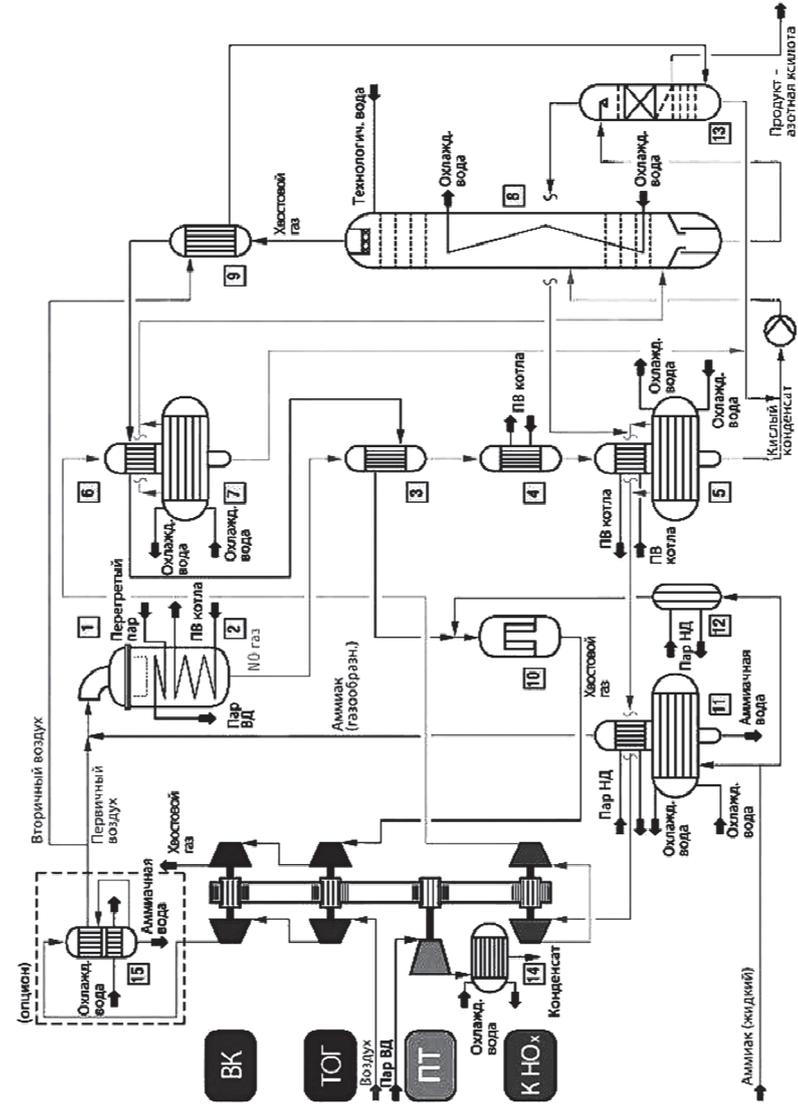
Технологические установки по производству 60 %-ной азотной кислоты проектируются двух типов: в виде установок, работающих под единым давлением и установок, работающих под двумя уровнями давления. Для производств мощностью до 1000 тонн в сутки более предпочтительным является процесс с единым давлением из-за экономических и эксплуатационных условий; для установок с более высокой мощностью (например, 1200 тонн в сутки) – процесс с двойным давлением с целью снижения капитальных затрат.

Технология с двумя ступенями давления была разработана в соответствии с самыми высокими требованиями по защите окружающей среды. Данная технология экономично объединяет преимущества низкого давления на стадии окисления и высокого давления на стадии абсорбции.

В данном процессе технологический воздух сжимается до конечного давления 0,4-0,6 МПа. Газы окисления (нитрозные) охлаждаются в ряде последовательных теплообменников с получением пара и подогревом хвостового газа, который затем сжимается до 1,0–1,2 МПа.

Конечное давление выбирается из расчета обеспечения оптимальной работы стадии абсорбции для того, чтобы достичь требуемого содержания оксидов азота в хвостовом газе и обеспечить компрессор с приводом от паровой турбины достаточным количеством пара из охладителя технологического газа. При этом необходимо всегда иметь небольшой избыток пара для обеспечения стабильных условий работы установки.

Технологическая схема установки азотропной азотной кислоты



- 1 Реактор
 - 2 Холодильник технологического газа
 - 3 Нагреватель хвостового газа 3
 - 4 Экономайзер
 - 5 Холодильник-конденсатор 1 и подогреватель питательной воды
 - 6 Нагреватель хвостового газа 2
 - 7 Холодильник-конденсатор 2
 - 8 Абсорбционная колонна
 - 9 Нагреватель хвостового газа 1
 - 10 Реактор хвостового газа
 - 11 Испаритель и перегреватель аммиака
 - 12 Испаритель аммиака
 - 13 Колонна отделения полутных газов
 - 14 Конденсатор турбинного пара
 - 15 Воздушный конденсатор (опцион)
- ТХГ = турбина хвостового газа
 ПТ = паровая турбина
 ВК = воздушный компрессор
 КNOx = компрессор NOx

Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема установки азотропной азотной кислоты

Выход по азоту установок такого типа составляет более 96 % с содержанием NO_x в неочищенном хвостовом газе 150-200 ppm (об.). При необходимости, можно получить концентрацию NO_x не более 50 ppm с помощью селективного каталитического восстановления в присутствии катализатора из неблагородного металла и аммиака в качестве восстановительного агента.

Благодаря низкой тепловой нагрузке контактного аппарата окисления аммиака, платинородиевые сетки катализатора могут использоваться более 6 или 8 месяцев до их частичной или полной замены.

Кроме того, при необходимости, в такой установке могут быть переработаны потоки слабой азотной кислоты (разной концентрации), являющихся жидкими отходами других производств, что актуально для ОАО «Гродно Азот» в связи с наличием определенных объемов азотнокислого конденсата с массовой концентрацией 16–26 % по азотной кислоте, поступающего из цеха ГАС производства капролактама.

Принципиальная технологическая схема приведена на рисунке 2.

Реализованная технологическая схема отличается низким энергопотреблением за утилизации энергии потока хвостовых газов в турбодетандере. Конструктивно воздушный компрессор, компрессор нитрозных газов турбодетандер отходящих газов и приводная паровая турбина оформлены в виде единого агрегата (рис. 3).

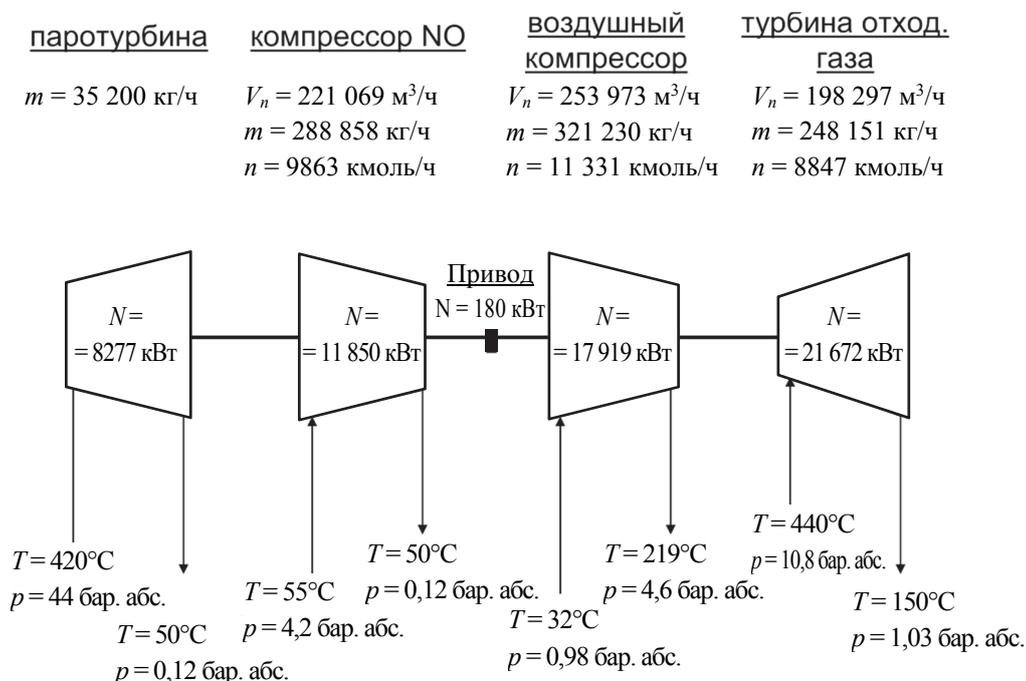


Рисунок 3 – Принципиальная схема компрессорного агрегата

Новый агрегат по производству азотной кислоты введен в эксплуатацию в мае 2019 года.

После вывода производства на проектную мощность достигнуты следующие технологические показатели:

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Значение показателя для агрегата 1/3,5	Значение показателя для агрегата 4/11
1	Удельный расход аммиака на производство 1 т азотной кислоты в пересчете на моногидрат	т	0,296	0,283
2	Удельное потребление электроэнергии на производство 1 т азотной кислоты в пересчете на моногидрат	тыс. кВт·ч	0,246	0,0126
3	Выдача пара в сеть предприятия при производстве 1 т азотной кислоты в пересчете на моногидрат	Гкал	0,73	0,9
4	Удельные потери платинового катализатора на производство 1 т азотной кислоты в пересчете на моногидрат	г	0,03	0,13

Сравнительный анализ структуры производственной себестоимости выработки 1 тонны азотной кислоты в пересчете на моногидрат на старом и новом агрегате приведен на рис. 4.

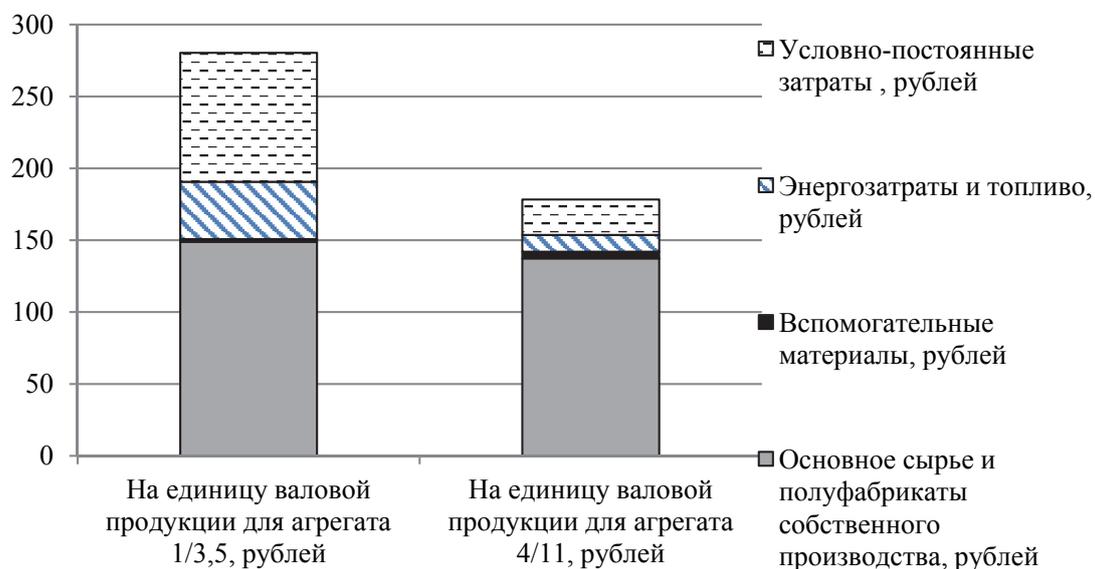


Рисунок 4 – Сравнительный анализ структуры производственной себестоимости выработки 1 тонны азотной кислоты в пересчете на моногидрат на старом и новом агрегате

Таким образом, в результате реализации проекта по строительству нового агрегата по производству азотной кислоты в ОАО «Гродно Азот» были достигнуты все поставленные цели:

- увеличены объемы производства азотной кислоты;
- снижено потребление топливно-энергетических ресурсов и исходного сырья (аммиака) на производство продукции;
- снижены материалоемкость и затраты на техническое обслуживание и ремонты;
- увеличена производительность труда;
- улучшены условия труда промышленно-производственного персонала;
- получена дополнительная прибыль за счет снижения затрат на производство продукции.

УДК 620.9

Торосян Г.О.

(Национальный политехнический университет Армении)

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ ОТХОДОВ

Бурый уголь является дешевым невостребованным энергетическим ресурсом, который практически не используется для выработки электроэнергии. Низкая калорийность бурого угля, от 2000–4000 ккал/кг, делает традиционные методы его использования для получения электроэнергии на электростанциях малоэффективными и экологически “грязными”, их можно считать также углеродным отходом].

Основными загрязнителями окружающей среды являются полимерные отходы, например, автомобильные шины.

В настоящем представлении сообщается о возможности использования углеродных и углеводородных отходов для получения углеводородов.

Несмотря на огромное количество работ по получению жидкого топлива из бурого угля, актуальной остается задача использования эффективных каталитических систем, обеспечивающих высокий выход продукта в сочетании с экологичностью процесса и упрощенной технологией. Аналогичное явление имеет место при осуществлении пиролиза твердых полимерных отходов.

В настоящем сообщении приводятся результаты по осуществлению каталитического пиролиза бурого угля (из Магавузского месторождения) на клиноптилолите (из Ноемберянского месторождения) при температуре 400...600°C при атмосферном давлении. В результате экспериментов получены фракции, выкипающие при температурах 350...420°C. Полученный перегон является сложной смесью углеводородов.

Изучен также процесс пиролиза бурого угля с сельскохозяйственными отходами, а также отходом пиролиза автошин по ранее предложенной нами лабораторной схеме дает успешные результаты.

В результате анализов в полученных жидких смесях были обнаружены следующие компоненты: бензол, толуол, ксилол.

Полученные смеси, после дальнейшей переработки, могут быть использованы в качестве чистого жидкого топлива, а также для получения реактивов ароматических соединений.

Секция I
ПЕРСПЕКТИВЫ, СТРАТЕГИЯ РАЗВИТИЯ
И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКИХ
И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.
ИНВЕСТИЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ

UDC 665.6

Al-Razoqi A.A., Grushova E. I.,
Ashraf S. Shareef., Usheva O.V.
(Belarusian State Technological University,
Imam Ja'afar Al - Sadiq University)

INTENSIFICATION OF PETROLEUM OILS PRODUCTION
TECHNOLOGICAL PROCESSES

The growing needs of various sectors of the economy in fuels, organic solvents, lubricant oils, bitumen binders, etc. make it necessary to intensify the processing of crude oil as the main source of raw materials for petrochemical synthesis. An important direction in solving this problem is the development of technological methods that ensure fuller use of the potential of crude oil and improvement of petroleum products quality.

Traditionally, the above-stated tasks were carried out through the improvement of technological schemes of main and auxiliary equipment, etc. However, this method requires considerable material and time costs and may be constrained by a lack of new engineering developments.

In this regard, a very promising technological technique is the use of modifying additives to regulate phase transitions in the processes of crude oil processing in order to intensify them.

Production of base petroleum oils is a multi-stage process [1], the efficiency of which is influenced by a lot of factors, including the completeness of the extraction of oil fractions in atmospheric-vacuum distillation of oil, the selectivity of the removal of low-index components (resinous-asphaltene substances, sulfur- and oxygen-containing compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons with short side chains) from oil distillates, as well as the clarity of the separation of the latter into the base oil and concentrate of solid hydrocarbons – gatch.

This is confirmed by the results of studies presented in the paper [2]. Experimental data show that the increasing the productivity of solvent

extraction units and dewaxing plants with simultaneous improvement of the quality of produced oils significantly depends on the efficiency of the atmospheric-vacuum distillation, namely, on the yield and quality of oil distillates. A wide fractional composition of distillates makes it difficult to select the right conditions for selective phenol purification and dewaxing, reduces the yield of the target products.

Our earlier studies of the atmospheric-vacuum distillation of oil have showed that distillation in the presence of modifying additives (tetrahydrofurfuryl alcohol, tetramethylene sulfone, etc.) can increase the selection of distillate fractions, including the selection of oil distillates during vacuum distillation of fuel oil [3, 4].

In this paper, the influence of modifying additive on the processes of selective purification and dewaxing in the production of base oils has been studied. Cyclohexanol, an intermediate product obtained by oxidation of cyclohexane synthesis in ϵ -caprolactam, has been used as a modifying additive to solvents of selective purification and dewaxing processes.

At the first stage of the research it has been found that cyclohexanol as an additive to the base solvents of selective purification of oils and extractive crystallization can improve the performance of these processes: the yield of raffinate increases, its viscosity index, oil loss decreases at the dewaxing stage [5].

This paper presents the findings of influence cyclohexanol on the performance of clean separation of oil distillate carried out by “inverse” scheme, i.e., first distillate is subjected to dewaxing, and then dewaxed oil is purified from misconducting components with liquid extraction.

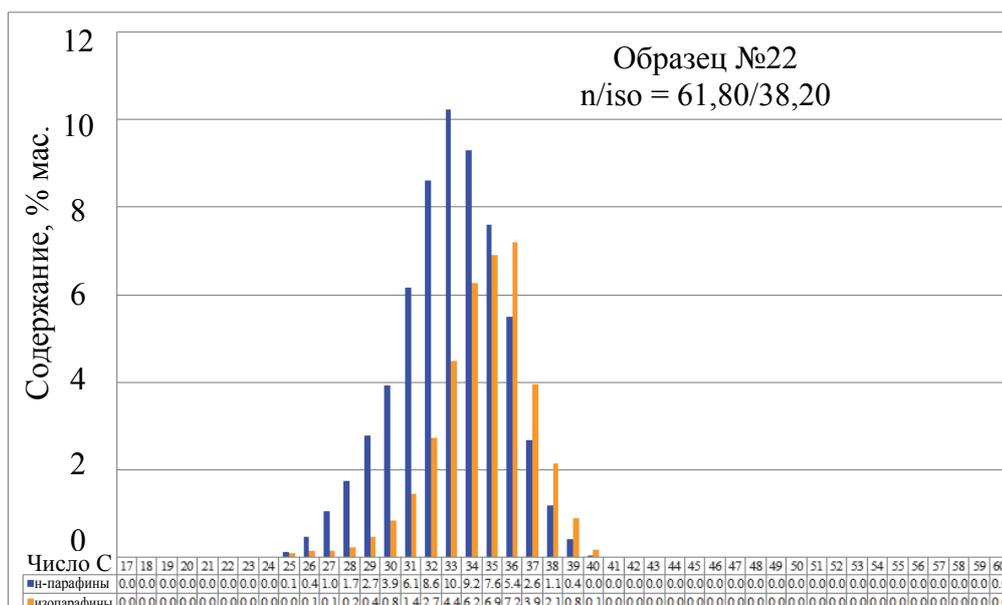
Table 1 shows the data characterizing the vacuum distillate dewaxing.

Table 1 – The results of dewaxing a vacuum distillate VD-3 ($n_D^{50} = 1,5019$) (ratio solvent : raw material is 3 : 1 (volume part))

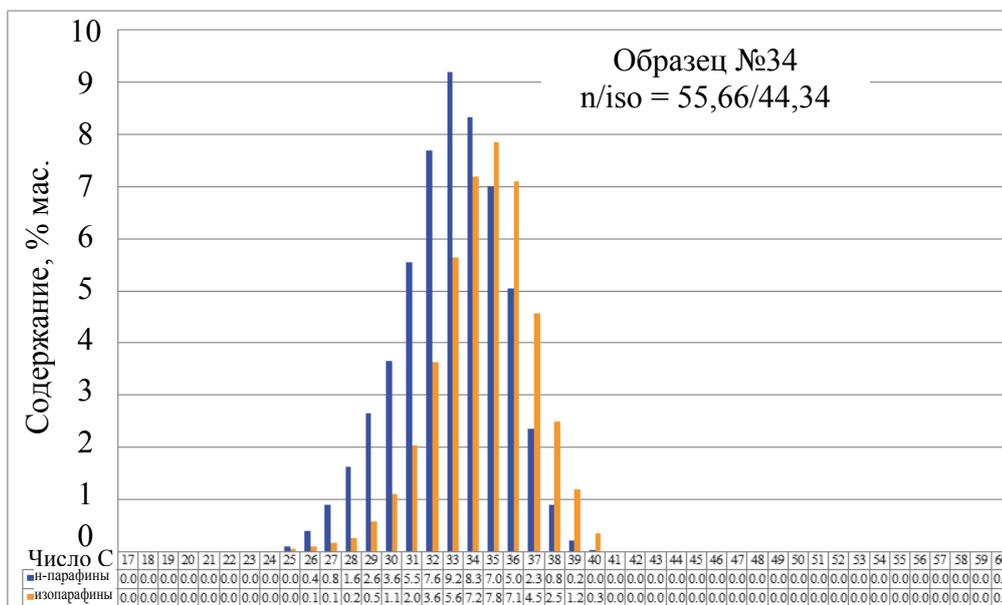
Experiment number	Solvent	Gatch			
		output, mass. %	t_{m}	n_D^{50}	$\frac{\text{n-paraffins}}{\text{i-paraffins}}$
1	Acetone – toluene (60 : 40)(mass. p.)	6,9	57	1,4639	1,62
2	Acetone – toluene + 1,5 mass. % cyclohexanol	6,25	63	1,4344	1,26

The figure shows the distribution of paraffin hydrocarbons of normal and isostructure in the obtained samples of gatches.

As it can be seen from the above data, the introduction of cyclohexanol in the composition of the dewaxing solvent leads to a decrease in the output of paraffin concentrate, but its melting point increases from 57 °C to 63 °C.



A



B

A – gatch obtained by experience 1; B – gatch obtained by experience 2

Figure – Distribution of paraffin hydrocarbons of normal and isostructure in gatch

This is due to the higher content of paraffin hydrocarbons in the gatch, since the refractive index of the gatch of experiment 2 is less than for the gatch of experiment 1.

Table 2 presents the results of selective purification of the samples of dewaxed oils.

Table 2 – Results of selective purification of dewaxed oil with N-methylpyrrolidone (ratio solvent : raw material is 2: 1 mass. p., temperature 50 °C)

Indicator	Dewaxed oil	
	experiment 1	experiment 2
Raffinate output, mass. %	62,2	61,1
Refractive index of the raffinate, n_D^{50} :	1,4860	1,4845
Spectral coefficients:		
$C_{A1} = \frac{D1600}{D720}$	1,24	1,64
$C_{A2} = \frac{D810}{D1600}$	1,30	0,85
$C_{II} = \frac{D720}{D1460}$	0,88	1,36
$C_P = \frac{D1380}{D1460}$	1,08	1,10

According to the table 2, the raffinate isolated from dewaxed oil in experience 2, in the degree of purification from undesirable components exceeds the raffinate obtained with selective clearing of dewaxed oil in experience 1.

Due to the higher degree of paraffinicity (C_{II}), degree of branching (C_P) and a smaller conditional ratio of polycyclic aromatic compounds to the total content of aromatic structures, the refractive index (n_D^{50}) of the base oil of experiment 2 is lower than experiment 1.

Thus, implementing the “reverse” scheme of separation and purification of the oil fraction, the introduction to solvent extractive crystallization (acetone – toluene) of modifying additive (cyclohexanol) allows to intensify the process of obtaining the base oil during the processing of the vacuum distillate.

References

1. Technology and Equipment of Oil and Gas Refining Processes / S. P. Ahmetov [et al.]. – SPb.: Nedra, 2006. – 868 p.
2. Usmanov, R. M. Influence of Raw Material Preparation on the Process of Selective Purification of Oil / R. M. Usmanov, R. T. Yakushev // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1986. – No.2. – P. 40–41.
3. Grushova, E. I. Effects of Polar Organic Substances on the Dis-tillates Yield in Atmospheric and Vacuum Distillation of Crude Oil / E. I. Grushova, Ashraf S. Sharif // Petroleum Chemistry. – 2014. – Vol. 54, No.3. – P. 225–228.
4. Sharif, A. S. Sh. Intensification of Crude Oil Straight Distillation by Using Activating Additives: Abstract of Dissert. ... Cand. of Tech. Sciences: 05.17.04 / A. S. Sh. Sharif; Belarus. State Technol. Univ. – Minsk, 2016. – 19 p.
5. Grushova, E. I. The Effect of Cyclohexanol in Extraction Processes in the Production of Mineral Oils / E. I. Grushova, Al-Razoqi A. A., Alrashedi A. R. // International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering. – Vol. 3, Issue 4, 2017. – P. 78–80.

**НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ВЫДЕЛЕНИЯ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ
ИЗ КАТАЛИЗАТОВ РИФОРМИНГА И ПИРОКОНДЕНСАТОВ**

В Санкт-Петербургском государственном технологическом институте в течение более 50 лет проводятся исследования, направленные на повышение эффективности выделения бензола, толуола, ксилолов из катализаторов риформинга и пироконденсатов методами экстракции, экстрактивной и азеотропной ректификации, а также с использованием комбинированных процессов [1].

В результате предложен ряд направлений повышения эффективности выделения бензола и его гомологов с применением селективных растворителей:

1. Использование индивидуальных растворителей, превосходящих по сочетанию групповой селективности и растворяющей способности наиболее эффективные экстрагенты и растворители для экстрактивной ректификации, применяющиеся в промышленности, – сульфолан, N-метилпирролидон, N-формилморфолин.

В СПбГТИ(ТУ) с помощью метода газожидкостной хроматографии определены предельные коэффициенты активности углеводородов различных классов в более чем 500 полярных растворителях и рассчитана их селективность по отношению к ароматическим и непредельным углеводородам [2]. Установлена возможность оценки селективности растворителей с использованием корреляционных уравнений, аналогичных уравнениям Гаммета-Тафта, применяющимся для прогнозирования реакционной способности органических соединений. Позднее, когда стали более совершенными квантово-химические методы расчета распределения зарядов атомов в молекулах, нами была установлена более универсальная корреляция групповой селективности растворителей различных классов на примере модельной разделяемой системы гексан-бензол с критерием силового поля молекул растворителей – суммой всех положительных зарядов атомов, отнесенной к молярному объему ($\sum q_i^+/V_s$). Чем выше значение этого критерия, тем более стабильны π -комплексы аренов (или непредельных углеводородов) с полярным растворителем и тем больше его селективность.

С учетом установленных корреляций были предложены высокоэффективные экстрагенты аренов – N-метилморфолин-3, N-ацетил-оксазолидин, N-метилоксазолидин-2, тиетан-1-оксид, тиофан-1-оксид, 2-метилтиетан-1,1-диоксид, а также растворители с высокой растворяющей способностью для процессов экстрактивной ректификации – тетрагидрофурфурилоксипропионитрил, пентафторбензонитрил, пентафторнитробензол и другие. Пентафторнитробензол образует даже с бензолом настолько стабильный π -комплекс ярко-красного цвета, что он существует в твердом состоянии при комнатной температуре. К сожалению, отсутствует промышленное производство предложенных селективных растворителей, хотя некоторые из них, например, N-метилморфолин-3 и N-ацетил-оксазолидин могут быть получены сравнительно несложно из доступного сырья.

2. Использование смесей селективных близкикипящих растворителей, образующих азеотропы с минимальной температурой кипения и с эндотермическим эффектом смешения, т.е. слабоассоциированных смесей. Ранее для повышения растворяющей способности ди- и триэтиленгликолей предлагалось использовать их смеси с N-метилпирролидоном, диметилформамидом, N,N-диметилацетамидом. Однако, все эти добавляемые растворители образуют стабильные водородные связи с гликолями, т.е. получаются ассоциированные смеси экстрагентов, что приводит к неаддитивному изменению их растворяющей способности, в меньшей степени, чем по расчету, а также к снижению селективности.

Нами предложена в качестве экстрагента аренов смесь триэтиленгликоля с сульфоланом, проявляющая как повышенную селективность, так и растворяющую способность к аренам по сравнению с триэтиленгликолем. Смешение этих растворителей сопровождается эндотермическим эффектом, что свидетельствует об отсутствии сильной ассоциации их молекул. Кроме того, вследствие близких температур кипения растворителей образуется азеотропная смесь с минимальной температурой кипения, что облегчает регенерацию смешанного экстрагента. Смесь ТЭГ- сульфолан применяется с 2000 г. на установке ЛГ-35-8/300Б ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез». Соотношение смешанного экстрагента к риформату фракции 62-105°C удалось снизить с 8 : 1 для ТЭГ до 5 : 1 мас. при содержании сульфолана 30% мас.

Снижение расхода циркулирующего экстрагента позволило решить экологическую проблему снижения содержания бензола в автомобильных бензинах до требуемого уровня – менее 1%. Из катализата риформинга широкой бензиновой фракции стали выделять бензолную фракцию ректификацией и направлять её в качестве

дополнительного вида сырья в блок экстракции установки ЛГ-35-8/300Б. Содержание бензола в автомобильных бензинах снизилось до 0,5% мас. и дополнительно выделяется около 20 тыс. т /год бензола.

В первые месяцы эксплуатации установки были выявлены повышенные потери сульфолана, обусловленные тем, что его примеси попадают в экстракт и труднее отмываются водой, чем примеси ТЭГ. В результате переобвязки блока водной экстракции, когда стали промывать не весь экстракт, а кубовый остаток толуольной колонны, доля которого составляет 2–3 % от экстракта, потери сульфолана нормализовались.

3. Модификация состава селективного растворителя «Тектив – 100», применяющегося на установке экстрактивной ректификации для выделения бензола американской фирмы GTC; такие установки эксплуатируются в г. Кириши, а ещё ранее в г. Мозыре. При пуске установки возникли проблемы, связанные с неоптимальным составом «Тектива – 100»: из-за недостаточно высокой растворяющей способности растворителя на тарелках колонны экстрактивной ректификации возможно расслаивание жидкости, что снижает эффективность процесса. Нами получен патент на использование смеси «Тектива – 100» с N-метилпирролидоном (N-МП), проявляющей синергетический эффект. Так, коэффициенты относительной летучести системы гептан – бензол при массовом соотношении растворителей к сырью 2 : 1 в присутствии «Тектива – 100» равны 1.35, N-МП 1.69, а в смеси «Тектива – 100» с 70 % N-МП – 2.34. Можно вообще отказаться от дорогостоящего «Тектива – 100», а использовать смеси сульфолана с N-МП, также проявляющие синергетический эффект [4].

4. Использование вместо неселективного процесса простой ректификации метода азеотропной ректификации для удаления примесей насыщенных углеводородов из ароматического экстракта. В качестве азеотропобразующего агента целесообразно применять высокооктановые добавки к бензину – фэтерол, этанол, трет-бутанол, не требующие регенерации.

Аналогично выделение ксилолов из узкокипящей фракции риформата можно более эффективно проводить не простой ректификацией (единственная установка в мире в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»), а из более ширококипящей фракции азеотропной ректификацией с 2-бутанолом – высокооктановым растворителем без его регенерации.

5. Комбинирование взаимно-дополняющих друг друга процессов экстрактивной ректификации и экстракции для выделения аренов С6 – С8 из катализаторов риформинга. На первой стадии – экстрактивной ректификации практически полностью выделяются толуол, этилбензол и ксилолы, а значительная часть бензола затем наиболее легко

экстрагируется из дистиллята. В качестве селективных растворителей предложено использовать смеси сульфолана с N-МП с преобладанием последнего на первой стадии (70% мас.), а на стадии экстракции – с преобладанием сульфолана (90% мас.). Регенерация растворителей может проводиться из объединенного потока кубового остатка колонны экстрактивной ректификации и экстрактивной фазы. В результате комбинирования процессов можно существенно снизить суммарное соотношение растворителей к сырью.

6. Выделение аренов из риформата широкой бензиновой фракции экстракцией сульфоланом при невысоком соотношении его к сырью (около 1.6 : 1 мас.) позволяет при небольших энергозатратах снизить содержание бензола до одного 1% мас., а суммы аренов в рафинате до 30% мас. в соответствии с требованиями к бензину и выделить бензол, толуол и арены C8 со степенью извлечения 95, 77 и 69 % соответственно.

Литература

1. Гайле А.А. Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья/ А.А. Гайле, В.Е. Сомов, А.В. Камешков. – СПб.: Химиздат, 2019. – 896 с.

2. Предельные коэффициенты активности углеводородов в селективных растворителях: Справочник/ Под ред. А.А. Гайле. – СПб.: изд-во С.-Петербур. ун-та, 2002. – 128 с.

3. Гайле, А.А. Сульфолан. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя/ А.А. Гайле, В.Е. Сомов. – СПб.: Химиздат, 2014. – 392 с.

4. Гайле, А.А. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа/ А.А. Гайле, В.Е. Сомов, А.В. Камешков. – СПб.: Химиздат, 2018. – 432 с.

УДК 665.775.4

**Грушова Е.И., Станько М.В.,
Горошко М.А., Блинецов Г.Д.**

(Белорусский государственный технологический университет)

РАЦИОНАЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОКИСЛЯЕМОГО НЕФТЯНОГО ГУДРОНА

К числу наиболее перспективных способов регулирования эксплуатационных характеристик дорожных битумных вяжущих относится модифицирование нефтяного окисленного битума специальными

структурирующими добавками – полимерами различного состава и строения с получением так называемых полимербитумных вяжущих (ПБВ) [1,2]. При введении структурообразующего полимерного модификатора в состав битума, его температура размягчения и динамическая вязкость существенно возрастают, а растяжимость при 25 °С заметно снижается [3]. Однако данный метод модификации имеет существенные недостатки обусловленные, например, высокой стоимостью полимер-модификаторов и, соответственно, удорожанием производимого битумного вяжущего, фазовой неустойчивостью. Избежать в определённой степени эти недостатки возможно, если использовать для модификации вещества, способные химически связываться с базовыми компонентами окисленного битума – асфальтенами и смолами. К числу таких модификаторов относится, например, разработанный фирмой DuPont реагент ELVALOY 4170 RET [2]. Тем не менее использование данного модификатора связано значительными временными и энергетическими затратами, так как для полного растворения этого реагента и реакции его с компонентами битума требуется 3–5 часов и температура 190–200 °С.

Для улучшения структурно-механических показателей и сохранения фазовой стабильности битума предложено внутреннюю каркасную структуру в битумном вяжущем создать за счёт сшивания компонентов исходного битума, содержащих гетероатомные фрагменты, с помощью добавки бифункционального соединения – толуолдиизоцианата [4]. Для этого добавку в количестве 0,25–3,0 % вводили в расплавленный битум и при температуре 140 °С перемешивали смесь в течение 4 часов. Полученное в указанных условиях битумное вяжущее превосходило исходный битум по ряду структурно-механических свойств – адгезии, растяжимости, температуре размягчения. Однако реализация и данного метода модификации требует дополнительных затрат на нагрев и перемешивание.

В настоящей работе нами с целью улучшения эксплуатационных характеристик нефтяного битумного вяжущего предлагается рациональный способ создания внутренней каркасной структуры в вяжущем за счёт введения добавки этиленгликоля в окисляемый нефтяной гудрон. В процессе термического окисления гудрона по традиционной технологии будут образовываться гидроксильные, карбоксильные, сложноэфирные группы, а вводимая добавка модификатора позволит интенсифицировать образование каркасной структуры вяжущего за счёт участия в процессе сшивки с образующимися реакционноспособными группами компонентов окисляемого гудрона. В таком варианте процесса

окисление исходного сырья и структурирование вяжущего за счёт вводимой добавки протекают одновременно и не требуют дополнительных временных и энергетических затрат. Кроме того, процесс модификации будет в определённой степени препятствовать протеканию реакции декарбонизации и, соответственно, в образующемся вяжущем будет больше содержаться кислородсодержащих фрагментов, благоприятно влияющих на адгезию битума к минеральным материалам.

Для реализации предлагаемого варианта структурирования битумного вяжущего в разогретый до 70 °С гудрон вводили при перемешивании 0,5–3,0 мас. % этиленгликоля и полученную смесь подвергали окислению при 240 °С в течение 6 часов.

В таблице и на рисунке представлены результаты, позволяющие сопоставить качество битумных вяжущих, полученных при окислении нефтяного гудрона и гудрона, содержащего добавку – модификатор, а также влияние на процесс окисления количества вводимого этиленгликоля и продолжительности процесса окисления.

Согласно данным, представленным в таблице – процесс модификации бифункциональным соединением влияет на структурно-механические свойства битума. При введении в исходное сырьё 0,5 мас. % этиленгликоля пластичность битума несколько возрастает. Введение в гудрон 1,0 мас. % модификатора повышает температуру размягчения на 5 °С и снижает пенетрацию. Однако эти показатели изменяются в противоположном направлении при содержании в гудроне 3 мас. % этиленгликоля. По-видимому, более жесткая структура в опыте 2 обусловлено образованием эфирных мостиков модификатора только с компонентами окисляемого гудрона. С увеличением содержания этиленгликоля в гудроне (опыт 3) в образовании мостиков могут участвовать не только мономеры, но и димеры модификатора, что приводит к получению более пластичного вяжущего.

Таблица – Структурно-механические характеристики битумов, полученных при окислении гудрона и гудрона, содержащего этиленгликоль

Показатель	Содержание этиленгликоля в гудроне, мас. %			
	0	0,5	1	3
Номер опыта	4	1	2	3
Температура размягчения по КиШ, °С	53	50,9	58,3	55,1
Глубина проникновения иглы, 0,1 мм при 25 °С	67	75	52	63
Температура хрупкости, °С	-16,8	-18,9	-6,4	-10,9
Адгезия, баллы	2	2	1	1

Согласно графическим данным (рисунок) модифицирующая добавка ускоряет процесс структурирования. Однако при возможности участия в «сшивке» димеров этиленгликоля этот процесс несколько замедляется.

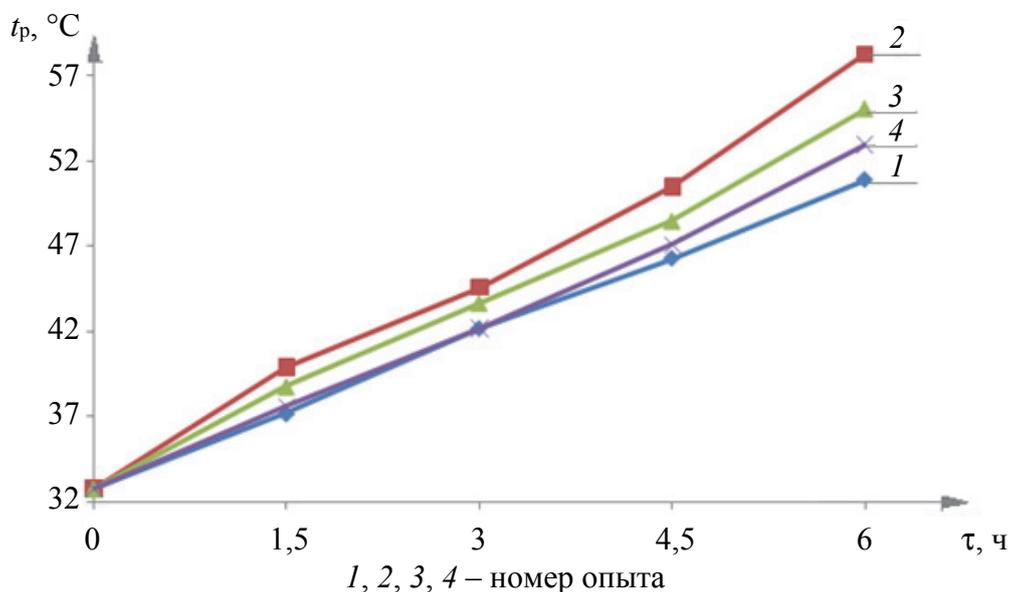


Рисунок – Зависимость температуры размягчения от продолжительности окисления гудрона

Таким образом, результаты выполненных исследований показывают, что регулировать внутреннюю каркасную структуру битумного вяжущего можно более рациональным способом – вводить полифункциональные модификаторы в окисляемый гудрон.

Литература

1. Полякова, С. В. Применение модифицированных битумов в дорожном строительстве / С. В. Полякова // Стройпрофиль. – 2001. – №10. – С. 12–14.
2. Галкин, А. В. Влияние параметров совмещения на свойства битумов, модифицированных стирол-бутадиен-стиролом / А. В. Галкин, Я. И. Пыриг // Вестник ХНАДУ. – 2014. – Вып.04. – С. 115–120.
3. Житов, Р. Г. Радиальная полимеризация стирола и метакрилатов в среде нефтяного битума / Р. Г. Житов, В. Н. Кижняев, А. И. Смирнов // Клей. Герметики. Технологии. – 2012. – №3. – С. 25–29.
4. Модифицирующие присадки к дорожным битумам / П. И. Грязнов [и др.] // Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, Вып. 10. – С. 89–91.

**СОЗДАНИЕ УСЛОВИЙ ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ ЛИНЕЙКИ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАФИНА
НЕФТЯНОГО ТВЕРДОГО МЕТОДОМ
СТАТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

В настоящее время существует множество различных технологий получения товарного твердого нефтяного парафина. Однако все они могут быть разделены на два способа: обезмасливание гачей с применением избирательных растворителей и способом потения. Кроме того, имеются (но не нашли широкого распространения) установки эмульсионного обезмасливания гача и обезмасливания гранулированного гача.

Наиболее широкое распространение получили методы выделения нефтяного парафина кристаллизацией с применением избирательных растворителей, так как они являются универсальными в части используемого сырья. Вместе с тем данные методы являются наиболее сложными и дорогостоящими, поскольку характеризуются высокими энергетическими затратами на охлаждение сырьевой смеси и регенерацию растворителей, малым выходом целевой продукции, большим расходом растворителей на разбавление сырья, низкой скоростью фильтрации сырья.

В этой связи актуальными становятся технологии получения твердого нефтяного парафина кристаллизацией без использования растворителей. Однако данный способ имеет ограничения по фракционному составу используемого сырья – гача в целях обеспечения протекания процесса в оптимальных условиях [1, 2].

Задача, на решение которой направлена данная работа, является создание условий для переработки высоковязких гачей методом статической кристаллизации.

Решение поставленной задачи состоит в том, что получение парафина осуществляется методом статической кристаллизации гача с использованием добавки органических веществ локально воздействующих на интенсивность межмолекулярных взаимодействий как в жидкой среде, так и между компонентами жидкой среды и твердой фазы [3].

В данной работе в качестве активирующей добавки использовали изопропиловый спирт в количестве 0,1–5% от массы перерабатываемого сырья. Процесс обезмасливания и анализ продуктов проводили по известным методикам [2].

Анализ результатов выполненных экспериментов показывает, что выделение парафина из высоковязкого гача, содержащего добавку изопропилового спирта, при сохранении одинакового выхода отеков и расплава позволяет сократить время осуществления процесса на 1-2,2 часа, снизить температуру процесса сбора отеков и увеличить содержание парафинов нормального строения в расплаве не менее, чем на 1,5 процентных пункта (таблица).

Таблица – Результаты эксперимента выделения парафина из высоковязкого гача, содержащего добавку изопропилового спирта

	№ 1 (гач без добавки)	№ 2 (гач + добавка 0,1 %)	№ 3 (гач + добавка 0,5 %)	№ 4 (гач + добавка 5 %)	№ 5 (гач + добавка 0,05 %)
ГАЧ					
температура плавления, °С	55,5	55	55	54,5	55,5
содержание масла, %	8,77	9,10	9,08	9,12	8,79
содержание n/iso, %	43,8/56,2	44,8/55,2	44,2/55,8	44,5/55,5	44,0/56,0
1-Й ОТЕК					
выход, %	21	21	21	21	21
температура процесса, °С	45–53	45–53	45–50,7	45–50	45–53
время процесса, ч	7,83	6,67	4,75	4,25	7,7
температура плавления, °С	47,5	47	46	45,5	47,5
содержание масла, %	12,49	13,90	13,6	14,4	12,12
содержание n/iso, %	31,7/68,3	29,5/70,5	31,7/68,3	30,7/69,3	31,9/68,1
2-Й ОТЕК					
выход, %	27	27	27	27	27
температура процесса, °С	53–59	53–59	50,7–59	50–59	53–59
время процесса, ч	4,67	4,75	5,5	5,75	4,77
температура плавления, °С	52,5	52	51	50,5	52,5
содержание масла, %	9,60	9,63	10,32	11,62	9,57
содержание n/iso, %	40,5/59,5	39,6/60,4	33,6/66,4	34,7/65,3	41,3/58,8
РАСПЛАВ					
выход, %	52	52	52	52	52
температура плавления, °С	58,5	58,5	59	59	58,5
содержание масла, %	6,04	6,48	6,03	5,88	6,12
содержание n/iso, %	50,8/49,2	52,1/47,9	55,9/44,1	57,6/42,4	50,9/49,1

В процессе выделения твердого парафина из гачей добавка изопропилового спирта остается в масляном отеке и может выполнять функцию, например, депрессорной присадки.

Литература

1. Карпенко, О.В. Современные технологии производства парафина / О.В. Карпенко, Е.И. Грушова, Н.А. Шинкаренко // Технология

органических веществ: тезисы 79-ой НТК профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 2–6 февраля 2015 г. [Электронный ресурс] / отв. за издание И.М. Жарский; «УО БГТУ». – Минск: БГТУ, 2015 – С.48.

2. Карпенко, О.В. Интенсификация процесса выделения твердого парафина из нефтяного сырья методом статической кристаллизации / О.В. Карпенко, Е.И. Грушова // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2016. – №4 (186) – С.54-58.

3. Карпенко, О.В. Разработка технологических приемов, расширяющих возможности процесса статической кристаллизации парафинов / Е.И. Грушова, О.В. Карпенко // Нефтехимия – 2018: материалы I Международного научно-технического форума по химическим технологиям и по нефтегазопереработке, Минск, 27–30 ноября 2018 г.: в 2 ч. – Минск: БГТУ, 2018. – Ч.1. – С.30-31.

УДК 661.7

Михайлов М.С.

(ОАО «Завод горного воска»)

ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C₁₇–C₃₅ МЕТОДОМ СТАТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Получение твёрдых парафинов обезмасливанием гачей и парафинсырцов методом статической кристаллизации без использования растворителя, как показывает эксплуатация установки производства парафина нефтяного твёрдого, расположенной на предприятии ОАО «Завод горного воска», требует использования парафинсодержащего сырья с узкими входными качественными характеристиками. Данный недостаток обезмасливания методом кристаллизации без использования растворителей, определяет необходимость постоянного контроля вязкости, структурного состава, соотношения нормальных и изо- углеводородов в исходном сырье, что ранее было описано в источниках [1–2].

Учитывая рост рынка, остро стоит вопрос о поиске сырья, переработка которого будет экономически выгодной.

Кроме того, в условиях изменения качественных характеристик нефтей, распределения материальных потоков на нефтеперерабатывающих заводах, модернизации ныне действующих производств и проектировании новых необходимо постоянно адаптировать логику процесса обезмасливания парафинсодержащего сырья.

В настоящее время, достигнута возможность переработки сырья, состоящих из остатков гидрокрекинга и мягкого гидрокрекинга, используя менее 60% мощности действующей установки.

В процессе адаптации технологических параметров метода при комбинировании сырья был выявлен ряд закономерностей и особенностей.

При переработке сырья одинакового качества с содержанием масла в 6% масс. при скоростях охлаждения в $-3^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ и $-8^{\circ}\text{C}/\text{ч}$, прочих одинаковых параметрах, содержание масла в парафине составило 0,9–1,0 % масс. Увеличение скорости охлаждения в камерах кристаллизаторов до $-10^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ при производстве парафинов с содержанием масла менее 1,8% масс. не сказалось отрицательно на степени обезмасливания. Эти данные позволили в среднем снизить время охлаждения на 25–30%.

Значение кинематической вязкости исходного сырья зависит от кристаллической структуры и косвенно может служить показателем пригодности к переработке методом статической кристаллизации без наличия подробных результатов хроматографического анализа. Опытным путём для сырья с содержанием масла 5,0–15,0 % масс. были определены наилучшие значения кинематической вязкости 3,8–4,2 $\text{мм}^2/\text{с}$.

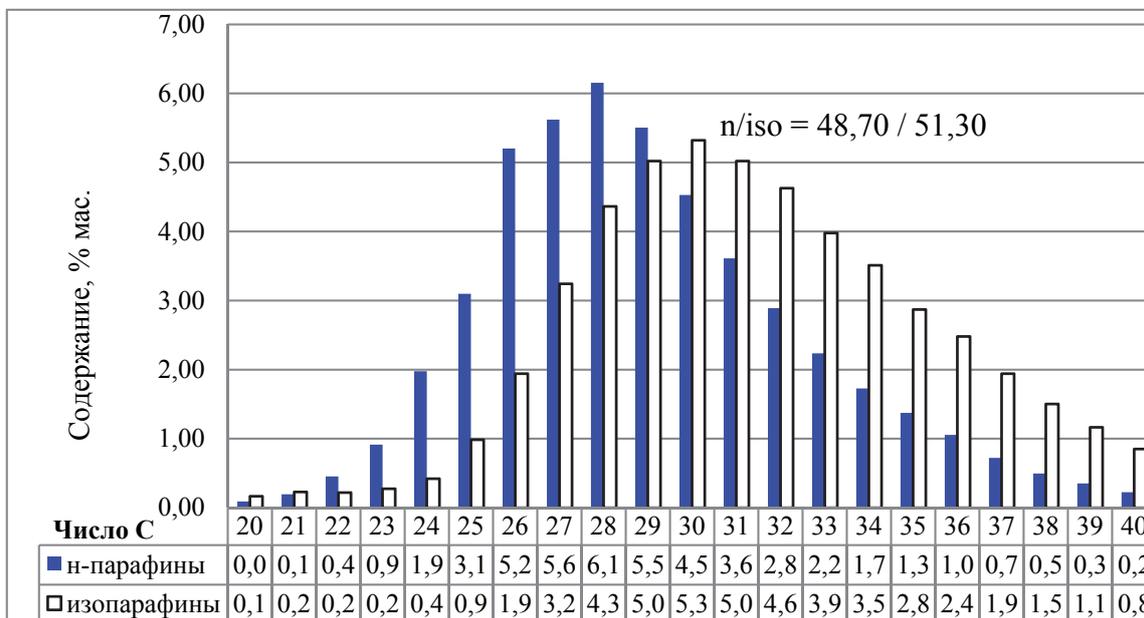
При дальнейшем увеличении вязкости сырья степень обезмасливания снижается, ввиду чего требуется проведение множества циклов «кристаллизация-потение-плавление», что является экономически не целесообразным.

В производственной установке с постоянной циркуляцией части сырья и концентрированием полупродуктов по содержанию масла отрицательное воздействие высоковязкого сырья усиливается из-за большого периода выведения высоковязких компонентов.

T плавления	Масло, %	Вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$	1 отек	2 отек	T плавления	Масло, %
47,42	13,71	4,03	8,33	13,33	52,33	3,57
54,5	8,99	5,04	11,33	10,92	56,75	8,18

Использование хроматографии для определения распределения углеводородов C_{17} – C_{45} сырья позволяет с большой точностью прогнозировать эффективность обезмасливания методом статической кристаллизации без использования растворителя. Для сырья с содержанием масла 5,0–15,0 % увеличение содержания алканов нормального строения по отношению к изо-алканам благоприятно сказывается

на проведении процесса: снижаются временные издержки, затраты на тепло и энергоресурсы. Было выявлено, что использование сырья с содержанием алканов нормального строения не менее 50% является наиболее предпочтительным.



Сырье, имеющее в своём составе смещение количества алканов нормального строения и изоалканов относительно друг друга на +2 и более атома углерода в сторону увеличения атомов углерода, легче поддается переработке.

Хорошими свойствами при переработке обладает сырье с выраженной высокой концентрацией нормальных алканов с числом атомов углерода 24–30 и суммарным содержанием данных углеводородов более 30%.

Общее содержание углеводородов C_{35+} свыше 15% приводит к ухудшению обезмасливания сырья. Переработка сырья с содержанием углеводородов C_{35+} более 30% равносильна по затратам переработке 4х объёмов гачей с содержанием C_{35+} менее 15%.

Литература

1. Переверзев А.Н. Производство парафинов / А.Н. Переверзев, Н.Ф. Богданов, Ю.Н. Роцин // Москва, «Химия» – 1973 – №1. С. – 87–103.
2. Богданов Н.Ф. Депарафинизация нефтяных продуктов / Н.Ф. Богданов, А.Н. Переверзев // Гостоптехиздат. – 1961 – №1. – С. 225–228.

МАЛОТОННАЖНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКООКТАНОВЫХ СПОРТИВНЫХ БЕНЗИНОВ ПО ДИРЕКТИВЕ FIA (102)

Целью работы является выбор схемы малотоннажного производства высокооктанового спортивного бензина по директиве FIA (102) и соответствующего нормам ЕВРО-4. Исходя из предыдущих исследований [1] за основу взят бензин АИ-98.

Получение спортивного бензина производится путем добавления в исходный образец топлива следующих компонентов: толуола, метилтретбутилового эфира (МТБЭ) и изооктана. Необходимые пропорции компаундирования определяются для каждой партии закупленного бензина.

Контроль качества производится по следующим показателям ГОСТ [2]: октановое число, фракционный состав, испаряемость, плотность, а также качественным характеристикам бензинов: равномерному распределению октановых чисел по фракционному составу, индексу испаряемости (ИИ), количественному содержанию олефинов, изопарафинов, ароматических углеводородов, содержанию присадок [3,4]. Исследования проводили на аппаратно-программном комплексе «Хроматограф-Кристалл 5000-2».

Для получения высокооктанового спортивного бензина компоненты смешивали в следующих пропорциях: 100 бензин АИ-98 : 10 МТБЭ : 3 толуола : 1,5 изооктана. Изменение основных показателей представлены в таблице 1. Групповой состав и распределение компонентов представлено на рисунке 1.

Таблица 1 – Основные показатели бензинов

Образцы автобензинов	ОЧИМ	ОЧММ	ДНП, кПа	Плотность, кг/м ³	МТБЭ, %	Изооктан, %	Толуол, %
АИ-98	98,3	91,6	64,1	762,6	5,5	9,7	17
АИ-102	102,1	94	62,8	770,2	14,85	11	20
Изменение	3,8	2,4	-1,3	-7,6	9,5	1,3	3

Для промышленного получения высокооктановых спортивных бензинов необходима определенная степень эмульгации компонентов в готовой смеси. Для этих целей служат установки компаундирования различных типов.

Так как согласно мониторингу рынка потребность в спортивном товарном бензине на рынке не велика из-за специфики двигателей для него и своей дороговизны в реализации многотоннажного производства нет необходимости.

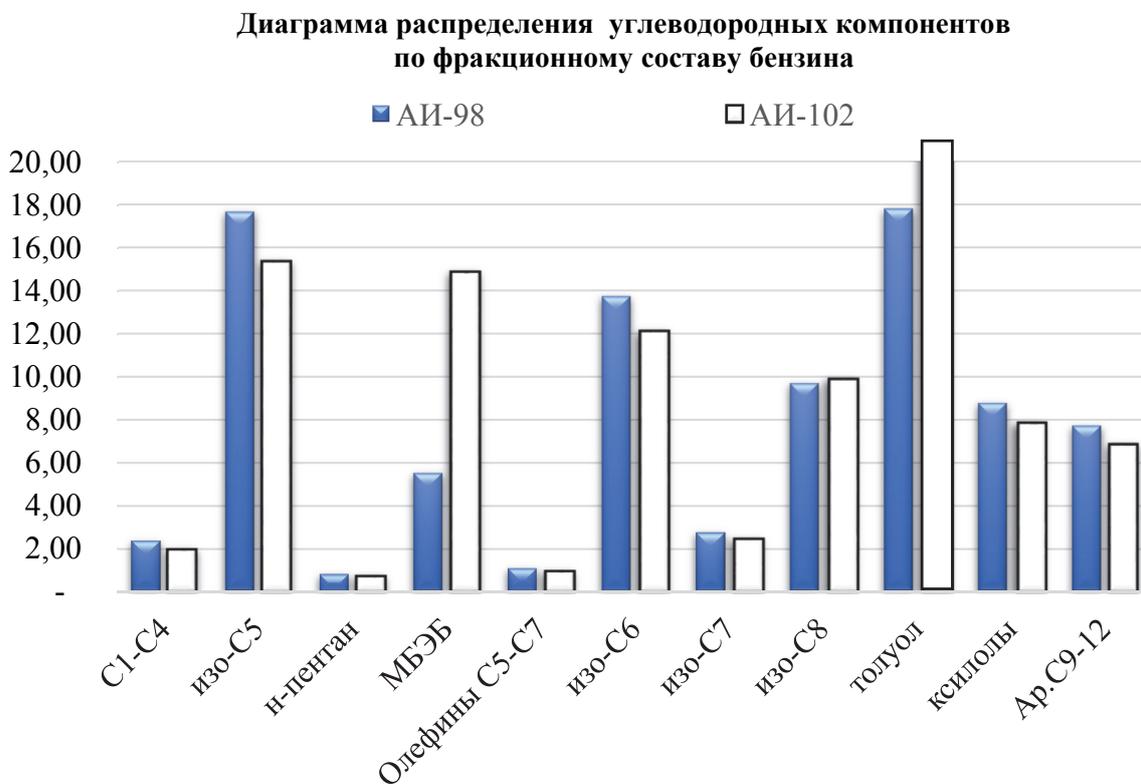


Рисунок 1 – Распределение углеводородных компонентов

Исходя из этого подбираем оборудование для малотоннажных производств. На данный момент для малотоннажных систем компаундирования наиболее распространение получили инжекторные смесители, характеризующиеся своей простотой и высокой степенью смешения.

На основе данных смесителей широкое распространение получили установки типа УСБ (установки компаундирования смесевых топлив). Основным недостатком данных систем является низкое число компонентов для смешения. При смешении больше четырех дополнительных компонентов к топливам, эффективность компаундирования начинает снижаться. Производительность данных установок варьируется в пределах от 2,5 до 100 м³/час. Что позволяет подобрать оптимальное оборудование для имеющихся запросов [5].

Принципиальная схема установки компаундирования типа УСБ для получения спортивного высокооктанового бензина представлена на рисунке 2.

Из емкости E1 на установку компаундирования подается жидкость с помощью насоса Н1 и через фильтр Ф1. По трубопроводам добавки из емкостей E2, E3, E4 самотёком через краны К1, К2, К3 ротаметры, регулирующие вентиля ВР1, ВР2, ВР3 подаются на установку. Расход добавок из емкостей E2, E3, E4 в соответствии с существующими рецептурами регулируется вентилями ВР1, ВР2, ВР3.

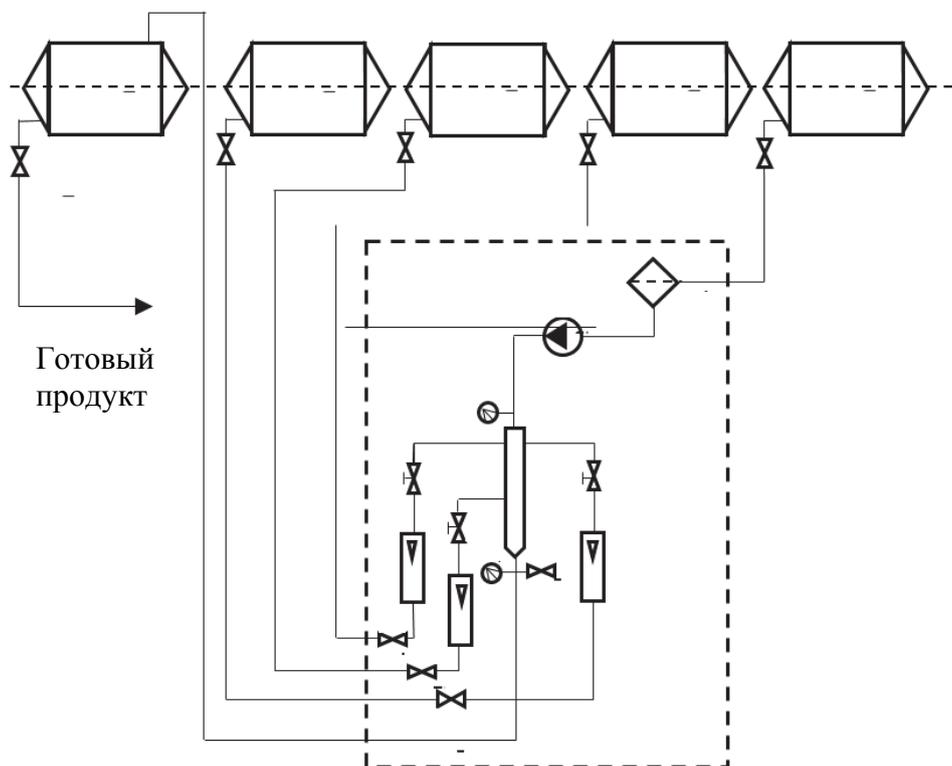


Рисунок 2 – Принципиальная схема установки компаундирования типа УСБ

Контроль за расходом осуществляется визуально по соответствующим ротаметрам P1, P2, P3. Возможна замена на автоматические приборы учета расхода. Основная жидкость насосом Н1 под давлением подается в инжектор смесителя, где создает разрежение и подсасывает строго дозируемое количество добавок. Далее частично перемешанная и дозированная жидкость попадает в смеситель, где смешивается окончательно. Жидкость после смешивания по трубопроводу направляется на хранение в емкость E5 для хранения.

Повысить эффективность установки компаундирования возможно введением постоянного контроля за качеством поступающего исходного бензина и полученным продуктом компаундирования, что позволит изменять соотношение подачи присадок для более рационального их использования.

Но для малотоннажных производств не в рамках крупных производств постоянный контроль посредством высокоточной техники является слишком затратным, что значительно повысит себестоимость получаемой продукции.

Литература

1. Фоменко О.С. Получение высокооктановых спортивных бензинов по директиве FIA (102), советующих нормам ЕВРО-4 / О.С. Фоменко, В.В. Дрогалев, А.М. Глазунов // Новые технологии – нефтегазовому региону материалы Международной научно-практической конференции том 2. – 2016, С.170-173.

2. ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические требования. – Введ.01.01.2015. М.: Стандартинформ, 2016. – 2 с

3. Ахметов С. А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учебное пособие/ С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А.А. Кафман; под ред. С.А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2009. – 832 с.

4. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости : учебное пособие / В.В. Остриков, С.А. Нагорнов, О.А.Клейменов, В.Д. Прохоренков, И.М. Курочкин, А.О. Хренников, Д.В. Доровских. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн.ун-та, 2008. – 304 с.

5. Смышляева Ю.А. Моделирование процесса приготовления высокооктановых бензинов на основе углеводородного сырья в аппаратах циркуляционного типа [Текст]: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (05.17.08) / Ю.А. Смышляева; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск, 2011. – 23 с.

УДК [665.622.4:665.662]:[602.3:665.7.033.52]

**Пивоварова Н.А., Власова Г.В.,
Сальникова Т.В., Акишина Е.С.**

(ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»)

УЛУЧШЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ВОЛНОВОЙ ПОДГОТОВКОЙ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Волновые технологии – электромагнитные или механические, демонстрируют в процессах нефтепереработки высокую эффективность. Высокоэнергетические волновые воздействия (высокочастотные

и сверхвысокочастотные электромагнитные поля, плазма, ионизирующее излучение и др.) вызывают химические реакции в сырье и могут конкурировать с традиционными термokatалитическими процессами. А в основе низкоэнергетических технологий (постоянное магнитное поле, ультразвук) – изменение структуры нефтяной дисперсной системы, приводящее к фазовым переходам, которые могут быть благоприятны для осуществления различных процессов переработки углеводородного сырья.

Экспериментальные исследования воздействия постоянного магнитного поля (индукция 0,08–0,4 Тл) и ультразвука (35–45 кГц) при линейной скорости потока 0,1–1,0 м/с на нефти различного состава, газоконденсат, нефтяные остатки и отработанные масла проводили на проточной установке с последующими процессами разделения и очистки углеводородного сырья.

В процессе обезвоживания и обессоливания газоконденсата, парафинистых нефтей и отработанного масла удалось улучшить отделение воды на 20–30 %, а содержание хлоридов снизить с 3–4 до 0,5–0,8 мг/дм² при магнитной и ультразвуковой обработке. Причём для нефтей с небольшой обводнённостью и содержанием минеральных солей более эффективен ультразвук, а для нефтей с высоким содержанием воды и солей – магнитная обработка.

Значительное улучшение степени очистки углеводородного сырья от механических примесей наблюдали при магнитной обработке стабильного газоконденсата: доля механических примесей в нефтях, газоконденсате и его фракциях уменьшается в 2–15 раз. Причем наибольшее снижение, в десятки раз, наблюдается для мелкодисперсных частиц, размером менее 1 мкм.

При атмосферной перегонке стабильного газоконденсата (АГК), производимого на Астраханском ГПЗ, предварительная магнитная обработка привела к увеличению выхода светлых нефтепродуктов и улучшению некоторых их характеристик. На рисунке 1 показаны кривые разгонки ИТК газоконденсата на дефлегматоре. Как видно, наибольший отбор светлых фракций (бензиновая - до 60 % об., лёгкая дизельная – до 15 % об.), получен для газоконденсата АГК (М 0,30 Тл), предварительно обработанного в магнитном поле при магнитной индукции 0,30 Тл по сравнению с необработанным АГК.

Установлено также улучшение некоторых показателей при увеличении магнитной индукции до 0,3 Тл. Так, октановое число бензиновой фракции, полученной из предварительно обработанного АГК поднялось на 5 пунктов. Плотность лёгкой дизельной фракции возросла на 2,4%, а коксумость остатка снизилась на 37%.

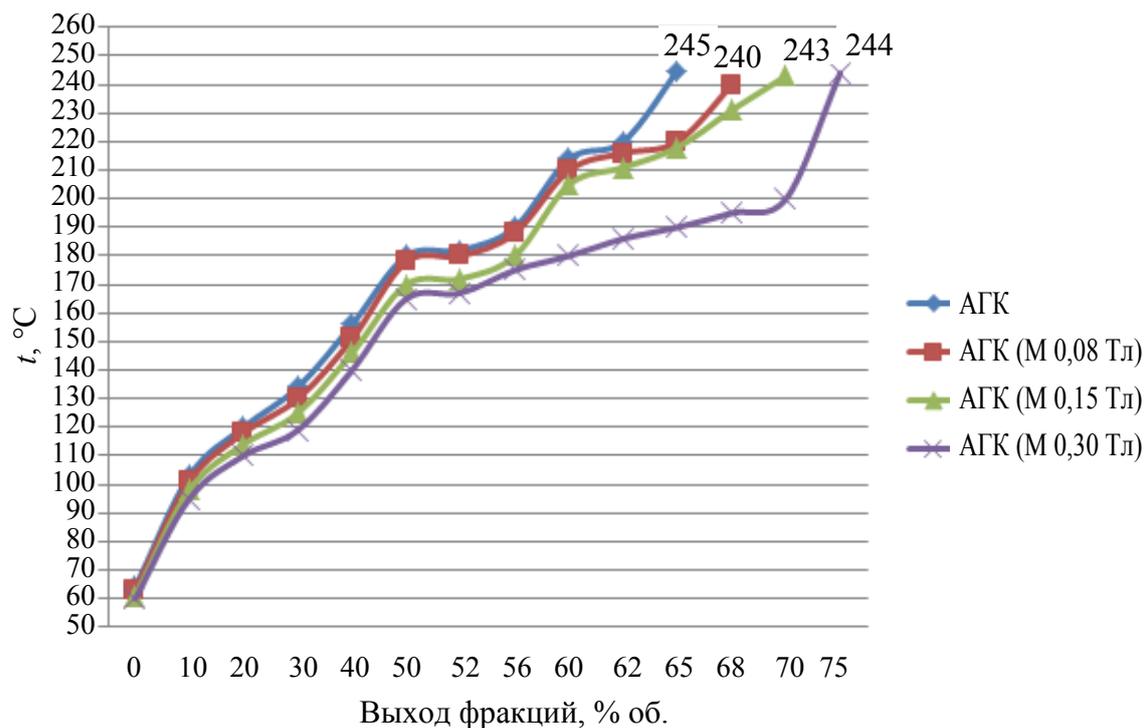


Рисунок 1 – Кривые ИТК до и после магнитной обработки АГК

Воздействие ультразвуком на газоконденсат не приводило к существенным изменениям в выходах и качестве продуктов перегонки. Вопреки ожиданиям, совместное волновое воздействие не показало большей эффективности, чем магнитная обработка (индукция 0,3 Тл). В таблице 1 приведены сравнительные результаты различных вариантов предварительной волновой обработки АГК перед перегонкой.

Таблица 1 – Результаты перегонки газоконденсата при различных вариантах предварительной волновой обработки и без неё

Вид обработки*	Разность значений показателей			
	Выход фракции, % об.		ОЧИ	Коксуемость остатка, % мас.
	бензиновой	дизельной		
Без обработки	0	0	0	0
УЗ	0	0	0	-0,02
МО (0,08 Тл)	+2	+3	+1	-0,03
МО (0,15 Тл)	+6	+5	+2	-0,10
МО (0,30 Тл)	+10	+10	+5	-0,14
УЗ и МО (0,08 Тл)	+1	+3	0	-0,02
УЗ и МО (0,15 Тл)	+3	+5	+1	-0,07
УЗ и МО (0,30 Тл)	+7	+10	+3	-0,12

* УЗ – ультразвуковая обработка, МО – магнитная обработка (индукция, Тл), ОЧИ – октановое число по исследовательскому методу

Аналогичные результаты получены при перегонке отбензиненного АГК на аппарате АРН-2. Предварительное воздействие магнитным полем (индукция 0,4 Тл) позволило увеличить выход дизельной фракции на 5,4%. Плотность фракции выросла с 834,4 до 854,2 кг/м³, а вязкость уменьшилась с 3,2 до 3,05 мм²/с. Несколько улучшились низкотемпературные показатели: температура помутнения снизилась на 3–4°С, а предельная температура фильтруемости – на 1–2°С.

При вакуумной перегонке нефтяных остатков (1 мм рт. ст.) также получен большой выход дистиллята – на 1–6% об. Эффект тем больше, чем тяжелее остаток и чем больше в нём асфальтенов. Значительные изменения наблюдали в начале перегонки – в случае предварительно обработанного сырья температура начала кипения остатков была намного ниже, чем для необработанного сырья (на 10–60°С в зависимости от состава сырья).

Исследованы показатели нефтяных систем, характеризующие их склонность к образованию отложений на примере дизельной фракции и мазута. Установлено снижение зольности на 21–27% отн., коксуемости на 21–39% и механических примесей в 1,5–2,5 раза после волновой обработки в различных комбинациях.

В топочных мазутах, получаемых при первичной перегонке на АВТ, содержание сероводорода часто превышает допустимый уровень в 10 ppm. Магнитная обработка мазута позволяет снизить содержание сероводорода до нормативного показателя. Наиболее показательно это снижение в интервале индукций 0,1–0,2 Тл. Одновременно через минимум проходят значения плотности, а размер частиц дисперсной фазы – наоборот, через максимум (Рисунок 2).

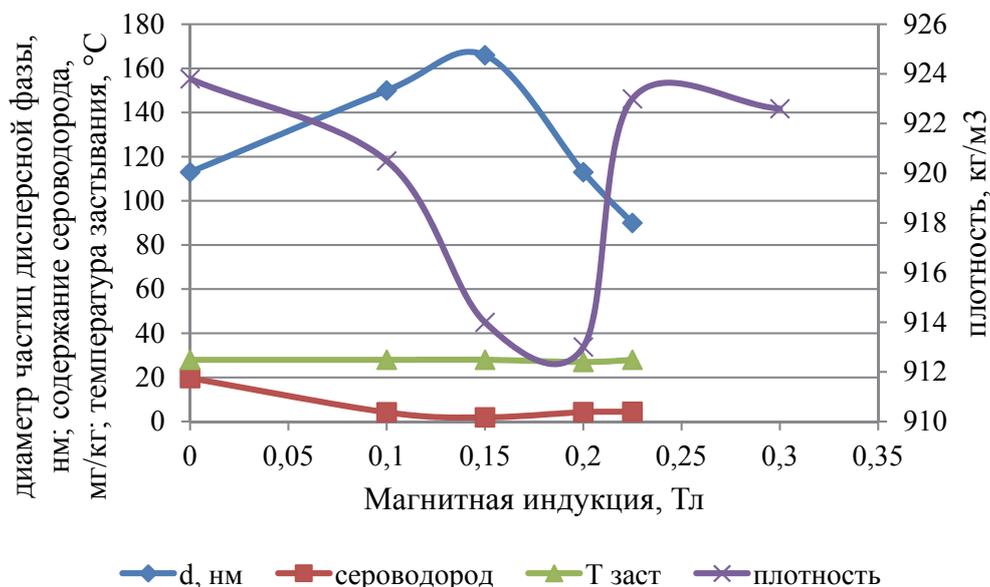


Рисунок 2 – Изменение показателей мазута в зависимости от магнитной индукции

Механизм волновых воздействий объясняется с позиций теории нефтяных дисперсных систем (НДС), концепции надмолекулярных структур и регулируемых фазовых переходов. Влияние низкоэнергетических ультразвукового и магнитного полей на НДС посредством преобразования коллоидной-дисперсной структуры: изменяется соотношение между компонентами: дисперсионной средой и дисперсной фазой. Пара- или ферромагнитные молекулы ориентируются во внешнем магнитном поле в направлении вектора поля, что приводит к изменению взаимного расположения молекул с потерей части внешних слоёв и перехода их в дисперсионную среду [1-3]. Это обуславливает изменения макропоказателей НДС.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24001.

Литература

1. Pivovarova N. Use of wave effect in processing of hydrocarbonic raw material [Text] / Pivovarova N. // Petroleum Chemistry. – 2019. – Vol. 59. – № 6. – PP. 559–569.
2. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. – М.: Химия, 2002. – 78 с.
3. Унгер Ф.Г. Фундаментальные и прикладные результаты исследования нефтяных дисперсных систем. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ. 2011. – 264 с.

УДК 622.648.24

Солодов В.С.^{1,2}, Черкасова Т.Г.¹, Субботин С.П.^{1,2}

(¹Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева), ²ПАО «Кокс»)

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БРИКЕТОВ ИЗ КОКСОВОЙ МЕЛОЧИ В ВАГРАНОЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ПАО «КОКС»

В современных условиях развития рыночной экономики активно повышается энергопотребление, что неизбежно ведет к созданию эффективных энергосберегающих технологий, обеспечивающих комплексное использование сырья и материалов с максимальным снижением вредного воздействия на окружающую природную среду [1]. Одной из основных проблем любого промышленного предприятия является производство отходов и некондиционной продукции. Образование отходов приводит к появлению значительных финансовых

затрат на их хранение и утилизацию. Производство некондиционной продукции приводит к потере необходимых объемов производства готовой продукции соответствующего качества и нерациональному использованию сырья. В связи с этим любое динамично развивающееся предприятие стремится к минимизации или полному исключению образования отходов или некондиционной продукции.

В современном мире существует множество путей утилизации отходов и снижения некондиционной продукции. Самым рациональным путем решения данной проблемы является борьба со следствием, заключающаяся в корректировке или внесении изменений в действующую технологию, что приводит к снижению образования отходов и выпуска некондиционной продукции. Однако полностью исключить их образование не представляется возможным. Одним из оптимальных путей решения проблемы утилизации отходов является рециклинг отходов с получением нового товарного продукта.

Основными отходами технологического процесса получения кокса являются коксовая пыль и некондиционная коксовая мелочь. Это ценное топливо с высоким содержанием углерода. При этом, по данным ученых, коксовой пыли на коксохимических предприятиях в среднем образуется более 18 тыс. т. в год, если учитывать, что в России насчитывается 12 коксохимических производств, то эти объемы весьма значительны [1].

Одним из оптимальных путей решения проблемы возвращения отходов в технологический цикл является применение процесса брикетирования [2]. Испытания проводились в ПАО «Кокс» г. Кемерово. За основу были взяты отходы производства – коксовая пыль и некондиционная коксовая мелочь. Решением являлось создания нового продукта для ПАО «Кокс» – коксового брикета [3] как заменителя литейного кокса для выплавки чугуна в вагранке ремонтно-механического цеха. Для проведения исследований была отобрана проба коксовой мелочи с участка сортировки кокса фракции 0–10 мм. Качество исходной коксовой мелочи приведено в табл. 1.

Таблица 1 – Качество исходной коксовой мелочи

W _r ^r , %	A ^d , %	V ^{daf} , %	Содержание класса более 10мм	Химический состав золы, %										
				SO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
11,9	16,6	0,98	0,9	47,60	3,18	28,55	9,64	5,99	3,36	1,84	0,91	0,17	0,71	0,82

Производство коксовых брикетов производилось на фабрике брикетирования компании ООО «Кузбрикетуголь» в г. Междуреченске.

Фабрика использует связующее производства АО ГК «Полипласт», которое представляет собой пластификатор для бетона. Результаты анализа связующего приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Качество связующего

Связующее	A ^d , %	V ^d /V ^{daf} , %	Химический состав, %										
			SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
Полипласт	35,2	51,3/79,3	1,36	18,99	0,76	0,17	29,86	1,14	0,56	46,62	0,04	0,02	0,44

В ходе проведения промышленного процесса получения было установлено:

– содержание влаги 12 % является высоким для технологии получения брикетов – брикеты имеют низкую начальную прочность для транспортировки по технологической линии и для отгрузки потребителю. Максимальная же прочность брикетов достигается через сутки их хранения. Все брикеты неудовлетворительного качества (в виде мелочи) отсеивались и возвращались в начало технологической цепочки.

Следует отметить, что в 1–2 т брикетов неудовлетворительного качества при повторном брикетировании количество связующего было увеличено с 7 % до 14 %, что в итоге привело к увеличению выхода летучих веществ во всей партии брикетов до 10,5 %;

– для увеличения начальной прочности брикетов необходимо применение дробилки для доведения фракционного состава мелочи с 0–10 мм до 0–6 мм, при этом влажность в исходной мелочи снизилась с 11,9 % до 10,6 %.

По прибытии в ПАО «Кокс» полученные брикеты опробованы для определения прочностных характеристик и показателей технического анализа. Результаты исследований приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3 – Качество опытной партии брикетов

Продукция	Размеры	W _t ^r	A ^d	V ^{daf}	Прочность на сбрасывание	Состав		Содержание класса > 20 мм
						Коксовая мелочь	Связующее	
Размерность	мм	%	%	%	%	%	%	%
Коксовый брикет	70×70×40	10,6	17,2	10,5	99,9	93	7	2,1

Таблица 4 – Химический состав золы опытной партии брикетов

Продукция	Химический состав золы, %										
	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
Коксовый брикет	35,74	5,96	17,71	7,93	10,23	2,16	1,80	16,97	0,16	0,53	0,55

Из анализа табл. 3 видно, что брикеты характеризуются высокой прочностью на сбрасывание 99,9 %, зольность брикетов (17,2 %) близка к исходной зольности мелочи (16,6 %), что связано с низкой зольностью связующего – 35,2 %, а повышенный выход летучих веществ в брикетах, о котором упоминалось выше, связан с высоким выходом летучих связующего.

Далее проводилось опытно-промышленное испытание брикетов в вагранке ремонтно-механического цеха при плавке чугуна. Произведено три плавки, из которых первая плавка проводилась без применения брикетов, вторая – с использованием брикетов в количестве 20 % взамен кокса, третья – с использованием брикетов в количестве 40 % взамен кокса.

Оценку технологического процесса плавки чугуна в вагранке ремонтно-механического цеха производили по температуре выдаваемого в ковш расплава чугуна. Замеры производили пирометром. Результаты замеров представлены в табл. 5.

Таблица 5 – Результаты опытной плавки чугуна

Наименование плавки	Температура расплава, °С			
	Количество брикетов, %	0	20	40
Ковш № 1		1278	1276	1272
Ковш № 2		1304	1283	1281
Ковш № 3		1292	1283	1267
Ковш № 4		1281	1284	1255
Ковш № 5		1266	1284	1249
Ковш № 6		1268	1268	1267
Ковш № 7		1259	1251	1257
Ковш № 8		1251	1253	1247
Ковш № 9		–	1230	–

Из анализа результатов опытной плавки следует, что температура расплава чугуна при введении брикетов в количестве до 40 % взамен кокса соответствует стандартному технологическому процессу плавки чугуна в вагранке. Введение брикетов не привело к ухудшению процесса плавки.

Литература

1. Солодов, В. С. Технологические аспекты брикетирования мелкодисперсных твердых углеродсодержащих материалов / В. С. Солодов, А. В. Папин // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2013. – №3. – С. 110-113.

2. Кравцов, В. П. Актуальность технологии брикетирования коксовой пыли / Кравцов В. П., В. С. Солодов, А. В. Папин // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2012. – №4. – С. 112–113.

3. Солодов, В. С. Разработка технологии утилизации коксовой пыли коксохимических производств в виде брикетов повышенной прочности / В. С. Солодов, А. В. Папин // Ползуновский вестник. – 2011. – №4. – С. 159–163.

УДК 541.183

**Цыганов А.Р.¹, Панасюгин А.С.²,
Павловский Н.Д.³, Машерова Н.П.¹**

(²Белорусский национальный технический университет,

¹Государственный технологический университет,

³Гродненский государственный медицинский университет)

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ПАРОВ КЕТОНОВ И ЭТИЛЦЕЛЛОЗОВЫХ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Кетоны в промышленности применяются достаточно широко. В частности, *ацетон* используется в лакокрасочной промышленности он используется в качестве растворителя нитроэмалей, нитролаков. Применяется в производстве искусственного шелка, органического небьющегося стекла, целлулоида, бездымного пороха, киноплёнок и т.д. Так как ацетон хорошо растворяет ацетилен, он широко используется при наполнении стальных ацетиленовых баллонов, а также очищает от монтажной пены инструменты и поверхности.

Ацетон также служит сырьем при производстве многих химических продуктов: индиго, синтетического каучука, ионона, духов. В соединении с солями сернистой и гидросернистой кислот он применяется для окрашивания и печатания тканей. Используется ацетон и в производстве искусственной кожи, для обеззараживания меха и шерсти.

Благодаря сравнительно малой токсичности, продукт широко применяется в фармацевтике, а именно для экстрагирования некоторых

видов лекарств и препаратов, то есть когда определенные вещества извлекают из раствора химическим путем. Так же он употребляется в пищевой промышленности, также для процедуры экстрагирования пищевых продуктов, жиров, витаминов.

Этилцеллозольв применяется как растворитель или входит в состав смесевых растворителей для работ по снятию старых лакокрасочных покрытий, нагаров, для химической чистки одежды и в роли обезжиривающего средства. Является текстильно-вспомогательным веществом, используется в фармацевтической промышленности, входит в состав смесей для отделки кожи. Составляет до 10% массы антиобледенительных жидкостей, предназначенных для ветровых стекол.

При длительном вдыхании паров или попадании на кожу приводит к слабости, нервным расстройствам, головным болям, поражению печени, почек и отравлению крови. Требуется применения необходимых мер безопасности.

Целью исследования было определение динамических сорбционных характеристик цеолита NaX по отношению к парам кетонов и этилцеллозолява, и определение оптимальных технологических параметров реализации данного процесса.

Для решения поставленной задачи в качестве сорбента нами выбран синтетический цеолит марки NaX представляющий собой сферические гранулы диаметром 2,5-3,5 мм. В качестве катализатора глубокого окисления использовали пористые материалы с высокоразвитой модифицированной поверхностью на основе пенокерамики состава Al_2O_3/SiO_2 с нанесенной активной каталитической фазой, имеющие на поверхности пенокерамики сформированный буферный слой содержащий 11,1 мас.% $\gamma-Al_2O_3$ и обладающие удельной поверхностью $15,6 \text{ м}^2/\text{г}$ [1].

Схема модельной установки нейтрализации паров органических соединений адсорбционно-каталитическим методом и принцип ее работы детально описаны в работе [2]. Алгоритм работы установки основан на полициклическом принципе:

- цикл адсорбции паров органических соединений на поверхности сорбента;
- цикл термической десорбции паров органических соединений в адсорбционном реакторе;
- цикл глубокого каталитического окисления паров органических веществ.

Для измерения скорости движения газового потока использовали дифференциальный манометр Testo 512 и датчик скорости движения воздуха Testo 425 производства Германии.

Определение концентрации органических веществ осуществлялось с помощью газового хроматографа «Цвет–106», оснащенного пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

Полноту каталитического окисления органических соединений оценивали по показателям газоанализатора Dräger MSI 150 EURO, оснащенным датчиками, позволяющими оценить количественное и качественное содержание в составе газовых выбросов CO, CO₂, O₂ и NO_x.

Степень конверсии (S_c) после десорбции газов из сорбционной колонки прохождения через каталитический реактор определяли по формуле:

$$S_c = \frac{C_n - C_k}{C_n} \times 100\%,$$

где C_n – концентрация паров загрязняющих веществ на входе в каталитический реактор и C_k – концентрация паров загрязняющих веществ на выходе из каталитического реактора.

Адсорбция. В ходе предварительных экспериментов установлено, что как и в случае фенола, формальдегида и триэтаноламина при загрузке в реактор с диаметром 40 мм и высотой 250мм 275-ти граммов цеолита NaX процесс десорбции паров кетонов и этилцеллозольва практически полностью завершается в течение 20 минут, следовательно, и его нейтрализация происходит в данном временном интервале. В таблице 1 представлены адсорбционные характеристики NaX по отношению к парам ацетона и этилцеллозольва.

Ранее при изучении сорбции разных классов органических соединений показало, что с увеличением длины углеводородной цепи молекул увеличиваются размеры посадочной площадки.

При сравнении ацетона и этилцеллозольва (таблица 1) видно, что размер посадочной площадки для этилцеллозольва выше 20% чем у ацетона и из-за этого закономерно уменьшался сорбционный объем.

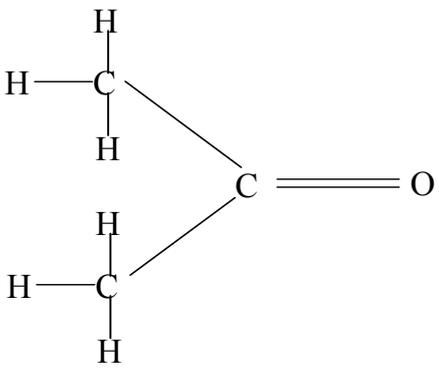
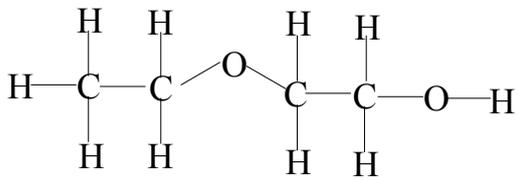
Таблица 1 – Адсорбционные характеристики NaX по отношению к парам ацетона и этилцеллозольва

Адсорбат	Брутто формула	M, г/моль	T _{кип} , °C	ω, нм ²	V _S , мг/ 275 г	V _S , ммоль/275 г
Ацетон	CH ₃ COCH ₃	58,08	56,1	0,27816	54 870	946
Этилцеллозольв	C ₂ H ₅ OH(CH ₃)НО	90,12	135,6	0,33550	10 890	121

Однако, одним увеличением размеров посадочной площадки невозможно объяснить снижение сорбционной емкости 7.8 раз, вероятно

в данном случае определяющее влияние оказывает строения углеродного скелета и положение гидроксильной группы. (таблица 2), что было показано на примере изомеров амилового спирта [3].

Таблица 2 – Строение молекул адсорбатов

Структурная формула	
Ацетон	Этилцеллозольв
	

Десорбция. В процессе выполнения экспериментов установлено, что десорбция паров ацетона протекает в течение 3–12 минут, начиная с 68 °С и оканчивая самой активной фазой десорбции при 125 °С, для этилцеллозольва данные параметры составляют 5,5–18 минут 120 и 170 °С, соответственно.

Конверсия. Десорбция паров ацетона и этилцеллозольва и процесс их каталитического окисления протекают практически одновременно, их нейтрализация происходит в интервале 3–18 минут.

Степень конверсии выше у ацетона, чем у этилцеллозольва. Это объясняется тем, что из-за более высокой сорбционной емкости цеолита NaX по отношению к ацетону. При десорбции образуются более высокие концентрации их паров, и как следствие возникает более устойчивая зона беспламенного каталитического горения.

Степень конверсии для ацетона составила 94,6–98,5 % и для этилцеллозольва 81,7–94,3 % не смотря на то, что концентрации, поступающего в каталитический реактор на заключительной стадии термодесорбции, имеют относительно низкие значения. За счет инерционности процесса разогрева в объеме катализатора создается зона высокотемпературного горения, где в автокаталитическом режиме реализуется процесс разложения паров.

Таким образом, в результате исследований установлено, что при проведении сорбции на цеолите NaX паров ацетона и этилцеллозольва

оптимальная скорость пропускания воздушно-органической смеси составляет 0,75 м/с, максимальная степень поглощения при этой скорости потока достигается при высоте слоя цеолита 20–30 см. Динамический сорбционный объем загрузки (275г) составляет для ацетона 946 ммоль и для этилцеллозольва 121 ммоль.

Десорбция паров ацетона протекает в течение 3–12 минут, начиная с 68°C и оканчивая самой активной фазой десорбции при 125°C, для этилцеллозольва данные параметры составляют 5,5–18 минут 120 и 170°C, соответственно.

Степень конверсии для ацетона составила 94,6–98,5% и для этилцеллозольва 81,7–94,3%.

Литература

1. Lomonosov V.A., Panasyugin A.S., Smorygo O.L., Mikutskii V.A. et al. Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts on cellular supports for VOC vapor neutralization// *Catalysis in Industry*, 2010, Vol. 2, No 4, pp. 387 – 392

2. Панасюгин А.С., Ломоносов В.А., Смoryго О.Л. Использование адсорбционно-каталитического метода для очистки вентвыбросов формовочных участков литейных цехов от паров фенола и формальдегида// *Литье и металлургия*. 2014., № 2, с. 19–25.

3. Панасюгин А.С., Силина Т.В., Григорьев С.В., Павловский Н.Д., Машерова Н.П. Обезвреживание паров изомеров амилового спирта адсорбционно-каталитическим методом// *Литье Украины*, 2017, № 5, с. 12–16.

УДК 665.668.5

**Юсевич А.И., Трусков К.И.,
Осипенко Е.М., Куземкин Д.В.**

(Белорусский государственный технологический университет)

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ ИЗ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА ЗАВОДА «ПОЛИМИР» ОАО «НАФТАН»

Неясные перспективы нефтяных топлив, обусловленные бурным развитием электрического автотранспорта, а также тенденциями к переходу на газ в энергетике и морских перевозках, заставляют искать более эффективные пути монетизации нефти. Наиболее надежным из них видится производство нефтехимической продукции и в частности

полимеров. В этой связи аналитики прогнозируют постепенное увеличение нефтехимической составляющей в структуре традиционных НПЗ [1], в том числе за счет ввода и наращивания мощностей установок пиролиза нефтепродуктов – ШФЛУ, нефти, газойлей. Так, на заводе «Полимир», входящем в структуру ОАО «Нафтан», запланирована реконструкция этилен-пропиленовой установки с увеличением производительности [2].

Особенностью пиролиза тяжелого сырья является увеличенный выход жидких продуктов – пироконденсата и тяжелой пиролизной смолы (табл. 1).

Таблица 1 – Выход основных продуктов пиролиза углеводородного сырья на установках этиленового режима

Продукты пиролиза		Сырье пиролиза			
		этан	СУГ	нафта	газойли
Этилен		52,0	31,0–37,0	27,0–29,8	19,0–23,5
Пропилен		1,5	15,0–21,9	14,0–16,4	11,0–12,4
Бутилен-бутадиеновая фракция		2,3	13,5–15,7	9,2–11,0	8,6–9,8
Пироконденсат	Фракция C ₅	0,8	2,8–4,0	4,9–5,3	2,8–3,4
	Фракция C ₆ –C ₁₀	1,3	4,4–7,4	12,7–15,5	11,7–12,4
Тяжелая смола		0,02	0,05–1,1	4,0–5,0	19,2–25,0

Пироконденсат сам по себе является источником ценных нефтехимических продуктов: пентенов, циклопентадиена, бензола, тоуола, ксилолов, а после их выделения может использоваться как компонент автомобильных бензинов или товарных растворителей. Тяжелая пиролизная смола (ТПС) имеет гораздо более сложный состав и характеризуется высоким содержанием би- и полициклических ароматических углеводородов, реакционноспособных непредельных соединений, чаще гибридной структуры, выделять которые сложно либо экономически нецелесообразно из-за малых концентраций индивидуальных веществ. По этой причине вопрос эффективного использования ТПС до сих пор остается открытым, несмотря на большое число исследований в данном направлении. Чаще всего ТПС служит сырьем для производства технического углерода и темных нефтеполимерных смол (НПС). Учитывая, что пиролизные мощности растут быстрее, чем мощности по производству технического углерода, актуальным является расширение областей применения НПС.

Перспективным является использование НПС взамен дефицитных инден-кумароновых каменноугольных смол в качестве мягчителей эластомерных композиций и резин при изготовлении автомобильных шин

и резинотехнических изделий. При этом следует учитывать, что мягчитель, будучи введенным в резиновую смесь, оказывает на нее комплексное воздействие, влияя на вязкость, пластичность, клейкость, коэффициент релаксации, кинетические параметры вулканизации и гистерезисные свойства, плотность сшивки и тепловыделение при деформации вулканизатов. По этой причине к стабильности и воспроизводимости свойств НПС предъявляют повышенные требования. Сложность здесь состоит в том, что состав и свойства тяжелых пиролизных смол, из которых вырабатывают НПС, могут сильно варьироваться в зависимости от характеристик сырья пиролиза, режима его проведения, а также способа выделения ТПС. Все это приводит к трудностям при омологации новых НПС у производителей шин и необходимости разработки индивидуальных протоколов синтеза нефтеполимерных смол из разных ТПС.

Представляемая работа посвящена разработке технологии получения НПС для нужд ОАО «Белшина» из тяжелой пиролизной смолы завода «Полимир». Синтез НПС в лабораторных условиях осуществляли в реакторе из нержавеющей стали Rexo Engineering объемом 1 л, оснащенный лопастной мешалкой, рубашкой с электрообогревом, встроенной петлей охлаждения, а также контроллерами для регулирования температуры, давления и скорости вращения мешалки.

На начальном этапе исследований провели ряд синтезов при температуре 250°C и продолжительности реакции 5 ч, варьируя природу газовой среды (азот или воздух) и давление в реакторе (1–15 бар). За ходом процесса следили, периодически измеряя йодное число (ЙЧ) реакционной смеси и определяя содержание этиленовых связей по инфракрасным спектрам. По завершении синтеза выделяли НПС из реакционной смеси, отгоняя легкие фракции при остаточном давлении 10 мм рт. ст. и барботаже инертным газом.

Было установлено, что природа газовой атмосферы над реакционной смесью и давление в реакторе не оказывают значительного влияния на выход НПС. При этом ЙЧ образцов НПС, полученных в инертной атмосфере, было на 17–30% выше, чем у референтного образца стирол-инденной смолы (СИС), используемой ОАО «Белшина» в качестве мягчителя. Образцы НПС, полученные в воздушной атмосфере, имели ЙЧ на уровне СИС.

Испытания образцов НПС, полученных в инертной атмосфере, в качестве мягчителей показали, что они эффективнее снижают вязкость ненаполненных резиновых смесей по сравнению с СИС и увеличивают коэффициент релаксации не хуже, чем стирол-инденная смола [3]. При этом резиновые смеси, содержавшие НПС, по гистерезисным

свойствам и конфекционной клейкости находились на уровне эластомерной композиции с СИС, однако демонстрировали несколько худшие параметры вулканизации [4]. Последнее обстоятельство было нами связано с более высокими ЙЧ НПС по сравнению с СИС, т.е. бóльшим остаточным содержанием непредельных соединений и, как следствие, избыточной реакционной способностью мягчителя в процессе вулканизации. Поэтому на следующем этапе исследований была поставлена задача поиска оптимальных условий синтеза, позволяющих получать НПС с максимальным выходом и минимальным ЙЧ.

Оптимизацию проводили симплексным методом [5]. Синтез НПС осуществляли в воздушной атмосфере. В качестве оптимизирующих переменных выбрали температуру (t) и продолжительность (τ) синтеза. Критерием оптимальности служил выход НПС с температурой размягчения 90°C по методу кольца и шара. Матрица эксперимента представлена в табл. 2.

Координаты опытов исходного симплекса рассчитывали в кодированных переменных по методике, описанной в [5]. При двух оптимизирующих переменных симплексом является равносторонний треугольник. Координаты каждого последующего опыта рассчитывали в размерных переменных по формуле $x_i = \sum_{j=1}^3 x_{ji} - 2x_i^*$, где j – номер опыта; i – номер фактора (оптимизирующей переменной); x_i^* – значение i -го фактора в самом неудачном опыте предыдущего симплекса с точки зрения критерия оптимальности.

Таблица 2 – Матрица эксперимента по оптимизации условий синтеза НПС

№ опыта	Условия синтеза		Выход НПС, %	Снижение ЙЧ НПС по сравнению с ТПС, %
	t , °C	τ , ч		
Опыты исходного симплекса				
1	250	4	60,9	31,1
2	250	6	62,3	35,6
3	260	5	62,5	32,4
Движение к оптимуму				
4	260	7	65,7	35,7
5	270	6	64,5	27,8

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, самым неудачным опытом исходного симплекса оказался синтез при 250°C и 4 ч: выход НПС был наименьшим, а ЙЧ – наибольшим. Поэтому следующий синтез провели при максимальной температуре начальной серии опытов, 260°C, и увеличенном до 7 ч времени реакции. Это позволило получить наибольший выход и наименьшее ЙЧ НПС. Дальнейшее повышение температуры синтеза привело к снижению выхода и увеличению ЙЧ НПС, вероятно, из-за ускорения побочных реакций термодеструкции.

Таким образом, дальнейшее снижение ЙЧ НПС возможно за счет увеличения продолжительности синтеза при 250–260°C, применения катализаторов, ускоряющих полимеризацию, либо путем гидрирования НПС непосредственно в реакционной смеси или после выделения из нее.

Литература

1. Акишин, Д. Не пиролизом единым. Как нефтехимия может спасти НПЗ [Электронный ресурс] / Д. Акишин // Химическая промышленность. Приложение к газете «Коммерсантъ». 11.07.2019. № 120. С. 3. URL: <https://www.kommersant.ru/doc/4026276>.

2. Перспективы развития [Электронный ресурс] // Официальный сайт завода «Полимир» ОАО «Нафтан». URL: <http://www.polymir.by/prospect>.

3. Юсевич, А.И. Получение нефтеполимерной смолы с заданными свойствами из тяжелой смолы пиролиза / А.И. Юсевич, К.И. Трусков, Ж.С. Шашок, Е.П. Усс, С.А. Перфильева // Труды БГТУ. Сер. 2. Хим. технол., биотехнол., геозкол. – 2018. – №1 (205). – С. 147–153.

4. Перфильева, С.А. Исследование влияния нефтеполимерных смол на свойства ненаполненных эластомерных композиций / С.А. Перфильева, Ж.С. Шашок, Е.П. Усс, А.И. Юсевич, К.И. Трусков // Труды БГТУ. Сер. 2. Хим. технол., биотехнол., геозкол. – 2018. – №1 (205). – С. 92–98.

5. Юсевич, А. И. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов [Электронный ресурс] / А. И. Юсевич. – Минск: БГТУ, 2013. – 135 с. URL: <https://elib.belstu.by/handle/123456789/23714>.

УДК 678.4.065.002.8:665.6.033

Юсевич А.И., Куземкин Д.В.

(Белорусский государственный технологический университет)

НА ПУТИ К ЦИРКУЛЯРНОЙ ЭКОНОМИКЕ: ХИМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материалы на основе синтетических полимеров находят применение практически во всех сферах человеческой деятельности благодаря уникальному сочетанию качеств: прочности, легкости, долговечности, технологичности в обработке и относительной дешевизне. Не удивительно, что спрос на них постоянно растет. В мировом масштабе ежегодное производство базовых полимеров, смол и эластомеров

приближается к 400 млн. т, увеличившись за последние двадцать лет в 2,5 раза [1]. Ожидается, что в ближайшие двадцать лет оно еще как минимум удвоится [2]. Срок службы изделий из полимеров варьируется в среднем от 1 года для упаковки до 30–40 лет для конструкционных и строительных материалов, после чего они становятся отходами. Образование первичных полимерных отходов в мире достигло 300 млн. т в год [1] и продолжает увеличиваться.

Полимерные отходы можно направлять на переработку (рециклинг) либо сжигать с производством энергии. Сжигание как утилизационная технология дает быстрый экономический эффект, однако не рационально с точки зрения термодинамики, т. к. на производство полимерного материала всегда расходуется значительно больше энергии, чем удастся извлечь и использовать в результате сжигания. Кроме того, безвозвратно теряется первичное углеводородное сырье и в атмосферу поступает избыточное количество углекислого газа.

Среди методов рециклинга полимерных материалов можно выделить первичные, вторичные и третичные. К первичным относятся методы механической переработки отходов под воздействием повышенных температур и давлений с получением того же продукта, что и из первичного полимера. Первичному рециклингу хорошо поддаются термопластичные полимеры (ПЭВД, полипропилен, полистирол, поликарбонат и пр.). Такой подход к переработке полимерных отходов является предпочтительным, т. к. позволяет сохранить максимальное количество энергии, потраченной на производство первичного материала. Однако он не может быть применен, если требуется переработать смеси разнородных полимеров (в т. ч. многослойные пленки), термореактивные смолы, сшитые полимеры либо высоконаполненные полимерные композиционные материалы, например, угле- и стеклопластики, резины. Кроме того, при тепловой обработке термопластов происходит частичная деструкция макромолекул, из-за чего качество изделий из вторичного сырья бывает хуже, чем из первичных полимеров.

Вторичный рециклинг заключается в механической или механохимической переработке отслуживших полимерных изделий с получением продукции иного назначения, как правило, менее ценной. Выгода в данном случае обусловлена снижением энергозатрат на процесс, т. к. для изготовления аналогичной продукции из первичного нефтехимического сырья потребовалось бы гораздо больше энергии. Вторичному рециклингу могут быть подвергнуты все полимерные материалы, которые не годятся для рециклинга первичного. Переработка, как правило, начинается с дезинтеграции материала, в результате чего получают чипсы, гранулы, крошка или порошок. Затем термопластичные

полимеры перерабатываются в изделия обычными для них способами, например, литьем под давлением. Отходы термореактивных смол, сшитых и наполненных полимеров в измельченном виде применяются в качестве наполнителей в новых композиционных материалах. Так, например, резиновую крошку, полученную дроблением изношенных автомобильных шин, вводят в состав дорожных асфальто-бетонных покрытий, строительных бетонов и пр. Однако вторичный рециклинг, строго говоря, не решает проблему утилизации полимерных отходов, а лишь откладывает ее решение на более поздний период, т. к. изделия, полученные из вторичного сырья, рано или поздно сами станут трудно перерабатываемыми отходами.

Третичный рециклинг полимерных отходов связан с их химической переработкой, поэтому его можно назвать химическим рециклингом. В результате химического рециклинга полимер разрушается до своих структурных блоков (мономеров) или других низкомолекулярных веществ, из которых затем могут быть получены новые полимеры или другая ценная химическая продукция. Химический рециклинг не предоставляет выигрыша в энергии по сравнению с производством полимерных материалов из первичного сырья, поэтому с точки зрения традиционной линейной экономики он не выгоден. Однако он позволяет в полной мере реализовать принцип замкнутого использования материальных ресурсов, являющийся краеугольным камнем циркулярной экономики – новой, набирающей силу парадигмы промышленно развитых стран, призванной обеспечить устойчивое развитие цивилизации с минимальным уроном окружающей среде.

К методам химического рециклинга следует, в первую очередь, отнести деполимеризацию высокомолекулярных соединений до исходных низкомолекулярных веществ или мономеров, из которых затем заново может быть синтезирован тот же полимер. Это метод успешно применяется для ряда гетероцепных полимеров, например, полиэтиленгликольтерефталата. Однако деполимеризацию карбоцепных полимеров, отличающихся большой прочностью химических связей, осуществить трудно. С другой стороны, сложности возникают и при попытках селективно разрушить поперечные связи между макромолекулами в сшитых полимерных матрицах с целью облегчения их дальнейшей переработки. Примером может служить девулканизация резины с получением т. н. регенерата. В процессе разрушения вулканизационной сетки из сульфидных связей частичной деструкции подвергаются и молекулы каучука, что не позволяет в дальнейшем получать на основе регенерата изделия, например, автомобильные шины, не уступающие по качеству продукции из первичной резины.

Наиболее универсальными методами химического рециклинга полимерсодержащих отходов являются пиролиз и сольволиз. Пиролиз при высоких температурах приводит к выделению большого количества газов и образованию жидких фракций сложного состава. Поэтому в большинстве научных работ исследуется возможность использования продуктов пиролиза в качестве моторного или котельного топлива, что в конечном счете сводит переработку полимерных отходов к сжиганию с присущими ему недостатками, обсуждавшимся выше.

Сольволиз подразумевает обработку полимерных материалов растворителями при повышенных температурах, что приводит к деструкции химических связей, как и при пиролизе. Однако по сравнению с пиролизом сольволиз имеет ряд существенных преимуществ: меньше температуры процесса и температурные градиенты в реакционной среде, в результате чего уменьшаются перегревы и снижается газообразование; разбавитель подавляет вторичные реакции конденсации и полимеризации, приводящие к твердым продуктам; возможно получение индивидуальных химических соединений с высоким выходом. Сольволиз предоставляет широкие возможности при переработке полимеров различной природы за счет варьирования природы растворителя, температуры, давления, применения катализаторов, проведения процесса в докритических или сверхкритических условиях. Не случайно сольволиз считается лучшим способом переработки отходов углепластиков: обработка их растворителями при температурах около 350°C позволяет разложить связующую термореактивную смолу до растворимого состояния с получением низкомолекулярных продуктов, имеющих химическую ценность, а также извлечь дорогостоящие высокомолекулярные углеродные волокна в чистом виде практически без потери физико-механических свойств [3].

При изучении термического сольволиза изношенных автомобильных шин в Белорусском государственном технологическом университете было установлено, что изменяя природу растворителя и температуру обработки можно варьировать в широких пределах фракционный и химический состав жидких продуктов термолиза резины. При этом практически не образуется газообразных и вторичных твердых продуктов (кокса). Последнее обстоятельство позволяет извлекать из резиновых отходов технический углерод с высокой удельной поверхностью, пригодный для повторного применения в качестве высокодисперсного наполнителя полимерных матриц. В ходе исследований, регулируя окислительно-восстановительные свойства среды, удалось подобрать условия, при которых из одной и той же резины на основе каучука СКИ-3 можно получать с высоким выходом лимонен либо

n-цимол, каждый из которых может представлять интерес в качестве сырья для нефтехимии.

Таким образом, химический рециклинг полимеров как метод переработки отходов наилучшим образом соответствует принципам экономики замкнутого цикла, являющейся неотъемлемой частью назревающей Четвертой промышленной революции. Среди методов химического рециклинга сшитых высоконаполненных полимерных материалов наиболее перспективным, по нашему мнению, является термический сольволиз в силу своей универсальности, гибкости и энергетической эффективности.

Литература

1. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made // Science Advances. 2017. Vol. 3, No. 7. Art. No. e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
2. The new plastics economy: Rethinking the future of plastics & catalysing action [Электронный ресурс] / The Ellen MacArthur Foundation. URL: https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/NPEC-Hybrid_English_22-11-17_Digital.pdf (дата обращения: 03.10.2018).
3. Jobs S., Leeke G.A., Mativenga P.T., Oliveux G., Pickering S., Shuiab N.A. Composites recycling: Where are we now? [Электронный ресурс] / <https://compositesuk.co.uk/system/files/documents/Recycling%20Report%202016.pdf> (дата обращения: 07.09.2019).

УДК 001-051:378

Никоненко Н.А., Сутурин А.К.

(ГУ «Белорусский институт системного анализа
и информационного обеспечения научно-технической сферы»)

ПРОБЛЕМЫ ПОДГОТОВКИ НАУЧНЫХ КАДРОВ ВЫСШЕЙ КВАЛИФИКАЦИИ ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА БЕЛАРУСИ

В Беларуси подготовка научных работников высшей квалификации (НРВК) осуществляется в системе аспирантуры и докторантуры. Для целей планирования и контроля подготовки НРВК, а также обеспечения органов государственного управления оперативной информацией о состоянии послевузовского образования создана республиканская система мониторинга подготовки НРВК [1]. Информационно-аналитическое

сопровождение системы мониторинга осуществляет государственное учреждение «Белорусский институт системного анализа и информационного обеспечения научно-технической сферы». Неотъемлемой частью системы мониторинга является автоматизированная информационно-аналитическая система мониторинга подготовки научных работников высшей квалификации (АСМ НРВК), функционирующая с 2012 г. [2]. В настоящее время АСМ НРВК является единственным информационным ресурсом, позволяющим осуществлять автоматизированный мониторинг подготовки НРВК в масштабах республики и обеспечивать анализ динамики развития послевузовского образования по широкому спектру показателей [3]. Материалы данного доклада подготовлены на основе данных АСМ НРВК.

В Республике Беларусь по состоянию на начало 2019 г. за счет средств республиканского бюджета образовательные программы аспирантуры (адъюнктуры) реализовывали 123 организации (48 учреждений образования и 75 иных организаций), докторантуры – 68 организаций (32 учреждения образования и 36 иных организаций).

На начало 2019 г. численность лиц, осваивающих содержание образовательных программ аспирантуры (адъюнктуры), составила 5357 чел., из них: 4908 граждан Республики Беларусь и 449 граждан иностранных государств. За счет республиканского бюджета обучалось 4146 чел. Выпуск из аспирантуры (адъюнктуры) в 2018 году составил 857 чел., из них 792 чел. – граждане Республики Беларусь и 65 чел. – иностранные граждане. На начало 2019 г. общая численность лиц, обучающихся в докторантуре, – 572 чел., из них – 562 чел. граждане Республики Беларусь и 10 чел. граждане иностранных государств. По итогам 2018 г. выпуск из докторантуры в целом по республике – 67 чел.

Важным условием инновационного развития нефтехимического комплекса страны, повышения качества его продукции является научное обеспечение отрасли, что предполагает привлечение к исследованиям и разработкам высококвалифицированных ученых, главным образом, в области химических и технических наук (в том числе химических технологий), а также наук о Земле.

Основной вклад в подготовку НРВК для химического и нефтехимического комплекса страны вносят учреждения образования Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), Белорусский национальный технический университет (БНТУ), Белорусский государственный университет (БГУ), Гродненский государственный университет, Полоцкий государственный университет, ряд научных организаций НАН Беларуси, а также НПЦ по геологии.

Номенклатура специальностей научных работников Республики Беларусь включает всего 464 специальности, в том числе 17 специальностей химической отрасли наук, но подготовка НРВК в республике осуществляется не по всем из них. Доля обучающихся в аспирантуре в 2019 г. по химическим специальностям составляет примерно 2,0 % от общей численности аспирантов по республике.

В 2018 г. ученая степень кандидата химических наук была присуждена всего лишь 10 ученым Республики Беларусь.

Наиболее востребованными специальностями, связанными с воспроизводством научно-педагогических кадров и с кадровым обеспечением химической, нефтегазохимической отрасли страны, в настоящее время являются «Органическая химия», «Физическая химия» и «Аналитическая химия» (таблица). Вместе с тем следует отметить, что по специальности 02.00.13 «Нефтехимия», наиболее тесно связанной с проблематикой научных исследований для развития нефтехимического комплекса, подготовка НРВК в Республике Беларусь не ведется.

По шести специальностям технических наук, необходимым для развития технологий и производств химической отрасли, проходят подготовку в аспирантуре 51 чел., из них примерно 70,0 % (35 чел.) по многопрофильной специальности «Материаловедение». В докторантуре обучается 7 чел. по трем рассматриваемым техническим специальностям, причем 5 из них – в докторантуре БГТУ.

Для развития нефтехимической отрасли весьма актуальными являются также диссертационные исследования по специальностям в области наук о Земле, связанным с исследованиями и разработкой методов разведки, добычи нефти, газа и других ископаемых. В настоящее время по таким специальностям в системе аспирантуры осуществляется подготовка 33 чел., из них 52,0% (17 чел.) по специальности «Общая и региональная геология». Вместе с тем, в настоящее время подготовка НРВК по специальностям с шифрами 25.02.02, 25.02.03, 25.02.04, важным для развития нефтехимического комплекса страны, не ведется (таблица).

Следует отметить, что на нужды развития химического и нефтегазохимического комплекса косвенно могут быть направлены диссертационные исследования и по некоторым непрофильным специальностям из иных отраслей науки, например, «Экология», «Экономика и управление народным хозяйством».

По заказу организаций концерна «Белнефтехим» в настоящее время ведется подготовка в аспирантуре 11 чел., из них 6 чел. – в области наук о Земле, 4 чел. – в области технических наук и 1 чел. по специальности 03.02.08 «Экология» (см. примечание к таблице).

Таблица – Показатели подготовки научных кадров высшей квалификации в системе аспирантуры (А) и докторантуры (Д) в 2019 году по специальностям, необходимым для обеспечения развития нефтехимического комплекса страны

Шифр	Отрасль науки и наименование специальности	Численность обучающихся, чел.	
		А	Д
Химические науки			
02.00.02	Аналитическая химия	9	3
02.00.03	Органическая химия	16	4
02.00.04	Физическая химия	12	2
02.00.06	Высокомолекулярные соединения	7	1
02.00.13	Нефтехимия	0	0
Технические науки			
05.05.06*	Горные машины	4	0
05.16.09*	Материаловедение (по отраслям)	35	2
05.17.01	Технология неорганических веществ	2	1
05.17.06*	Технология и переработка полимеров и композитов	8	4
05.17.07	Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ	1	0
05.17.08	Процессы и аппараты химических технологий	1	0
Науки о Земле			
25.01.01*	Общая и региональная геология	17	0
25.01.07*	Гидрогеология	2	0
25.01.12*	Геология, поиски и разведка нефтяных и газовых месторождений	7	0
25.02.01	Обогащение полезных ископаемых	1	0
25.02.02	Технология и техника геологоразведочных работ	0	0
25.02.03	Технология бурения и освоения скважин	0	0
25.02.04	Горнопромышленная и нефтегазопромысловая геология, геофизика, маркшейдерское дело и геометрия недр	0	0
25.02.05	Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений	1	0
25.02.07	Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ	2	0
25.02.10	Геотехнология (подземная, открытая и строительная)	3	0

* *Примечание.* По данным специальностям подготовка осуществляется по заказу организаций концерна «Белнефтехим».

Примерно 3,5 % от численности работников, выполняющих научные исследования и разработки в организациях концерна, – лица с ученой степенью. И это весьма хорошие показатели по сравнению с иными организациями реального сектора экономики республики, где востребованность и доля работников с учеными степенями пока весьма низкая.

С целью обеспечения развития наукоемких производств нефтехимического комплекса страны необходимо расширять подготовку НРВК, особенно по химическим специальностям. Учреждения послевузовского образования, должны быть в большей степени ориентированы на подготовку НРВК для высокотехнологичных предприятий и организаций реального сектора экономики. Особое внимание следует уделять интеграции высшей школы, науки и производственных предприятий. Положительными примерами такой интеграции могут служить Научно-технологический парк БНТУ «Политехник», Республиканский научно-практический центр нефтехимических технологий и производств БГТУ, создание отраслевых лабораторий в научных организациях НАН Беларуси.

Литература

1. Войтов, И.В. Система планирования, финансирования и контроля подготовки научных работников высшей квалификации в Республике Беларусь. / И.В. Войтов, С.В. Никонович, М.И. Артюхин и др. / Новости науки и технологий, 2006. №1. – С. 21–36.

2. Постановление Государственного комитета по науке и технологиям от 9 января 2012 г. № 1 «Об утверждении Положения о республиканской системе мониторинга подготовки научных работников высшей квалификации в Республике Беларусь».

3. Сутурин, А.К. Применение автоматизированной информационно-аналитической системы мониторинга подготовки научных работников высшей квалификации для анализа динамики развития послевузовского образования в Республике Беларусь / А.К. Сутурин, Н.А. Никоненко / Цифровая трансформация. 2018. №2. – С. 54–59.

УДК 66.011

Кадиев Х.М.

(Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН)

О ПРОЦЕССАХ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ В РАБОТАХ С.Н. ХАДЖИЕВА

С.Н. Хаджиев – широко признанный специалист в области катализа, нефтепереработки и нефтехимии. Он известен своими работами в области химии углеводородов, в первую очередь, высокомолекулярных соединений нефти, тяжелых остатков нефти, синтеза и использования твердых суперкислот на основе высококремнистых цеолитов.

С.Н. Хаджиев – автор и соавтор 840 научных работ, в том числе 220 авторских свидетельств и патентов. Его научные труды по комплексному решению проблемы разработки и внедрения комбинированных систем глубокой переработки нефти имеют первостепенное научное и большое практическое значение [1].

Исследования С.Н. Хаджиева с сотрудниками, отличающиеся четкой направленностью на решение важнейших задач, составили научную основу новых реализованных в промышленности процессов термокаталитических превращений высокомолекулярных углеводородов, в том числе комплексов глубокой (до 95%) переработки нефти высокомолекулярной части.

Обширные исследования С.Н. Хаджиева по гидродинамике проточных реакторов с восходящим газокатализаторным потоком и кинетике реакций разрыва С–С связей и Н-переноса в высокомолекулярных углеводородах и нефтяных фракциях на цеолитах в нестационарных условиях при временах контакта от 0,1 до 3 сек завершились разработкой оригинального высокопроизводительного лифт-реактора, скорость реакции в котором увеличивается практически на два порядка [2].

Новый реактор каталитического крекинга получил широкое применение в промышленности при переработке вакуумного газойля в составе новых комплексов глубокой переработки нефти Г-43-107 и КТ-1, построенных на НПЗ г.г. Омске, Москве, Уфе, Грозном, Азербайджане, Болгарии, Казахстане, Литве, Украине и обеспечивающих глубину переработки нефти 80–85% вместо 65–67%, характерных для процессов, ранее действовавших в промышленности. Новые разработки применили также при реконструкции действующих малоэффективных установок каталитического крекинга вакуумного газойля в г.г. Ангарске, Красноводске, Уфе, Кременчуге и за рубежом (НР Куба).

Фундаментальные исследования в области термического превращения тяжелого сырья позволили установить закономерности влияния активирующих и модифицирующих добавок на процесс термической деструкции нефтяных дисперсных систем, выявлены неизвестные ранее для условий висбрекинга закономерности термодеструктивного превращения высокомолекулярных компонентов сырья, образования продуктов уплотнения и их зависимость от физико-химических свойств исходного сырья. На основе полученных закономерностей сформулированы научные основы и создан инициированный высокоэффективный процесс висбрекинга, благодаря внедрению которого стало возможным эффективное применение крупнотоннажного процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята в схемах

глубокой переработки нефти. Технология висбрекинга высокомолекулярных углеводородов успешно реализована на новых установках переработки гудрона мощностью 1, 5 млн. т/год, построенных на НПЗ в РФ (Омске), в Казахстане, Литве и Болгарии.

Дальнейшее развитие процессы глубокой переработки тяжелого сырья получили в работах Хаджиева С.Н. по разработке технологии гидроконверсии высокомолекулярных углеродсодержащих материалов в трехфазной системе с наноразмерными частицами гетерогенного катализатора[3-5].

Общим для всех существующих технологий переработки тяжелого углеводородного сырья является применение каталитических систем с нанесенными на носитель активными каталитическими элементами. Структура таких катализаторов накладывает ограничения на качество перерабатываемого сырья, в частности по содержанию каталитических ядов (тяжелые металлы), содержанию асфальто-смолистых веществ. Поэтому интерес представляют исследования по разработке новых технологических процессов с использованием свойств наноразмерных каталитических систем, способных работать продолжительное время без дезактивации, обладающих высокой активностью в разрыве С-С, С-S и С-N связей.

Под научным руководством и непосредственном участии С.Н. Хаджиева разработаны научные основы нового процесса практически безотходной переработки высокомолекулярной части нефти, природного битума, биомассы и твердых полимерных отходов в ценные продукты с применением наноразмерных частиц катализатора. Изучены закономерности и условия формирования наноразмерных частиц каталитических компонентов в углеводородной среде. Выполнен комплекс исследований гидрогенизационной переработке высокомолекулярных соединений нефти – гудрона, а также природного битума, битуминозной нефти, полимеров и непищевой биомассы, найдены принципиально новые наноразмерные каталитические системы высокоэффективные в превращении высокомолекулярных соединений. Новая технология существенно отличаются от традиционных подходов и способов осуществления термокаталитических процессов с подводом водорода из вне и реализована в базовой технологии опытно-промышленной установки гидроконверсии в ПАО Татнефть (АО ТАНЕКО).

Хаджиев С.Н. внес значительный вклад в развитие теории и технологии гидрогенизационной переработки тяжелого нефтяного сырья с применением наноразмерных частиц катализатора.

Литература

1. Макарьев С.В., Хаджиев С.Н., Круглова Т.Ф., Имаров А.К. Комбинированная система глубокой переработки мазута КТ-1 «Технология глубокой переработки нефтяного сырья» // Труды ГрозНИИ, 1981 г., вып. 36, с. 3–97.
2. Хаджиев С.Н., Суворов Ю.П., Зиновьев В.Р. др. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах // М., Изд. «Химия», 1982, 280 с.
3. Khadzhiev S.N., Kadiev Kh.M., Yampolskaya G.P., Kadieva M.Kh. Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2013. – Vol. 197–198. – P. 132–145.
4. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Синтез и свойства наноразмерных систем эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // *Нефтехимия*. 2014, т. 54, № 5, с. 327–351.
5. Хаджиев С.Н., Максимов А.Л., Кадиев Х.М. Наноразмерные катализаторы для нефтепереработки и нефтехимии // В кн. «Наноматериалы: свойства и перспективные приложения» под ред. Ярославцева А.Б. – М.: Научный мир, 2014. – 456 с.: илл. С. 330–354.

Секция II
ПРОБЛЕМЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ
НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ, РАЗВИТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ
НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ
ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
УГЛЕВОДОРОДОВ

УДК 622.276.05

Аксенов Д.А., Асадчев А.С.
(Гомельский государственный технический университет
имени П.О.Сухого)

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕВОДА СКВАЖИН
НА ИСТОЩЕННЫХ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ
В ПОДЗЕМНЫЕ ХРАНИЛИЩА ГАЗА

В результате длительной эксплуатации нефтяных месторождений доля извлекаемых запасов в них неминуемо снижается, а затраты по добыче нефти увеличиваются, вплоть до достижения значения нерентабельности. Одним из методов решения вопроса эксплуатации нерентабельных нефтяных месторождений, может стать перевод их в разряд подземных хранилищ газа (ПХГ).

Подземное хранилище газа – это комплекс инженерно-технических сооружений: в пластах-коллекторах геологических структур, горных выработках, а также в выработках-ёмкостях, предназначенных для закачки, хранения и последующего отбора газа, – который включает участок недр, ограниченный горным отводом, фонд скважин различного назначения, системы сбора и подготовки газа, компрессорного цеха [1].

Основной активный объём ПХГ в мире [2] находится в истощённых месторождениях нефти и газа 81,6%, на втором месте находятся водоносные горизонты 14,5%, на третьем месте – соляные каверны 3,9%, и, вообще, незначительную долю (0,02%) занимают выработанные шахты (Рис. 1.).

Для сооружения ПХГ будут использоваться уже эксплуатировавшиеся нефтяные скважины, выведенные из действующего фонда истощённого месторождения.

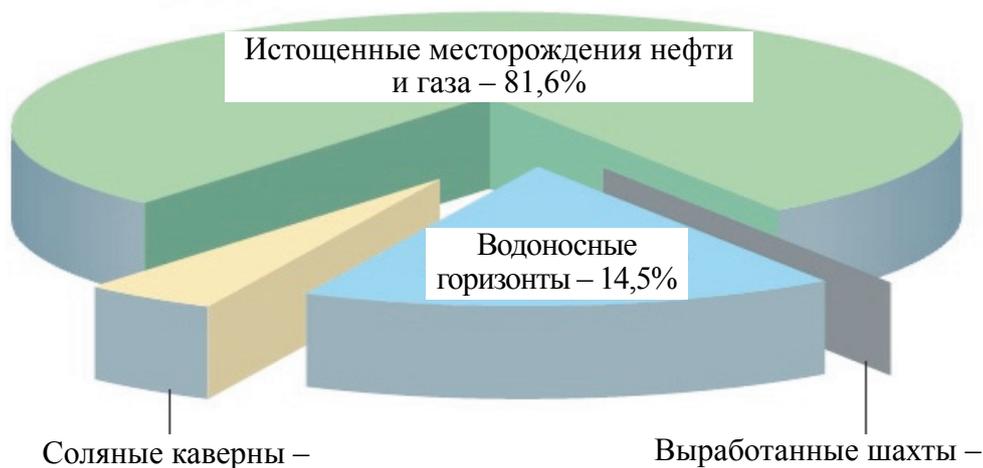


Рисунок 1 – Глобальное распределение ПХГ по типам активных объёмов

В связи с этим необходимо изучить техническое состояние скважин, истощённого месторождения с целью оценки возможности их использования в качестве ПХГ.

Изучение технического состояния осуществляется методами радиометрии, термометрии, акустической цементометрии.

При контроле технического состояния скважины производятся и решаются следующие задачи:

- определение качества цементирования и состояния цементного камня во времени;
- установление местоположения муфтовых соединений колонны, участков перфорации, толщины и внутреннего диаметра обсадных колонн;
- выявление дефектов в обсадных и насосно-компрессорных трубах (отверстия, трещины, вмятины);
- определение мест притока или поглощения и интервалов затрубной циркуляции жидкости;
- контроль за установкой глубинного оборудования;

Методы контроля технического состояния нефтяных скважин подразделяются на следующие группы [3]:

1. Методы определения геометрии ствола (инклинометрия, профилометрия, кавернометрия);
2. Акустические методы изучения преломленных (АКЦ, ВАК), либо отраженных (САТ) ультразвуковых волн;
3. Пассивная акустика (шумометрия);
4. Электромагнитные методы (ЛМ, ЭМДС);

5. Радиоактивные методы (гамма-гамма толщинометрия, гамма-гамма цементометрия);

6. Другие методы.

При выборе возможных скважин для перевода их эксплуатации в качестве ПХГ, необходимо опираться на отличительные особенности выбора истощенного месторождения для последующей эксплуатации ПХГ [4]:

- глубина залегания пласта-коллектора до 2000 м, в отдельных случаях возможно создание хранилищ на глубине до 4000 м;

- начальные коэффициенты аномальности пластовых давлений от 0,2 до 1,2;

- коэффициент аномальности максимальных давлений в хранилищах следует определять в зависимости от геологических условий структуры ПХГ;

- пластовые температуры в объектах хранения и по стволу скважин обычно составляют 8–35°C и в отдельных случаях могут достигать 80–90°C;

- устьевые температуры при отборе и закачке газа колеблются в пределах 4–75°C;

- дебиты скважин изменяются от 20 до 1500 тыс. м³/сут.;

- устьевые давления при отборе и закачке газа колеблются в пределах от 1,5–2,0 до 18,0 МПа;

- строительство скважин проводится в различных геологических условиях, в том числе при наличии в разрезе зон с осложнениями (поглощениями, газопроявлениями, коррозионно-опасными зонами и др.) и питьевых водоносных горизонтов;

- терригенные пласты-коллекторы склонны к разрушению даже при незначительных депрессиях;

- конструкция скважин должна обеспечивать пакерную схему эксплуатации;

- современное состояние методов борьбы с гидратообразованием, солеобразованием, разрушением пласта и фильтра, износом НКТ и устьевого оборудования определяет необходимость периодического проведения капитальных ремонтов скважин.

Особые, отличные от стандартных, повышенные требования к скважинам, подлежащим использованию в качестве ПХГ, вызваны необходимостью:

- Обеспечения долголетней службы скважины в связи с продолжительной эксплуатацией ПХГ.

- Принятия дополнительных мер безопасности по предупреждению неконтролируемого выхода газа из скважин на дневную

поверхность, загрязнения подземных источников водоснабжения и воздушного бассейна в связи с расположением объектов ПХГ обычно вблизи крупных городов и густонаселенных районов.

- Учета многократных и значительных изменений давления и температуры в стволе и призабойной зоне скважин в зависимости от режимов эксплуатации, сезонного чередования закачки и отбора газа, а также изменения технологических параметров работы скважины;
- Обеспечение сохранения естественной проницаемости пород в призабойной зоне скважин при вскрытии пласта, освоении скважин в условиях изменений (резких) пластового давления в течение годового цикла работы ПХГ.

Литература

1. Самсонов Р. О., Бузинов С. Н., Рубан Г. Н., Джафаров К. И. История организации подземного хранения газа в СССР – России. Георесурсы 4 (36) 2010, С. 2-8.
2. Брагинский О. Б. Нефтегазовый комплекс мира. — М.: РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2006.
3. Ермилов О.М., Ремизов В.В., Ширковский А.И., Чугунов Л.С. Физика пласта, добыча и подземное хранение газа. — М.: Наука, 1996, 541 с.
4. Меркулов В.П. Геофизические исследования скважин. – Т.: Издательство ТПУ, 2008, 139 с.

УДК: 622.276.4

Антусёва А.В., Господарёв Д.А.,
Ткачёв Д.В., Лымарь И.В.

(РУП «Производственное объединение «Белоруснефть»)

СОСТАВЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

В настоящее время большинство крупнейших в мире разрабатываемых месторождений, в частности в Республике Беларусь, выходят на поздние стадии производства, а их остаточным запасам присущи сложные условия нефtezалегания. В частности, большинство нефтеносных залежей Беларуси приурочено к карбонатным коллекторам, которые характеризуются сложным строением пустотного пространства, включающего систему пор, каверн и трещин. Высокоэффективным способом вовлечения в эксплуатацию таких объектов с дополнительной добычей

нефти является применение физико-химических методов воздействия на пласт, направленных на повышение фильтрационного сопротивления промытых каналов посредством воздействия потокоотклоняющими композициями.

Специалистами БелНИПИнефть разработан достаточно широкий ряд составов, нашедших применение в технологиях повышения нефтеотдачи (ПНП) на месторождениях Беларуси.

Сшивающиеся полимерные системы на основе разбавленных водных растворов полиакриламидов (ПАА) и ацетата хрома. Принцип работы композиций основан на способности макромолекул растворенного в воде ПАА взаимодействовать с присутствующими в растворе катионами поливалентных металлов, в частности, с Cr^{3+} , посредством образования координационных связей. В результате образуется гидрогель, основой которого является трехмерная структура из пространственно сшитых макромолекул ПАА. Таким гидрогелям присущи вязкоупругие свойства и адгезия к породе, за счет чего они обладают высокой гидроизолирующей способностью.

Термотропные водные растворы метилцеллюлозы с добавками регуляторов гелеобразования. Возможность применения термотропных композиций в технологиях ПНП обусловлена способностью изначально низковязких растворов метилцеллюлозы после их закачки в пласт при повышенной температуре обратимо превращаться в коллоидные гидрогели (при охлаждении гель вновь переходит в состояние раствора). Температуру и скорость фазового перехода «раствор – гель» можно регулировать добавками различных органических и неорганических веществ.

Неорганические композиции на основе гидросиликата натрия и инициаторов гелеобразования. Процесс гелеобразования щелочного композиционного раствора на основе дисперсного гидросиликата натрия при участии добавок функционально активных модификаторов (реагенты кислотного типа) обусловлен понижением рН смеси из сильнощелочной области до нейтральной или слабокислой. В результате протекания серии физико-химических процессов с участием активных силанольных групп образуются гели с прочными силоксановыми связями. Перспективность использования составов обусловлена технологичностью приготовления рабочих растворов с низкой вязкостью, устойчивостью силикагелей к воздействию высоких температур, несклонность к термоокислительной и биологической деструкции, экологичность.

Водные дисперсии нефтешламов (ВДНШ). Технология основана на нагревании нефтешламов – отходов подготовки нефти – выше температуры плавления содержащихся в них парафинов и последующем

диспергировании в пресной воде с помощью специально подобранных ПАВ. Полученные таким образом ВДНШ в поверхностных условиях представляют собой маловязкие и агрегативно устойчивые дисперсные системы. Под действием пластовой температуры и минерализованной воды ВДНШ теряют устойчивость, отделяют воду и образуют высоковязкий коагулят из слипшихся частиц нефтешлама, выполняющий роль гидродинамического барьера. В водную фазу, отделившуюся после коагуляции ВДНШ, частично переходит ПАВ. Экспериментально доказано, что этот водный фильтрат обладает поверхностной активностью и нефтеотмывающей способностью, т. е. ВДНШ является композицией многофункционального – потокоотклоняющего и нефтеотмывающего действия.

Актуальность проблем извлечения остаточных активных запасов нефти стимулирует исследования в направлении расширения функциональных возможностей композиций для ПНП.

УДК: 622.276.6

Гавриленко А.И., Ткачѳв Д.В., Лымарь И.В.
(РУП «Производственное объединение «Белоруснефть»)

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НАПРАВЛЕННОГО
КИСЛОТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НЕОДНОРОДНЫЕ
КАРБОНАТНЫЕ ПЛАСТЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
РУП «ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ
ОБЪЕДИНЕНИЕ «БЕЛОРУСНЕФТЬ»**

Карбонатные нефтяные коллекторы Беларуси характеризуются наличием участков продуктивных горизонтов, весьма неоднородных по своим фильтрационным свойствам, в которых имеются как высокопроницаемые, так и низкопроницаемые прослои. В этих условиях обычные кислотные обработки, как правило, являются неэффективными, поскольку кислотный состав при закачке поступает преимущественно в высокопроницаемые интервалы, делая пласт еще более неоднородным. В связи с этим при обработках данных коллекторов нашли широкое применение направленные кислотные обработки (НКО), суть которых состоит в поочередной порционной закачке в пласт временно-блокирующих составов и интенсифицирующей кислотной композиции.

В результате серии лабораторных, модельных и опытно-промысловых работ, выполненных в БелНИПИнефть, в производство внедрены

и успешно применяются технологии направленного кислотного воздействия на неоднородные пласты месторождений РУП «Производственное объединение «Белоруснефть».

Технология НКО с использованием нефте-кислотной эмульсии (НКЭ) заключается в последовательном проведении работ по ограничению приемистости высокопроницаемых интервалов путем закачки в них высоковязкого эмульсионного состава и увеличении продуктивности низкопроницаемых толщин путем обработки их кислотным составом. Приготовление НКЭ на основе раствора соляной кислоты и раствора ПАВ Гидрофобизатора АБР на углеводородной основе в промышленных условиях производится с использованием смесителя гидродинамического кавитационного конструкции БелНИПИнефть. Анализ промысловых проб НКЭ показал их преимущества перед составами, приготовленными в лабораторных условиях.

Технология НКО с использованием газированного азотом кислотного состава (ГАКС) заключается в закачке в пласт кислотного состава с пенообразователем в виде ПАВ и газовой фазой (азот) со степенью аэрации в нормальных условиях от 20 до 300. Закачка компонентов системы производится через аэратор А350 конструкции БелНИПИнефть. Преимуществами данной технологии являются возможность самоочистки скважины после закачки ГАКС за счет энергии сжатого газа, вводимого в кислоту, а также проникновение аэрированного кислотного раствора в пласт за счет снижения газом поверхностного натяжения кислоты на границе с породой.

Технология НКО с использованием самоотклоняющегося кислотного состава (СКС). В основе действия СКС лежит его способность преобразовывать несущую их кислоту в вязкоупругий гель в ходе реакции кислоты с породой. Образовавшийся гель создает эффективное локальное отклонение новых порций кислотного состава к ранее необработанным участкам пласта, т.е. технология позволяет отклонять последующие порции композиции в менее проницаемые участки. Таким образом, достигается более равномерная обработка по объёму с созданием сети каналов-червоточин.

Технология интенсификации с предварительной изоляцией (ИПИ) заключается в комплексном воздействии на неоднородный высокообводнённый пласт с целью снижения обводнённости и увеличения нефтеотдачи путем поочередной обработки водоизолирующим (ОВП-2, ВПРГ, РИНГО-ЭМ) и интенсифицирующим составами (кислотные растворы). Водоизолирующая композиция поступает преимущественно в высокопроницаемые обводнённые каналы и, при смешении с высокоминерализованной пластовой водой, образует водоизолирующий экран.

Следующая за водоизолирующей, интенсифицирующая композиция, поступает, преимущественно, в низкопроницаемые нефтенасыщенные каналы, и путём кислотной стимуляции увеличивает их продуктивность.

Анализ эффективности применения данных технологий на объектах РУП «Производственное объединение «Белоруснефть» показал их высокую успешность и возможность в условиях ухудшающейся структуры запасов (снижения пластового давления, роста обводненности продукции) достигать планируемых показателей эффективности (прирост дебита и дополнительная добыча нефти).

УДК 622.276

Ивановский В.В., Мамчик С.О.

(Белорусский государственный технологический университет)

РАЗВИТИЕ НЕФТЕДОБЫЧИ МАЛЫМИ КОМПАНИЯМИ В УСЛОВИЯХ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Ресурсы углеводородного сырья в Республике Беларусь приурочены к Припятской нефтегазоносной области. По оценке начальные суммарные извлекаемые ресурсы углеводородов составляют: нефть – 305,2 млн. тонн, нефтяной попутный газ – 29,8 млрд. м³, газовый конденсат – 0,6 млн. тонн.

В республике выявлено более 80 месторождений углеводородов, различающихся по величине запасов и степени их освоенности. Начальные разведанные запасы всех выявленных месторождений составляют около 186 млн. тонн нефти и газового конденсата.

На государственном балансе с учетом ежегодной добычи и прироста запасов находится более 40 млн. тонн нефти. Почти половина – 45 % от остаточных извлекаемых запасов сосредоточена в пределах пяти месторождений с запасами более 10 млн. т, на долю которых приходится более 70 % накопленной добычи. На мелкие месторождения приходится около четверти от общего количества накопленной добычи и трети остаточных запасов. Еще около 30 % остаточных запасов приходится на очень мелкие месторождения с запасами менее 1 млн. т, за счет эксплуатации которых извлечено всего 3% от накопленной добычи нефти.

За последние годы объем добычи нефти и газового конденсата стабилизировался на уровне 1,64 млн. тонн в год. В 2017 году удалось увеличить объем добычи до 1,65 млн. тонн, в 2018 году добыто 1,67 млн. тонн. В 2019-м планируется увеличение объема добычи до 1 млн. 690 тыс. т [1].

Достигнутый показатель добычи обеспечивается, главным образом, за счет повышения нефтеотдачи пластов и интенсификации притоков нефти из скважин.

Основными путями восполнения ресурсной базы углеводородов и повышения уровня добычи нефти в республике определены прирост запасов углеводородов за счет проведения поисково-разведочных работ, внедрение новых технологий для увеличения коэффициентов извлечения нефти, освоение трудноизвлекаемых запасов [2].

В последние годы прирост запасов, в основном, обеспечивался за счет доизучения и переоценки ранее выявленных месторождений. Ежегодно открываются 1-2 новых месторождения, но все они относятся к категории очень мелких с извлекаемыми запасами на каждом порядка 300 тыс. тонн. Из общего количества выявленных месторождений экономически нерентабельны около полутора десятков месторождений, которые в настоящее время находятся на консервации.

Можно прогнозировать, что такая ситуация с приростом запасов сохранится в ближайшие годы. Согласно оценке ресурсного потенциала еще не выявленными остается свыше 100 млн. тонн нефти. Учитывая, что степень изученности основных месторождений высока, в будущем обеспечивать прирост запасов придется за счет новых, пусть даже мелких и очень мелких месторождений. Определенные надежды возлагаются на нетрадиционные запасы углеводородов, связанные с низкопроницаемыми коллекторами [3]. Доля трудноизвлекаемых запасов будет продолжать увеличиваться [4].

В настоящее время единственной организацией нефтедобычи в Республике Беларусь остается РУП «ПО «Белоруснефть». Вместе с тем государство определило ряд перспективных участков для передачи в концессию.

Приход иностранных игроков на данный рынок сдерживается наличием в регионе преимущественно мелких месторождений с трудноизвлекаемыми запасами. Процедура заключения концессионных договоров также сказывается в отрицательном плане на привлекательности такого рода инвестиций. В таких условиях очевидным фактом является поиск частных инвестиций и развитие малых компаний, которые в свою очередь смогут привлечь частные, в первую очередь иностранные инвестиции, в готовые бизнес-проекты.

Малый бизнес в нефтедобыче – это обычно монотоварное производство. Деятельность таких компаний более прозрачна и нацелена на оптимизацию расходов. Малые компании имеют потенциал снижения накладных расходов. Завися от реализации только нефти, малый бизнес ориентирован на повышение технологической эффективности разработки своих месторождений [5].

Разработка трудноизвлекаемых запасов требует все больше внимания и пересмотра подходов, прежде всего, в государственном регулировании. Законодательная база для развития такого рода бизнеса в Республике Беларусь совершенствуется. Декрет Президента Республики Беларусь № 7 от 23 ноября 2017 г. «О развитии предпринимательства» позволяет использовать ряд преференций в развитии малых компаний в нефтедобыче.

Однако, этого не достаточно для стимулирования притока инвестиций в данную сферу. Необходимо решать проблемы снижения стоимости геологоразведки, в том числе за счет снижения требований к изученности очень мелких месторождений, упрощать процедуры передачи месторождений в разработку, предусматривать льготы экономического характера.

Одним из механизмов обеспечения нефтедобычи с привлечением малого и среднего бизнеса является организация взаимодействия частных компаний с РУП «ПО «Белоруснефть».

Специфика развития государственного и частного партнерства в реалиях Республики Беларусь предполагает закрепление геологоразведочных работ за государственными организациями, а эксплуатация скважин на условиях лизингового соглашения может передаваться частному малому и среднему бизнесу. Данная методики организации нефтедобычи с нашей точки зрения позволит обеспечить дополнительный приток капитала в отрасль и создаст условия для наращивания мощностей нефтедобычи в Республике Беларусь. Данная схема построения взаимодействия государства и частного бизнеса позволяет прогнозировать появление следующих эффектов для привлечения частного бизнеса и инвестиций в отрасль:

- снижается финансовый порог входа в этот бизнес для частного капитала;

- отсутствие достаточного количества компетенций по технологии нефтедобычи не будет отпугивать организации на начальной стадии ведения бизнеса;

- частные организации могут воспользоваться услугами РУП «Белоруснефть» в рамках головного лизингодателя, тем самым не испытывая пиковых разовых финансовых нагрузок на бизнес, а сглаживая финансовые нагрузки в рамках лизинговых платежей;

- частные малые компании не останутся один на один при снижении дебета скважин, в рамках лизингового соглашения РУП «Белоруснефть» сможет осуществлять как помощь в эксплуатации скважин, так и выполнять надзорные функции.

- выполнение лизингодателем надзорных функций не потребует дополнительного роста количества сотрудников государственного сектора.

В обосновании эффективности инвестиционных проектов по эксплуатации скважин важно учитывать также наличие транспортной инфраструктуры. Большая доля транспортной составляющей в цене нефти позволяет рассуждать о возможных перспективах развития малотоннажного нефтехимического производства в местах нефтедобычи.

Для четкой организации процесса освоения малорентабельных месторождений государственным структурам управления необходимо сформировать перечень таких объектов первоочередного освоения. На основе этого перечня можно апробировать налоговые и кредитные механизмы в рамках развития лизинговых взаимоотношений государственных органов и частного бизнеса.

Основные задачи, которые должны быть решены в рамках стратегии развития нефтяного комплекса Республики Беларусь в части освоения ресурсного потенциала малорентабельных месторождений нефти:

1. упрощение доступа к пользованию недрами и закрепление в законодательстве принципов взаимодействия между малой компанией и государством на условиях лизинговых операций;
2. разработка системы понижающих коэффициентов при исчислении ресурсных налогов для системы государственно-частного партнерства;
3. определение четких правил и условий для введения тех или иных налоговых преференций для малого бизнеса;
4. разработка и принятие актов о государственной поддержке недропользователей, занимающихся разработкой малорентабельных месторождений;
5. стимулирование инвестиционной деятельности в новые технологии добычи.

Литература

1. Интернет-портал ОАО «Беларусьнефть» [Электронный ресурс] / Перечень публикаций о ОАО «Беларусьнефть». – Минск, 2019. – Режим доступа: <https://www.belorusneft.by/sitebeloil/ru/center/oilGas/>. – Дата доступа: 25.02.2019.
2. Состояние минерально-сырьевой базы Республики Беларусь на 01.01.2018 // Літасфера. – 2018. – № 1 (48). – С. 145-153.
3. Ляхов А.А. Время больших возможностей // Нефтяник Полесья. – 2018. – № 1 (33). – С. 14-25.
4. Повжик П.П. Классификация трудноизвлекаемых запасов углеводородов Припятского прогиба и основные проблемы их разработки / П.П. Повжик [и др.] // Нефтяник Полесья. – 2018. – № 1 (33). – С. 84–91.
5. Осовский В.А. Механизм вовлечения в освоение малорентабельных месторождений нефти/ Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата экономических наук, СПб. РИЦ Горного университета, 2012. – 20 с.

Исламов Ш.Р., Бондаренко А.В., Мардашов Д.В.
(Санкт-Петербургский горный университет)

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВОВ ДЛЯ ГЛУШЕНИЯ СКВАЖИН В ОСЛОЖНЁННЫХ УСЛОВИЯХ

В статье авторами приводится комплексная методика подбора эмульгаторов с целью приготовления блокирующих эмульсионных составов для глушения скважин в заданных условиях добывающих скважин. Рациональный подход к выбору эмульгатора позволит добиться снижения его концентрации в конечном растворе, по сравнению с ранее применяемыми эмульгаторами, что приведет к уменьшению стоимости глушения скважин.

На сегодняшний день сокращение объемов добычи нефти и неуклонный рост её себестоимости требует иного подхода к выбору типа и технологических параметров применяемых жидкостей глушения скважин (ЖГС). Важность получения максимальной прибыли за счет добычи таких объемов нефти, которые соответствовали бы потенциальным возможностям пласта, не позволяет применять в качестве ЖГС такие составы, которые вызывают ухудшение показателей работы скважин и коллекторских характеристик призабойной зоны пласта (ПЗП) [4].

Для исключения отрицательного влияния традиционно используемых жидкостей глушения на ПЗП предлагается использовать блокирующий эмульсионный состав, закачиваемый в скважину перед водным раствором неорганических солей [2].

Обратные эмульсии оказывают ингибирующее действие по отношению к металлам, предотвращая абразивный износ оборудования. Такие составы обладают высокой растворяющей способностью по отношению к сероводороду и углекислому газу, что предотвращает выделение этих газов на устье скважины и не вызывает отравление обслуживающего персонала. Обратные эмульсии не ухудшают, а наоборот способствуют не только сохранению, но и в некоторых случаях улучшению фильтрационных свойств пород-коллекторов ПЗП. Преимуществом также является отсутствие отрицательного воздействия на работу установок по подготовке нефти [2; 3].

Для обоснования применения блокирующих составов в конкретных геологических и технологических условиях разработки нефтегазовых месторождений необходимо проводить лабораторные физико-химические и фильтрационные эксперименты на высокоточном оборудовании

с применением существующих и разработанных авторами методик. Проведение комплекса работ позволит оценить возможное влияние технологических жидкостей на производительность скважин, а также позволяет выявить составы, обеспечивающие наилучшие технологические показатели процесса глушения. При этом продуктивность скважины должна остаться на том же уровне, что и до проведения работ по глушению, или же должна полностью восстановиться за короткий промежуток времени.

В настоящее время производителями химических реагентов предлагается множество марок эмульгаторов для приготовления эмульсионных составов. Правильный подбор эмульгатора во многом определяет технологические свойства и область применения полученных ЖГС на углеводородной основе. Кроме того, рациональный подход к выбору эмульгатора позволит добиться снижения его концентрации в конечном растворе, по сравнению с ранее применяемыми эмульгаторами, что приведет к уменьшению стоимости глушения скважин [1].

В данной статье приведены результаты физико-химических исследований по подбору эмульгаторов для приготовления эмульсионных составов. Всего в исследованиях использовалось 18 эмульгаторов различных марок и производителей (ЭМ-01 – ЭМ-18). Эксперименты проводились согласно следующей методике:

1. Выбор группы эмульгаторов по результатам определения межфазного натяжения на границе «нефть с эмульгатором – водный раствор хлористого кальция».

2. Определение термо- и электростабильности эмульсий, приготовленных с использованием отобранных эмульгаторов.

3. Определение реологических свойств эмульсий, приготовленных с использованием отобранных эмульгаторов.

В таблице 1 представлены основные технологические свойства трех наиболее эффективных эмульгаторов, отобранных по результатам физико-химических исследований.

Таблица 1 – Технологические свойства наиболее эффективных эмульгаторов

№ п/п	Шифр эмульгатора	Межфазное натяжение (мН/м) при концентрациях эмульгатора		Термостабильность при 105 °С	СНС (D = 3 об/мин)	
		0,05 % об.	0,2 % об.		через 1 мин	через 10 мин
1	ЭМ-04	1,89	0,41	стабилен	26,3	44,7
2	ЭМ-06	0,82	0,31	стабилен	29,8	40,4
3	ЭМ-07	1,58	0,52	стабилен	29,3	29,6

На основании полученных результатов лабораторных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Для приготовления эмульсионных составов рекомендуются реагенты ЭМ-04, ЭМ-06 и ЭМ-07. Данные эмульгаторы обладают лучшими технологическими свойствами по сравнению с другими исследуемыми реагентами.

2. Использование заявленных эмульгаторов в составе эмульсии, в сравнении с ранее применяемыми реагентами, позволит не только улучшить характеристики полученных в результате приготовления жидкостей глушения, но и, при прочих равных свойствах, уменьшить концентрацию эмульгатора в конечном растворе и, тем самым, снизить стоимость глушения скважин.

3. Применение рассматриваемых составов при глушении скважин перед их подземным ремонтом позволит повысить эффективность эксплуатации нефтяных и газовых скважин за счет сохранения, восстановления и улучшения фильтрационных характеристик призабойной зоны пласта.

Литература

1. Бондаренко А.В. Комплексная методика исследований по разработке эмульсионных блокирующих составов для глушения добывающих скважин / А.В. Бондаренко, Ш.Р. Исламов, Д.В. Мардашов // Территория НЕФТЕГАЗ. – 2018. – №10. – С. 42–49.

2. Орлов Г.А., Кендис М.Ш., Глущенко В.Н. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче. – М.: Недра, 1991. – 224 с.

3. Петров Н.А. Эмульсионные растворы в нефтегазовых процессах. – М.: Химия, 2008. – 440 с.

4. Токунов В.И. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин. – М.: Недра, 2004. – 711 с.

УДК 622.276

Ракутько А.Г., Краснокутская Н.Н.

(РУП «Производственное объединение «Белоруснефть»)

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТО-СМОЛО-ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ В РУП «ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «БЕЛОРУСНЕФТЬ»

Одним из основных факторов, осложняющих эксплуатацию фонда скважин в РУП «Производственное объединение «Белоруснефть», является образование асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО)

на поверхности скважинного оборудования. Нефти месторождений Республики Беларусь отличаются широким диапазоном физико-химических параметров, являются парафиновыми, высокопарафиновыми (содержание парафина 6 и более % массовых), мало-, высокосмолистыми (содержание асфальто-смолистых компонентов изменяется в диапазоне (0–30% массовых)). При изменении термобарических условий в потоке нефти данные высокомолекулярные компоненты осаждаются в виде твердой фазы на поверхности насосно-компрессорных труб (НКТ), штангах, насосном оборудовании, в выкидных линиях скважин. Механизм формирования отложений в общем виде, может быть описан следующим: при снижении температуры в скважине до температуры начала кристаллизации (для нефтей Беларуси температура кристаллизации парафинов находится в диапазоне 50-60°C) происходит образование твердой фазы парафина. Мелкие кристаллы парафина являются центрами кристаллизации на которых постепенно происходит последующее осаждение новых твердых частиц. Одновременно по мере падения давления происходит образование твердой фазы асфальтенов, формирующих совместно с парафинами основу АСПО. Снижение давления и выделение легких углеводородов нефти в газовую фазу уменьшает растворимость парафинов в нефти и способствует их выпадению в осадок. В состав отложений также входят кристаллы неорганических солей, механические примеси (частицы породы, продукты коррозии), капли воды, жидкие углеводороды нефти. Химический состав АСПО зависит от состава и свойств добываемой нефти. Внешний вид типичных отложений представлен на рисунке 1.



АСПО с поверхности штангового
глубинного насоса скважина 58
Северо-Домановичского
месторождения



АСПО с поверхности НКТ
скважина 22
Восточно-Первомайского
месторождения

Рисунок 1 – Внешний вид асфальто-смоло-парафиновых отложений

АСПО приводят к снижению дебита скважин, повышенному износу оборудования, дополнительным материальным затратам по их удалению и очистке подземного оборудования и трубопроводов. В условиях поздней стадии разработки залежей и месторождений Припятского прогиба, когда пластовые давления и температуры значительно снижены, а продукция обводнена, образование АСПО происходит более интенсивно [1–3].

В РУП «Производственное объединение «Белоруснефть» для борьбы с АСПО применяются химические методы, направленные на предупреждение образования отложений и удаление уже существующих отложений. Для предотвращения образования отложений применяются химические реагенты – ингибиторы АСПО, механизм действия которых широко описан в отраслевых публикациях [1,3] и в общем виде заключается в модифицирующем, диспергирующем, депрессорном действии на кристаллы парафина, приводящем к изменению внутренней структуры парафинов, их температуры кристаллизации, к возможному изменению вследствие данного воздействия вязкостных, температурных характеристик нефти. Основные классы ингибиторов парафиноотложений представлены полимерами и сополимерами этилена, разветвленными полимерами с длинными алкильными группами, гребенчатыми полимерами [1], диспергаторы парафинов представлены ПАВ (алкилсульфонатами, алкиларилсульфонатами и пр.) Для удаления АСПО применяют другие химические реагенты, а именно моющие ПАВ, органические растворители (индивидуальные или многокомпонентные составы) [1,4].

Соответственно механизму действия реагентов применяют и лабораторные методы их испытаний. Принятый подход к применению реагентов нефтепромышленной химии, включает адресный подбор реагента для борьбы с АСПО (марки, концентрации, условия применения) к каждому конкретному производственному объекту. Лабораторные испытания реагентов АСПО включают применение следующих общепринятых методов:

1. Метод «холодного стержня» (cold finger test), моделирующий процесс образования отложений АСПО из образца охлаждаемой нефти на поверхности стальных стержней, имитирующих стенку НКТ в присутствии ингибитора АСПО и без него. Сущность метода заключается в количественной оценке массы АСПО, налипшего на стальной стержень лабораторной установки из пробы нефти. Лабораторные испытания проводятся с соблюдением температурных условий приближенных к промысловым.

2. Качественный метод оценки моющих и диспергирующих свойств реагентов. Сущность метода отмыва пленки нефти пластовой водой заключается в визуальном определении качества, скорости и степени отмыва пленки нефти, содержащей реагент попутной водой с поверхности стеклянного цилиндра за единицу времени. Так как данный метод позволяет выполнить лишь качественную оценку эффективности реагента при его различных дозировках, важным является визуальное наблюдение механизма действия реагента в течение всего опыта.

3. Качественный метод оценки диспергирования, налипания, замазывания на стенках стеклянной колбы частиц АСПО под действием водного раствора реагента (применим для обводненного фонда скважин). Сущность метода состоит в качественной оценке степени диспергирования (определении размера и качества частиц), налипания и замазывания частиц АСПО на поверхности стеклянной конической колбы и оценки совместимости реагента с пластовой водой (растворение, расслоение, пенообразование и пр.).

4. Для реагентов ПАВ моющего действия сущность лабораторных испытаний состоит в количественной оценке степени отмыва АСПО с поверхности металлической пластины водным раствором реагента. Испытания проводятся с соблюдением температурных условий, соответствующих промышленным температурным условиям обработки.

5. Для растворителей АСПО оценка эффективности выполняется гравиметрическим методом по степени растворения образца отложений заданной массы экспонируемого в объеме растворителя в течение определенного промежутка времени.

Выбор эффективного реагента АСПО осуществляется по совокупности всех результатов испытаний, полученных разными методами для конкретного объекта испытаний. Промысловая технология применения ингибиторов АСПО предусматривает их постоянное дозирование в скважину при температуре выше температуры кристаллизации парафина. Промысловые технологии химического удаления АСПО предусматривают периодические обработки внутренней поверхности скважинного оборудования горячими водными растворами ПАВ, обработки растворителями АСПО.

В РУП «Производственное объединение «Белоруснефть» применяется более 5 наименований различных реагентов для борьбы с АСПО. Ежегодно в лабораториях БелНИПИнефть тестируется более десятка новых реагентов. Благодаря применению химических реагентов число отказов скважин по причине запарафинивания снизилось с 41 единицы в 2002 году до 4 единиц в 2018 году.

Литература

1. Малкольм А. Келанд. Промысловая химия в нефтегазовой отрасли: пер. с англ. яз. 2-го изд.; под ред. Л.А. Магадовой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2015. – 608с.

2. Иванова Л.В. Особенности образования асфальтосмолопарафиновых отложений на поздней стадии разработки месторождений / Л.В. Иванова, В.Н. Кошелев, А.А. Васечкин, Е.А. Буров, О.В. Примерова // Труды РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2011. – №4. – С. 159–167.

3. Миллер В.К. Комплексный подход к решению проблемы асфальтосмолопарафиновых отложений из высокообводненных нефтей (на примере нефтей месторождений Удмуртии): дис... канд. хим. наук / В.К. Миллер. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2016. – 196 с.

4. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: Практическое руководство. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288с.

УДК 622.276.72

Стоцкая О.А., Ракутько А.Г.

(РУП «Производственное объединение «Белоруснефть»)

БОРЬБА С СОЛЕОТЛОЖЕНИЯМИ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ В РУП «ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «БЕЛОРУСНЕФТЬ»

Проблема солеотложений на внутрискважинном оборудовании в РУП «Производственное объединение «Белоруснефть» весьма актуальна. Накапливаясь отложения солей приводят не только к большим материальным затратам в процессе их удаления, но и к значительным потерям в добыче нефти.

Попутно-добываемые воды нефтяных месторождений РУП «Производственное объединение «Белоруснефть» сильно минерализованы (до 300 г/дм³ и более), в основном хлоридно-натриевого или хлоридно-кальциевого типа с содержанием ионов кальция 20 - 40 г/дм³. По результатам химического анализа состава солеотложений, отобранных с внутрискважинного оборудования и исследованных в БелНИПИнефть, большинство продуктов солеотложений идентифицировано хлоридом натрия (галит) и карбонатом кальция (кальцит). Внешний вид отложений представлен на рисунке 1.



Хлорид натрия (галит) отобран с поверхности насосно-компрессорных труб скважина 11 Карташовского месторождения



Карбонат кальция отобран с клапанной пары электроцентробежного насоса скважина 292 Речицкого месторождения

Рисунок 1 – Внешний вид отложений солей, отобранных с внутренней поверхности скважинного оборудования

Основной причиной образования солеотложений галита и кальцита является изменение термобарических условий, возникающих по мере продвижения воды в пласте, скважине, приводящих к изменению ее состава, превышению предела растворимости для данного минерала. Карбонатные осадки образуются в результате изменения давления внутри скважины или же любого другого изолированного оборудования. Осадок галита образуется аналогичным образом из высококонцентрированных рассолов, подверженных сильным падениям температуры. Другой причиной образования карбонатных осадков является несовместимость сильноминерализованных пластовых вод с низкоминерализованными водами гидрокарбонатного типа, используемыми для технологических обработок скважин. При смешивании попутно-добываемой и пресной вод возрастает степень насыщения карбонатом кальция смешанной воды за счет образования бикарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, образующего осадок карбоната кальция по реакции:



Состав отложений солей и их структура зависят от конкретных скважинных условий.

Эффективное предупреждение образования или удаление осадка солей предполагает применение химических реагентов – ингибиторов или растворителей, причем, выбор технологических решений в процессе всего срока эксплуатации скважины может корректироваться. В РУП «Производственное объединение «Белоруснефть» по состоянию

на 01.01.2019 г. применение реагентов для предупреждения солеотложений предусмотрено на 42 скважинах осложненного фонда. Благодаря применению химических реагентов число отказов скважин по причине солеотложений снизилось с 33 единиц в 2000 году до 4 единиц в 2018 году.

Ингибиторы солеотложений (ИСО) представляют собой водорастворимые реагенты, которые предотвращают или замедляют зарождение и рост кристаллов солей, а также обладают диспергирующей способностью. Активная основа типичных ИСО (карбонатов, сульфатов, сульфидов и др.) представлена фосфонатными органическими соединениями, механизм действия которых сводится к комплексообразованию с катионами металлов: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , и предотвращению их взаимодействия с осадкообразующими анионами: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , искажению кристаллической решетки солей на стадии роста без дальнейшей упорядоченной кристаллизации.

Из-за того, что термобарические скважинные условия, составы и свойства добываемой продукции отличны, технология применения ИСО на каждой скважине индивидуальна. Подход, существующий в БелНИПИнефть, предусматривает проведение предварительных лабораторных исследований по выбору наиболее эффективного реагента из ряда применяемых, подбору его оптимальной дозировки на конкретной пробе попутно-добываемой воды (или смеси добываемой и технологической воды). При этом для каждой скважины выполняется химический анализ попутно-добываемой и технологической воды, определяется степень насыщения воды и ее смесей карбонатом кальция, подбираются условия проведения испытаний ИСО.

Для лабораторных испытаний реагентов ингибиторов солеотложений карбонатов применяется метод оценки эффективного действия ингибитора по остаточной концентрации солеобразующего иона в обработанном и необработанном реагентом растворе, в котором осаждается карбонат кальция [1]. В данном методе, критерием эффективности реагента, является количество солей жесткости, осаждающихся в условиях лабораторных испытаний. Однако современные ингибиторы солеотложений представляют сложные композиционные составы, содержащие несколько типов веществ, для получения наибольшего ингибирующего действия. В их состав входят не только комплексоны ионов кальция и магния, но и вещества, обеспечивающие диспергирующие и поверхностно-активные свойства. В реальных условиях эксплуатации оборудования часто бывает более важным не количество солей жесткости, а то, в каком виде присутствуют соли в растворе, образуют ли твердые отложения на поверхности технологического оборудования. Поэтому,

при лабораторных испытаниях также учитываются и диспергирующие свойства ИСО, оценка которых выполняется визуальным наблюдением структуры образующегося осадка, его способности отлагаться на поверхности лабораторного оборудования в ходе испытаний.

Ингибиторный эффект зависит от химического состава и индекса насыщения карбонатом кальция попутной и пресной вод. Чем выше индекс насыщения карбонатом кальция воды, тем более вероятно выпадение малорастворимых карбонатных солей. Хелатообразующие ингибиторы, какими является большинство реагентов ИСО, связываются с ионами отложений в стехиометрических отношениях, поэтому блокируют осаждение или рост солевых отложений только до определенного ограниченного уровня насыщения. Наличие в водах значительных концентрации растворимых солей железа, продуктов коррозии оборудования, и т.д. может приводить к значительному снижению эффективности ингибитора.

Отложения хлорида натрия можно контролировать разбавлением перенасыщенной галитом попутно-добываемой воды. При этом требуются значительные объемы пресной воды, совместимой с попутно-добываемой. Технологически не всегда возможно обеспечить постоянную закачку пресной воды в скважину для рассоления. Галит содержит одновалентный анион, поэтому ингибиторы для отложения солей с двухвалентными анионами непригодны для работы с хлористым натрием. Затормозить образование галитных отложений, изменить морфологию кристаллов галита могут, например, соли гексацианоферрата натрия или калия, нитрилотриалканамиды.

Для тестирования реагентов ингибиторов солеотложений галита не существует стандартных методов. Весьма сложным и трудно управляемым в лаборатории является процесс кристаллизации солей в объеме раствора. Одним из методов испытаний, применяемых в отрасли и в БелНИПИнефть, является статический метод, основанный на определении массы осадка соли выпавшей из пересыщенного раствора при понижении температуры и сравнении его с массой осадка соли, выпавшей из обработанного ингибитором пересыщенного раствора [2, 3]. При этом производится оценка морфологии кристаллов галита, диспергирующих, антиагломерирующих свойств ингибитора с помощью микроскопических исследований. Это особенно важно в тех случаях, когда масса осадка соли без и в присутствии ингибитора, может быть примерно одинаковой, но морфология кристаллов под влиянием ИСО совершенно иная.

Ежегодно в БелНИПИнефть, проводятся детальные испытания большого количества различных ИСО. Реагенты, которые показывают

достаточно высокий ингибиторный эффект (на уровне 80% и более) рекомендуются к опытно-промышленным испытаниям. Из-за сложного состава вод, факторов, описанных выше и влияющих на эффективность ИСО, далеко не все, применяемые в других нефтедобывающих компаниях реагенты, подходят к применению в скважинных условиях нефтяных месторождений Республики Беларусь.

Литература

1. NACE Store – TM0374-2016, Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems).

2. SPE 74679. The Importance of Appropriate Laboratory Procedures for the Determination of Scale Inhibitor Performance. G.M. Graham, I.R. Collins, R. Stalker and I.J. Littlehales.

3. SPE 114058. Mechanistic Study of Chemicals Providing Improved Halite Inhibition. H. Guan, R. Keatch, C. Benson, N. Grainger, L. Morris.

Секция III

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 620.22:621.79.01:678.033:678.742

**Авдейчик С.В., Струк В.А., Сорокин В.Г.,
Антонов А.С., Лиопо В.А.**

(Гродненский государственный университет имени Янки Купалы)

ФЕНОМЕН НАНОСОСТОЯНИЯ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ

В номенклатуре современных машиностроительных материалов особое место принадлежит наноккомпозитам на основе полимерных, олигомерных и совмещенных матриц, которые по ряду функциональных характеристик являются безальтернативными материалами при производстве автотранспортной, специальной, сельскохозяйственной техники, технологического оборудования, запорной и регулирующей арматуры для систем теплоэнергетики, нефтехимического и перерабатывающего комплексов. Анализ литературных коммерческих, патентных и других источников свидетельствует о необходимости разработки теоретического обоснования технологии машиностроительных наноккомпозиционных материалов на основе высокомолекулярных матриц для обеспечения потребностей различных отраслей хозяйственных комплексов.

Цель работы состояла в разработке физических критериев оценки наносостояния дисперсных частиц конденсированных сред для обоснования составов и технологии машиностроительных наноккомпозиционных материалов на основе полимерных, олигомерных и совмещенных термопластичных матриц.

В соответствии с современными представлениями о кинетике межфазных взаимодействий [1–5] важнейшим параметром формирования системы различного состава, строения и назначения, определяющим условия достижения оптимальной ее структуры, является энергетическое состояние компонентов.

Наши исследования и анализ литературных источников, посвященных исследованию структуры и строения высокодисперсных частиц конденсированных сред, позволили установить основные факторы,

определяющие наносостояние компонентов материалов и металлополимерных систем (рис.) и условия его проявления.

Исходя из совокупности предпосылок проявления феномена «наносостояние», следует, что размерный критерий будет зависеть от состава, структуры исходных полуфабрикатов, технологии получения дисперсных частиц и вида межфазных взаимодействий в системе.

Из классических представлений физики конденсированного состояния и квантовой физики [1–4] следует, что существует определенное значение температуры, выше которой для описания материальной субстанции используют классические представления, ниже – квантовые. Эту температуру θ_D называют температурой Дебая.



Рисунок – Факторы наносостояния компонентов материальных систем

Наряду с параметром температуры Дебая θ_D , для описания состояния материальных объектов используют понятия дебаевской частоты (ω_D), дебаевского импульса (P_D), дебаевской волны (λ_D) и дебаевской энергии (E_D). Выражения (1) определяют энергию Дебая.

$$E_D = k\theta_D = \hbar\omega_D = \frac{P_D^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda_D^2}. \quad (1)$$

В формулах (1) $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, h , \hbar – постоянная Планка ($h = 2 \cdot \hbar$), m – масса электрона.

Процессы, протекающие в веществах, обычно разделяют на два типа: электронные и решеточные. К электронным процессам относят те, в которых фигурируют электромагнитные взаимодействия. К решеточным процессам относят диффузию, тепловые колебания атомов, распространение волн механических (например, акустических) возбуждений. В первом случае переносчиками взаимодействия являются фотоны, во втором – фононы. Возможно появление потоков и других квазичастиц (экситонов, плазмонов, вакансионных и др.). Этот аспект не является в нашем случае принципиальным, так как, в конечном счете, взаимодействие различных структурных объектов в веществах обусловлено электронами, которые могут вызывать и движение ионов (атомов). Именно этим можно объяснить то обстоятельство, что в равенствах (1) присутствуют и фононные (ω_D) и электронные (m) характеристики.

Наибольший интерес вызывает параметр дебаевской длины (λ_D). Для электронов параметр λ_D определяет размер участка в частице веществ, на который распространяется влияние отдельного электрона. При $r > \lambda_D$ справедливо одноэлектронное адиабатическое приближение, при $r < \lambda_D$ – необходимо использовать модель так называемого «электронного желе».

Дебаевская длина является важным параметром фононных процессов, так как параметр λ_D – это средняя длина свободного пробега фонона. При условии $r < \lambda_D$ частица характеризуется состоянием своеобразного «фононного вакуума» и физические процессы, происходящие в ней отличаются от процессов, протекающих в объемном образце.

Следовательно, равенство $L_0 = \lambda_D$ ограничивает размер частиц с характерными макросвойствами. Анализ механизмов протекания физических процессов говорит о том, что численные значения многих параметров характеристик меняются в зависимости от размера объекта [5].

Рассмотрим равенство (2):

$$k\theta_D = \frac{P_D^2}{2m}. \quad (2)$$

Так как параметр λ_D определяется вдоль конкретного направления (пусть вдоль x), то необходимо анализировать составляющую импульса вдоль этого направления. Для простоты примем, что $P_x = P_y = P_z$, то есть $P^2 = P_x^2$. Учитывая, что $P_x = (h / \lambda)_x$, получим условие (3):

$$k\theta_D = \frac{3P^2}{2m} = \frac{3h^2}{2m\lambda_D^2}. \quad (3)$$

Индекс x опущен, так как векторы λ_D и компонента P_x в условии (3) коллинеарны.

Из условия (3) следует условие (4):

$$\lambda_D = \frac{\sqrt{1,5h}}{\sqrt{km}} \theta_D^{-1/2} = C \theta_D^{-1/2}. \quad (4)$$

После подстановки численных значений физических констант в условие (4) получим $C = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ м} \cdot \text{К}^{1/2}$.

Следовательно, размерная граница L_0 будет определяться выражением (5):

$$L_0 = \lambda_D = 2,3 \cdot 10^{-7} \theta_D^{-1/2} \text{ м} = 230 \theta_D^{-1/2} \text{ нм}. \quad (5)$$

Эта формула полностью соответствует многим экспериментальным результатам, полученным различными авторами [2–4].

Осуществлена апробация разработанных методологических подходов по оценке роли феномена наносостояния композиционных модификаторов и металлополимерных систем [5].

Для изготовления уплотнительных, защитных и демпфирующих элементов автомобильных агрегатов (тормозных камер, автомобильных амортизаторов, карданных валов) разработаны составы нанокпозиционных материалов на основе термоэластопластов (СЭВА, ТПУ), модифицированных термопластичными компонентами (ПЭНД, СФД) в сочетании с наноразмерными частицами силикатсодержащих минералов слоистой, каркасной или цепочечной структуры, полученных термической обработкой дисперсных полуфабрикатов.

Введение в состав матрицы силикатных наноразмерных частиц обеспечивает формирование переходных слоев на границе раздела «термоэластопласт – термопласт» по механизму адсорбционного взаимодействия макромолекул матричного связующего и модифицирующего компонента с активными центрами дисперсной частицы, которая выполняет функцию физического компатибилизатора.

Исследования проводились при финансовой поддержке БРФФИ в рамках выполнения задания по договору №Т18М-139 «Реализация феномена наносостояния в механизмах нецепной стабилизации полимерных композитов» от 30.05.2018 г.

Литература

1. Веймарн, П.П. К учению о состоянии материи (основания кристаллизационной теории необратимых коллоидов) / П.П. Веймарн. – СПб: Экон. типо-лит., 1910. – 192 с.
2. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.
3. Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun A. V. Nanocomposite science and technology. – NY: Willey, 2004. – 230 p.
4. Пул, Ч. Нанотехнологии: пер. с англ. / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Техносфера, 2005. – 334 с.
5. Введение в физику наноконпозиционных машиностроительных материалов / С. В. Авдейчик [и др.]. – Гродно: ГГАУ, 2009. – 438 с.

УДК 620.22:621.79.01:678.033:678.742

Антонов А.С.

(Гродненский государственный университет имени Янки Купалы)

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ТЕРМОПЛАСТОВ ДЛЯ КОНСТРУКЦИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПОВЫШЕННОГО РЕСУРСА

В номенклатуре функциональных полимерных композитов определяющее место занимают смесевые материалы на основе полимерных и олигомерных компонентов. Совмещение матричного связующего с полимерным или олигомерным модификатором позволяет достичь необходимый диапазон параметров эксплуатационных характеристик, обеспечивающий заданный ресурс изделия в конкретных условиях его применения [1–4].

Существенной проблемой обеспечения стабильных параметров структурных характеристик смесевых композитов, определяющих нагрузочно-скоростной и температурный диапазон применения изделий в статических и динамических конструкциях узлов и агрегатов различного назначения, является преодоление выраженной термодинамической несовместимости полимерных и олигомерных компонентов, обусловленной особенностями состава, структуры макромолекулы, различием реологических, теплофизических и др. характеристик. Поэтому в технологии смесевых композитов используют специальное оборудование двухшнековые смесители, установки для механохимического

совмещения, высокоэнергетического воздействия) и специальные добавки – компатибилизаторы, повышающие межмолекулярное взаимодействие компонентов в смесевом композите. Вместе с тем, существенный научный и практический интерес представляют физико-химические и структурные превращения при совмещении полимерных и олигомерных компонентов, близких по молекулярному строению с использованием наноразмерных функциональных модификаторов различного состава и строения [5].

Цель работы состояла в разработке составов конструкционных и триботехнических материалов на основе смесей термопластов с близким макромолекулярным строением для конструкций технологического оборудования и автокомпонентов повышенного ресурса.

Учитывая разнообразие функционального назначения и конструктивного исполнения элементов технологического оборудования, запорной и регулирующей арматуры и автоагрегатов, были рассмотрены особенности совмещения компонентов с различным потенциалом к межфазному взаимодействию: смеси алифатических полиамидов (ПА 6, ПА 6.6, ПА 11, ПА 12), смеси полиамидов с полиэфирами (ПЭТФ, ПБТФ), смеси полиолефинов первичных и регенерированных с термоэластопластиками (ТЭП) и фторсодержащими соединениями (УПТФЭ). Для управления параметрами структуры и эксплуатационных характеристик композитов и изделий из них использовали дисперсные, в том числе наноразмерные, частицы углеродсодержащих (коллоидно-графитовый препарат С-1 (КГП С-1), шихту детонационного синтеза баллистических порохов, углеродные нанотрубки (УНТ)), силикатсодержащих (слюда, тальк) и металлсодержащих (медь) соединений.

Исследованы особенности структуры и эксплуатационных характеристик смесевых композитов на основе компонентов с повышенной термодинамической совместимостью – алифатических полиамидов и полиолефинов.

При термомеханическом совмещении гранулированных фракций полиэфиров (ПЭТФ и ПБТФ) и полиамидов в материальном цилиндре литьевой машины образуются гетерофазные структуры с выраженным разделением фаз вследствие различия молекулярного строения, реологических и теплофизических характеристик использованных компонентов. Исследования сколов модельных образцов, охлажденных в жидком азоте (75 К), методами АСМ и РЭМ свидетельствуют о наличии общих закономерностей формирования структуры композитов, характерных для термодинамически несовместимых полимеров, рассмотренных в исследованиях, выполненных чл.-корр.

С. С. Песецким, проф. В. А. Струком, А. Ф. Мануленко. При относительно небольшом содержании каждого компонента в матричном связующем (0,5–10 мас. %) возможно формирование гетерогенной структуры с достаточной стабильностью параметров деформационно-прочностных характеристик. Установлено, что введение в состав композита ПЭТФ (ПБТФ) 5–10 мас. % ПА 6 дисперсных частиц слоистых силикатов (слюды, талька) в количестве 5–20 мас. % способствует увеличению в 1,3–1,5 раза износостойкости и в 1,16–2,4 раза адгезионной прочности покрытий.

Базовые компоненты полиамид – полиамидных смесей имеют близкое строение молекулярной цепи с различной длиной сегментов, примыкающих к амидной группе. При этом параметры деформационно-прочностных, теплофизических и реологических характеристик различных марок существенно отличаются. Указанное обстоятельство позволяет, изменяя соотношение компонентов, оптимизировать структуру композита в соответствии с эксплуатационными требованиями к изделиям из них (таблица).

Введение в состав базового полиамида (ПА 6, ПА 6.6) модификаторов (ПА 12, ПА 6) позволяет оптимально реализовать преимущества каждого из компонентов смесового материала при достижении технически значимого эффекта увеличения параметров деформационно-прочностных характеристик.

Важной особенностью смесевых композитов на основе алифатических полиамидов является высокая гомогенность структуры, обусловленная формированием межфазных слоев из макромолекул близкого строения. В отличие от смесей компонентов с различным молекулярным строением компонентов (ПА 6 – ПЭТФ, ПА 6 – ПБТФ, ПА 6 – СФД) смеси алифатических полиамидов (ПА 6, ПА 6.6, ПА 12) не имеют выраженной границы раздела фаз. При введении в состав композита наноразмерных частиц (шихта, УНТ, КГП С–1) наблюдается повышение значений параметров деформационно-прочностных характеристик. Термомеханически совмещенные полиамиды целесообразно использовать в качестве связующих конструкционных и триботехнических материалов.

При совмещении полиолефинов (ПП, ПЭНД, ПЭВД, ТЭП) формируются композиты с высокой фазовой однородностью и регулируемые реологическими характеристиками. Достижимый эффект проявляется и при использовании регенерированных компонентов, что позволяет получать полноценные материалы для изделий различного функционального назначения.

Разработаны составы конструкционных и триботехнических материалов на основе смесей первичных и регенерированных термопластов класса полиамидов (ПА 6, ПА 6.6, ПА 12), полиэфиров (ПЭТФ, ПБТФ) и полиолефинов (ПП, ПЭНД, ТЭП), содержащие наноразмерные частицы углерод- (КГП С-1, шихта, УНТ), силикат- (слюда, тальк), металлсодержащих (медь) модификаторов при допинговых (0,01–1,00 мас. %) концентрациях с параметрами деформационно-прочностных характеристик в 1,1–1,2 раза, превышающими параметры базовых термопластов.

Разработанные составы смесевых композитов эффективны для изготовления конструкционных элементов металлополимерных ленточных конвейеров, применяемых в различных областях промышленности.

Исследования проводились при финансовой поддержке БРФФИ в рамках выполнения задания по договору №Т18М-139 «Реализация феномена наносостояния в механизмах нецепной стабилизации полимерных композитов» от 30.05.2018 г.

Литература

1. Струк, В.А. Трибохимическая концепция создания антифрикционных материалов на основе многотоннажно выпускаемых полимерных связующих : дис. ... д-ра техн. наук: 05.02.01 / В.А. Струк. – Минск, 1988. – 325 с.
2. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение / С.В. Авдейчик [и др.]; под ред. В.А. Струка, В.А. Щербы. – Минск: Тэхналогія, 2007. – 431 с.
3. Мануленко, А.Ф. Создание абразивостойких триботехнических материалов на основе смесей «термопласт-термоэластопласт»: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / А.Ф. Мануленко; Акад. наук Белорус. ССР, Ин-т механики металлополимер. систем. – Гомель, 1987. – 16 с.
4. Ревяко, М.М. Теоретические основы переработки полимеров: учеб. пособие / М.М. Ревяко, Н.Р. Прокопчук. – Минск: Белорус. гос. технол. ун-т, 2009. – 305 с.
5. Антонов, А.С. Композиционные материалы на основе смесей термопластов для повышения эксплуатационного ресурса элементов технологического оборудования: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09 / А.С. Антонов; Бел. гос. технологич. ун-т – Минск, 2018. – 26 с.

Баннов А.Г., Попов М.В., Курмашов П.Б.

(Новосибирский государственный технический университет)

Вишневский К.В.

(Белорусский государственный технологический университет)

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА БАЗЕ КАУЧУКА С ДОБАВКАМИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

В последнее время углеродные наноматериалы исследуются широким кругом специалистов в области химии, физики, химической технологии и смежных отраслей. Работы в данном направлении проводятся с целью получения новых материалов, обладающих уникальными свойствами. К числу таких материалов можно отнести графитоподобные материалы: оксид графита, терморасширенный графит, графитовые нанопластинки. В отличие от графена и его родственных материалов стоимость их производства существенно ниже и возможна организация их производства в крупном масштабе. При этом каждый из материалов обладает характерными физико-химическими свойствами. Оксид графит (ОГ) имеет незначительную пористость, но на его поверхности находится большое количество кислородсодержащих функциональных групп, что очень полезно для создания композиций на базе полимерных материалов [1]. При быстром нагревании оксида графита образуется терморасширенный графит (ТРГ), который представляет собой пористый графитоподобный материал с достаточно высокой степенью графитации. Графитовые нанопластинки (ГНП) получают ультразвуковым диспергированием последнего, и этот материал образован чешуйками графита с латеральными размерами порядка нескольких микрон и толщиной 5-10 нм. Одним из перспективных применений таких материалов является их добавление в каучуки в малых количествах (до 1–5 масс.%) для изменения их физико-химических и эксплуатационных свойств. В данной работе проводили исследование электрофизических свойств резиновых смесей с добавками графитоподобных материалов.

Исследуемая эластомерная композиция представляла собой комбинацию неполярных каучуков: СКИ-3 (цис-1,4-изопреновый каучук) и СКД (цис-1,4-дивиниловый каучук). В работе были использованы следующие добавки: ОГ – оксид графита, полученный методом Хаммерса; ТРГ-1 – терморасширенный графит, получен из ОГ путем нагрева оксида графита в динамическом режиме; ТРГ-2 – терморасширенный графит, получен из ОГ по модифицированной методике Хаммерса, которая

предусматривала уменьшенное в 10 раз количество пероксида водорода; ГНП – графитовые нанопластины, были получены из ТРГ-1 путем его диспергирования в изопропанол в течение 12 ч в ультразвуковой ванне (22 кГц); ТРГ-9 – ТРГ, полученный нагревом промышленного интеркалированного графита (бисульфат графита). В композицию вводили 0,05 масс.% вышеуказанных углеродных материалов. Для полученных образцов резиновых смесей определяли удельную проводимость и диэлектрическую проницаемость в диапазоне частот 1 Гц – 1 МГц.

На рисунке 1 показаны зависимости электрофизических свойств резиновых смесей при использовании добавок различных графитоподобных материалов.

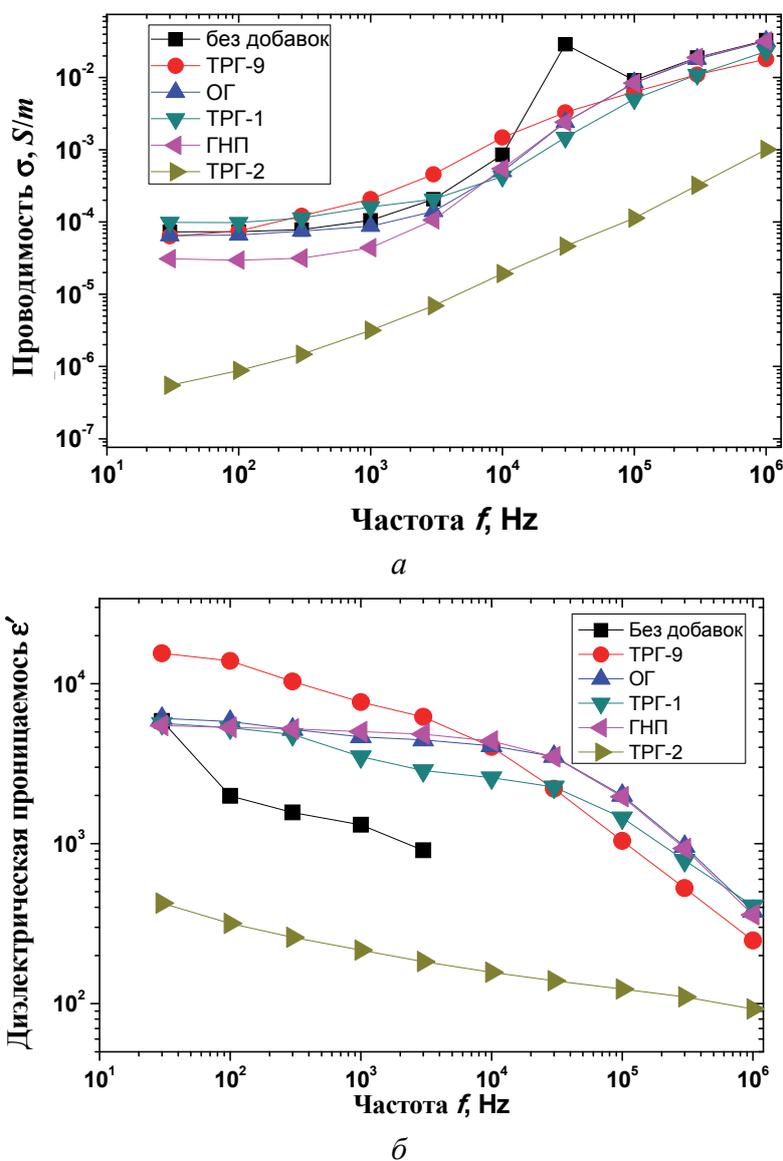


Рисунок 1 – Электрофизические свойства резиновых смесей при использовании добавок различных графитоподобных материалов

Как видно из рисунков, электрическая проводимость композиций находится в пределах 10^{-6} – 10^{-2} См/м. Стоит отметить, что при повышении частоты до ~ 300 Гц проводимость не меняется. Этот факт свидетельствует о том, что при концентрации добавки 0,05 масс.% порог перколяции уже пройден для систем на базе всех графитоподобных материалов, за исключением ТРГ-2.

Проводимость систем с добавлением ТРГ-1 и ОГ очень близка к эластомерной композиции без добавок. В то же время в диапазоне 10^2 – 10^4 Гц проводимость системы с добавлением ТРГ-9 выше по сравнению со стандартной композицией, что может быть связано с несколько большей проводимостью ТРГ-9, поскольку он был получен из интеркалированного графита и после термического разложения интеркалированных соединений графита представлял собой порошокобразный графит. Этот рост проводимости также положительно отражается на диэлектрической проницаемости системы в диапазоне до $5 \cdot 10^3$ Гц. Материал с добавлением ТРГ-2 показал снижение, как проводимости, так и диэлектрической проницаемости, что можно связать с недостаточной полнотой его окисления, вследствие чего его распределение в композиции хуже.

Результаты исследования влияния модифицирующих добавок на физико-механические показатели ненаполненных резиновых смесей при нормальных условиях представлены в таблице 1. Интересно, что для образца имеющего наихудшие диэлектрические свойства (ϵ'), характерна лучшая условная прочность при растяжении и наибольшее относительное удлинение при разрыве, что во многом отражает более низкий вклад поляризационных процессов, происходящих в композиции.

Таблица 1 – Результаты исследования упруго-прочностных свойств резин до старения

Резиновая смесь	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа
Смесь без добавок	418,10	19,39
Смесь с ОГ	520,33	18,44
Смесь с ГНП	484,22	19,96
Смесь с ТРГ-1	523,57	17,38
Смесь с ТРГ-2	585,30	20,71
Смесь с ТРГ-9	581,36	18,20

По данным таблицы 3.5 можно сделать вывод о том, что введение данных модифицирующих добавок увеличивает относительное удлинение при разрыве. На условную прочность при растяжении данные

добавки повлияли неоднозначно: максимальное влияние оказал терморасширенный графит марки ТРГ-1, который уменьшил на 10% данный показатель, и терморасширенный графит марки ТРГ-2, который увеличил его на 7%.

Резюмируя вышесказанное, стоит отметить, что исследование новых эластомерных композиций с добавлением графитоподобных материалов позволит создать новые конструкционные материалы с высокими характеристиками.

Литература

1. Bannov, A.G. Synthesis and studies of properties of graphite oxide and thermally expanded graphite / A.G. Bannov, A.A. Timofeeva, V.V. Shinkarev, K.D. Dyukova, A.V. Ukhina, E.A. Maksimovskii, S.I. Yusin // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2014. – Vol. 50, iss. 2. – P. 183-190. - DOI: 10.1134/S207020511402004X.

УДК 678.5.067:53(075.8)

Береснева А.В., Антонов А.С.,

(Гродненский государственный университет имени Янки Купалы)

Вишневский К.В.

(Белорусский государственный технологический университет)

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТЬЮ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫМ И ДЕСТРУКЦИОННЫМ ПРОЦЕССАМ

Полимерные материалы и композиции на их основе относятся к числу наиболее распространенных материалов для изготовления изделий различного функционального назначения. Номенклатура функциональных изделий из полимерных композитов и объемы их применения непрерывно увеличиваются, что обусловлено уникальными возможностями управления параметрами эксплуатационных характеристик изделий (деформационно-прочностных, триботехнических, адгезионных, защитных и др.) в широком диапазоне значений в зависимости от требований технической документации.

В современном материаловедении и технологии функциональных полимерных композитов для управления параметрами термоокислительных и деструкционных процессов, определяющих сроки эксплуатации изделий, используют функциональные компоненты –

антиоксиданты, стабилизаторы, которые вводят в состав материалов на стадии их изготовления или переработки. Такие компоненты, представляющие собой дорогостоящие синтетические продукты, обеспечивают защитное действие в течение некоторого времени вследствие предотвращения или торможения цепных процессов термоокисления и термодеструкции, определяющие кинетику термостарения изделий. В Беларуси такие продукты малотоннажной химии промышленно не производят, что приводит к необходимости их закупки за рубежом. Вместе с тем, эффективность действия функциональных модификаторов (антиоксидантов, стабилизаторов) не в полной мере удовлетворяет требованиям современного материаловедения по эффективности действия, а традиционные технологии их применения путем введения в объем композита приводит к перерасходу вследствие неиспользования значительной части продукта, находящегося в глубинных слоях изделия. В связи с чем, особый научный и практический интерес представляет разработка методологии управления кинетикой и механизмами термоокислительных и деструкционных процессов в полимерных композитах путем введения модификаторов нецепного действия, разработанных на базе отечественных компонентов с использованием феномена наносостояния [1].

Проблема повышения стойкости изделий из полимерных нанокпозиционных материалов рассматривается недостаточно широко, так как механизмы влияния феномена наносостояния дисперсных твердотельных частиц на процессы формирования и разрушения структуры на различных уровнях требуют системного изучения.

Цель работы состояла в разработке составов и технологии полимерных композитов с использованием наноразмерных частиц в качестве нецепного стабилизатора.

Анализ литературных данных [1–3] и собственные исследования [4] показали, что основными факторами, влияющими на механизмы и кинетику термоокислительных процессов в полимерных и композиционных материалах, являются:

- строение макромолекулы, определяющее её сродство к кислороду или кислородсодержащим производным;
- надмолекулярная структура поверхностного слоя образца (изделия), определяющая скорость диффузии кислорода (и кислородсодержащих производных);
- концентрационный градиент функционального компонента (антиоксиданта, стабилизатора) в поверхностном слое образца (изделия);
- вид и диапазон значений эксплуатационных факторов, действующих на образец (изделие).

Поэтому эффективным направлением повышения стойкости полимерных и композиционных материалов к термоокислительным и деструкционным процессам является реализация принципа многоуровневого модифицирования, который позволяет сформировать структуру, оптимизированную на молекулярном, надмолекулярном и межфазном уровнях, с повышенной устойчивостью к неблагоприятным эксплуатационным воздействиям [4].

Сложившаяся парадигма стабилизации полимерных и композиционных материалов функциональными модификаторами (антиоксидантами, стабилизаторами), введенными в объем изделия или его поверхностный слой, не учитывает фактор влияния наносостояния поверхностного слоя дисперсной частицы на структуру с различным уровнем организации. Поэтому в известных публикациях отечественных и зарубежных исследований преимущественное влияние уделяется химическому строению ингибитора термоокислительной деструкции, которое определяет механизмы и кинетику взаимодействия с кислородом и радикальными продуктами цепного процесса.

Проведенные исследования свидетельствуют о существенной роли энергетического состояния дисперсной частицы в процессах межфазного взаимодействия. Поэтому направленное создание в структуре полимерного материала частиц, находящихся в наносостоянии, на различных стадиях технологического процесса не только увеличит интенсивность антиокислительного действия традиционных антиоксидантов (стабилизаторов), но и позволит использовать в качестве антиоксидантов наноразмерные частицы или частицы микронного диапазона с морфологией поверхностного слоя, обеспечивающей проявление наносостояния. Кроме того, оптимизация структуры на различных уровнях организации будет способствовать повышению параметров прочности, гидрофобности, износостойкости, стойкости к многоцикловым воздействиям.

Экспериментально установлен эффект нецепной стабилизации композиционных материалов на основе термомеханически совмещенных смесей термопластичных полимеров (ПА 6, ПА 6.6, ПА 12) при их модифицировании наноразмерными частицами углеродсодержащих (коллоидно-графитовый препарат КГП С-1, шихта детонационного синтеза баллистических порохов, углеродные нанотрубки) и металлсодержащих (медь) компонентов в допинговом количестве 0,01–1,00 мас. %, обусловленный образованием адсорбционных физических связей, проявляющийся в повышении параметров прочности (σ_p) в 1,5–2,0 раза по сравнению с базовыми связующими при экспозиции в термоокислительной среде при 423 К в течение 100–1000 ч.

Таким образом использование феномена наносостояния дисперсных частиц модификатора в формировании оптимизированной структуры полимерного или композиционного материала путем увеличения адсорбционного воздействия функциональных групп (полярных и поляризованных) макромолекулы с активной поверхностью позволило снизить сродство к кислороду и уменьшить скорость диффузии кислорода и кислородсодержащих производных через структуру с сеткой лабильных физических связей. Одновременное влияние частицы модификатора, находящегося в наносостоянии, на параметры молекулярной, надмолекулярной и фазовой структуры обеспечило реализацию синергического эффекта повышения параметров деформационно-прочностных, триботехнических параметров и стойкости к воздействию термоокислительных сред.

Технологически предложенная научная идея реализована посредством формирования в поверхностном слое наноразмерных частиц заданного состава на стадиях переработки композиционного материала или обработки готовых изделий путем введения прекурсоров с различной устойчивостью к термическим воздействиям.

Реализация феномена наносостояния позволила использовать в качестве многофункциональных модификаторов, в том числе обладающих свойствами нецепных стабилизаторов и ингибиторов, дисперсные частицы различного состава и технологии получения не только с наноразмерной дисперсностью, но и с микрометровой дисперсностью после технологического воздействия, обеспечивающего приобретение ими наносостояния, что позволяет существенно расширить марочный диапазон дешевых и доступных материалов, которые будут полноценной альтернативой импортным аналогам.

Исследования проводились при финансовой поддержке БРФФИ в рамках выполнения задания по договору №Т18М-139 «Реализация феномена наносостояния в механизмах нецепной стабилизации полимерных композитов» от 30.05.2018 г.

Литература

1. Авдейчик, С. В. Фактор наносостояния в материаловедении полимерных нанокомпозитов / С.В. Авдейчик, В.А. Струк, А.С. Антонов. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2017. – 468 с.
2. Наноструктурные материалы / НАН Беларуси, научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению; редкол.: П.А. Витязь (гл. ред.), В.С. Урбанович, Е.Н. Шлопа. – Минск: Белорусская наука, 2015. – 256 с.

3. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин ; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2010. – 456 с.

4. Антонов, А.С. Композиционные материалы на основе смесей термопластов для повышения эксплуатационного ресурса элементов технологического оборудования: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09 / А.С. Антонов; Бел. гос. технологич. ун-т – Минск, 2018. – 200 с.

УДК 678.065

**Ващенко Ю.М.¹, Пличко Ю.Ф.¹,
Долинская Р.М.², Прокопчук Н.Р.²**

(¹Украинский государственный химико-технологический университет,
²Белорусский государственный технологический университет)

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ МОДИФИКАТОРАМИ НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Проблема эффективной утилизации резиновых отходов остается актуальной, несмотря на совершенствования технологии производства новых изделий и их вторичной переработки.

Одним из перспективных направлений использования продуктов измельчения резиновых изделий является создание композиционных эластомерных материалов, содержащих измельченный вулканизат (ИВ). Однако его введение в состав эластомерных композиций приводит к существенному снижению основных физико-механических характеристик. Для устранения этого недостатка целесообразным является поверхностная модификация измельченных вулканизатов.

В ГВУЗ УГХТУ разработана технология поверхностной модификации измельченного вулканизата модифицирующе-регенерирующими составами, позволяющая эффективно его использовать в составе резин различного назначения. С целью совершенствования данной технологии предложено использовать в качестве веществ для обработки ИВ поверхностно-активных веществ, полученных на основе возобновляемого сырья растительного и животного происхождения, в частности, эфиров жирных кислот (ЭЖК), полученных на основе растительных масел. ЭЖК получают реакцией переэтерификации растительных масел различной природы спиртами в присутствии щелочного катализатора.

Для исследования использован измельченный вулканизат разных фракций (от 1 до 8 мм). Применение крупнодисперсного вулканизата без предварительной обработки в составе резиновых смесей невозможно.

С целью выбора оптимальных типов эфиров жирных кислот (ЭЖК) рассмотрена обработка ИВ производными пальмового масла: метиловым, этиловым, пропиловым и бутиловым эфирами.

Анализ результатов испытаний модельных резиновых композиций на основе карбоцепных ненасыщенных каучуков показал принципиальную возможность использования ЭЖК для обработки поверхности измельченных вулканизатов: по сравнению с необработанным ИВ. Введение модифицированного ИВ позволяет повысить прочностные свойства композиции в среднем на 45%. Следует отметить, что все исследуемые эфиры показывают положительные результаты, но более эффективными оказались метиловые и этиловые ЭЖК.

С целью изучения возможности применения различных продуктов растительного и животного происхождения, проведена оценка свойств эластомерных композиций, которые содержали измельченный вулканизат, обработанный метиловыми эфирами жирных кислот (МЭЖК). Выбор таких соединений обусловлен, во-первых, простотой синтеза и возможностью в дальнейшем применения промышленно выпускаемых эфиров, а во-вторых, более высокой эффективностью действия по сравнению с другими типами. Изучены метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), синтезированные на основе различных жиров растительного и животного происхождения: подсолнечного, рапсового, соевого, кукурузно-липинового масел, а также свиного жира.

В зависимости от физического состояния ЭЖК (жидкие, твердые, воскообразные) выбирались различные технологические приемы обработки поверхностного вулканизата.

Выбраны различные технологические схемы обработки резиновой крошки, предусматривающие предварительное совмещение измельченного вулканизата с модификаторами, предварительный прогрев обработанного измельченного вулканизата перед введением в резиновую композицию, непосредственное введение модификатора при вальцевании резиновой крошки, отдельное введение модификатора и мелкодисперсной резиновой крошки при изготовлении резиновых смесей.

Обработанный различными способами измельченный вулканизат изучен в составе эластомерных композиций промышленного назначения для изготовления элементов шин, резиновой обуви и конвейерных лент. Анализ результатов показал целесообразность применения технологии обработки измельченного вулканизата в зависимости от его дисперсности и видом модифицирующей добавки.

Таким образом, изучена возможность обработки поверхности измельченного вулканизата эфирами жирных кислот, полученных на основе возобновляемого сырья растительного и животного происхождения.

Усовершенствована технология поверхностной обработки измельченного вулканизата и показана целесообразность применения обработанного данными соединениями ИВ в составе эластомерных композиций различного назначения. Полученные результаты позволяют рекомендовать данные соединения для более широких испытаний модифицированного измельченного вулканизата, в том числе и в условиях предприятий отрасли.

УДК 678.4

**Ващенко Ю.М.¹, Привалова В.О.¹,
Залюбовская М.О.¹, Долинская Р.М.²**

(¹Украинский государственный химико-технологический университет,
²Белорусский государственный технологический университет)

ИЗУЧЕНИЕ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В СОСТАВЕ АКТИВИРУЮЩИХ СИСТЕМ ПРИ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ

Резиновые изделия, полученные путем серно-активированной вулканизации находят широкое применение в промышленности. Применение активаторов вулканизации вместе с ускорителями позволяет влиять не только на технологический процесс вулканизации, но и на структуру эластомерных материалов. Актуальной проблемой является использование в составе резиновых смесей композиционных активаторов, которые содержат одновременно смесь первичных и вторичных активаторов. Одновременно дефицитность оксида цинка и некоторое негативное его воздействие на окружающую среду требует разработки рецептур эластомерных материалов с пониженным содержанием основного активатора вулканизации.

Целью работы было расширение ассортиментов веществ, выступающих в качестве активирующих добавок при вулканизации карбоцепных ненасыщенных каучуков.

В качестве объектов исследования выбраны аминопроизводные эфиры жирных кислот (АЭЖК), полученные из растительных масел и животных жиров.

Изучена возможность замены стеариновой кислоты на аминированные эфиры жирных кислот, сырьем для получения которых были растительные масла – подсолнечное и рапсовое.

Рассмотрена концентрационная зависимость вулканизационных свойств резиновых смесей и физико-механических характеристик

вулканизаторов на основе бутадиен-стирольных каучуков от содержания АЕЖК. Показана принципиальная возможность замены стеариновой кислоты на АЭЖК при определенной корректировке ускорительной группы.

Дефицитность оксида цинка и определенное негативное влияние его на окружающую среду предопределяет проведение работ по снижению содержания цинковых белил в составе эластомерных материалов без ухудшения как технологических, так и механических их характеристик.

Поэтому изучены композиционные активаторы на основе цинковых белил и аминокпроизводных эфиров жирных кислот.

Добавки получали путем перемешивания компонентов при различных температурах с целью установления оптимальных температурно-временных параметров процесса. По сравнению со стандартной системой активаторов (белила цинковые + стеариновая кислота) содержание оксида цинка снижается до 2,5 раз.

Проведена оценка кинетических параметров процесса вулканизации модельных резиновых смесей на основе различных ненасыщенных каучуков (натуральный, бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный). Рассчитаны энергии активации индукционного и главного периода вулканизации и установлена связь этих параметров с типом и количеством активаторов. Проведен анализ комплекса механических характеристик вулканизаторов.

Результаты показывают принципиальную возможность применения данных видов композиционных активаторов в составе эластомерных материалов. При использовании исследуемых добавок происходит улучшение прочностных свойств резин, их стойкости к тепловому старению и динамическим нагрузкам.

Таким образом, показана перспективность продолжения работ в направлении усовершенствования таких типов активирующих систем.

УДК 621.793

Воронцов А.С.

(Гродненский государственный университет имени Янки Купалы)

МНОГОФАКТОРНОСТЬ ВЛИЯНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИИ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

В конструкциях автокомпонентов широко применяют функциональные покрытия на основе высокомолекулярных матриц, которые обеспечивают заданную величину коррозионно-механической стойкости, как

отдельных узлов, так и механизмов в целом. Покрытия на основе полимер-олигомерных смесей, формируемые по «растворным» технологиям исследованы, главным образом, в прикладном аспекте с целью оптимизации технологических режимов формирования, обеспечивающих заданный эксплуатационный ресурс [1].

Проведенный анализ современных технологий нанокпозиционных материалов на основе олигомерных и полимерных матриц свидетельствует об отсутствии изученных методологических подходов, основанных на физических представлениях о механизмах исследованных процессов. Особый интерес представляют модели, описывающие энергетическое состояние наноразмерных частиц различного состава, строения и технологии получения в зависимости от кристаллохимической структуры продуктов диспергирования.

Цель настоящей работы состояла в анализе физических принципов технологии нанокпозиционных материалов для функциональных покрытий, применяемых в автотракторном машиностроении.

Методика исследований. В качестве матриц при получении композиционных материалов для формирования покрытий методом пневмораспыления суспензий использовали промышленно выпускаемые эмали на основе олигомеров эпоксидных и перхлорвинилового смолы марок ЭП-1236 (ОАО «Лакокраска»). Частицы модификаторов различной дисперсности, состава и структуры вводили в матрицу с помощью диссольвера марки R 41-25/4 (FDA) № 9621091/03, представляющего собой импеллерную мельницу (фирма Netzsch).

Покрытия на металлических субстратах различной природы формировали методом псевдооживленного слоя с последующим оплавлением, окунанием или распылением суспензий пигментов, наполнителей и модификаторов в растворах связующих. При проведении технологических испытаний разработанных составов для автокомпонентов использовали лабораторные (ОАО «Лакокраска») и промышленные (ОАО «Белкард») установки, позволяющие регулировать параметры электростатического распыления суспензий.

Для модифицирования базовых полимерных и полимер-олигомерных матриц использовали дисперсные частицы, полученные из минеральных и синтетических полуфабрикатов: глин, слюд, трепела, кремня, мрамора, ультрадисперсных продуктов взрывного синтеза углерода с отрицательным кислородным балансом (УДАГ), ультрадисперсных продуктов термогазодинамического синтеза политетрафторэтилена (УПТФЭ) в состоянии промышленной поставки или после диспергирования на установке серии «Млын» (УО «Белорусско-российский университет», г. Могилев).

Результаты и обсуждение. Анализ литературных источников, посвященных использованию металлополимерной системы «композиционное покрытие – металлический субстрат» свидетельствует об определяющем влиянии электрофизических параметров компонентов системы и композиционного материала на механизмы формирования структуры граничного слоя и характеристики эксплуатационных свойств покрытий [2-4]. Проведено обоснование механизма формирования в поверхностном слое металлических подложек участков с разноименным зарядом, которые определяют кинетику коррозионных процессов на границе раздела [4]. Для повышения защитных характеристик нанокomпозиционных покрытий предложено нанесение специальных подслоев, выравнивающих энергетическое состояние подложки при сохранении высоких значений механической составляющей адгезионной прочности.

Качество формируемого на металлическом субстрате покрытия определяется не только технологией подготовки, но и электрофизическими характеристиками процесса формирования покрытия из воздушно-капельного потока, полученного пневмораспылением суспензии в электростатическом поле. Проведена оценка роли параметров внешнего электрического поля и электрофизических параметров компонентов, которые зависят от состава, строения и размеров в процессах образования гомогенного факела, обеспечивающего оптимальную структуру покрытия.

Для описания структуры капельной фазы, образующейся при пневмораспылении модельной системы, представляющей собой суспензию наночастиц в растворе олигомерного связующего, использовали кластерный подход, применяемый для анализа электрической конвекции слабопроводящих жидкостей. Молекулы раствора олигомера, попадая в электрическое поле наночастицы, могут поляризоваться и вступать во взаимодействие с нескомпенсированным зарядом, образуя структуру «наночастица – слой диполей». Внешняя оболочка этой структуры формирует новый слой диполей вплоть до образования некоторого равновесного формирования, названного «зарядовым кластером».

Проведенные исследования показали, что кинетика формирования нанокomпозиционного функционального покрытия на металлических субстратах определяется совокупным действием энергетических параметров подложки, капельной фазы распыляемой суспензии и наночастицы модификатора, которые оказывают влияние на процессы диспергирования жидкофазной системы, устойчивость воздушной дисперсии, взаимодействие с поверхностным слоем, растекание и коалесценцию.

Очевидно, что функциональное действие энергетических параметров всех компонентов металлополимерной системы на свойства формируемого покрытия проявляется на различных стадиях технологического процесса, поэтому регулирование диапазона значений энергетических параметров компонентов металлополимерной системы (металлического субстрата, наноразмерного модификатора, капельной фазы) возможно на различных стадиях формирования покрытия. Обоснован выбор в качестве эффективных методов регулирования энергетических параметров подложки микрофосфатирования и электролитического осаждения. Энергетические параметры дисперсных частиц модификаторов полимерных матриц целесообразно регулировать температурной обработкой и механическим воздействием на полуфабрикат, обеспечивая при этом диспергирование частиц и повышение их активности вследствие протекания процессов дегидратации и дегидроксилации (глины, трепел, кремень) и разрушение по плоскости спайности (слюды).

Проведенные исследования роли электрофизических факторов на механизмы формирования покрытий на основе олигомерных и смешанных матриц свидетельствуют о необходимости их анализа при выборе состава модификатора, способов его получения, активирования и введения в композицию, учитывающих особенности молекулярного строения связующего и механизмов его структурирования, технологических режимов подготовки поверхности субстрата и формирования покрытий с оптимальными параметрами эксплуатационных характеристик. Многофакторность влияния энергетических параметров, воздействующих на композиционный материал при наложении внешних полей в сочетании с особым собственным зарядовым состоянием частиц модификатора изменяет физико-химические процессы, протекающие на границе раздела «покрытие – субстрат» и «модификатор – связующее». Поэтому в каждом конкретном случае необходима корректировка состава и технологии изготовления композитов и покрытий на их основе. Особое значение имеет этот аспект при использовании в качестве основы композиционных материалов промышленно выпускаемых эмалей на основе олигомеров и полимер-олигомерных смесей, содержащих комплекс функциональных модификаторов различного состава и механизма действия.

Выводы. Проведен комплексный анализ электрофизических параметров компонентов металлополимерной системы «композиционное покрытие – металлический субстрат». Разработана модель формирования зарядового состояния капельной фазы, образованной пневмораспылением суспензии наноконпозиционного материала в электростатическом

поле. Обоснована применимость теории зарядовых кластеров в неполярных средах для описания механизма формирования суспензии композиционного материала на основе олигомерных, полимерных или смесевых матриц, модифицированных наночастицами с нескомпенсированным зарядом.

Разработанные составы обеспечивают эффективную защиту автомобильных агрегатов повышенного эксплуатационного ресурса (карданных валов автотракторной и сельскохозяйственной техники, тормозных камер грузовых автомобилей, амортизаторов) от коррозионно-механических повреждений компонентами окружающей среды.

Литература

1. Близнец, М.М. Влияние высокомолекулярных добавок на износостойкость эпоксидных полимеров / М.М. Близнец, П.Д. Стухляк, П.В. Сысоев // Весці Акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 1994. – № 3. – С. 3–6.

2. Нанокпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения / В.А. Струк [и др.]; ГрГУ им. Я. Купалы; под ред. В.А. Струка. – Гродно, 2006. – 403 с.

3. Физические основы модифицирования полимеров допинговыми добавками слоистых минералов / Г.А. Кузнецова [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2002. – № 7. – С. 123–125.

4. Композиционные материалы на основе совмещенных матриц для защитных покрытий / А.С. Воронцов [и др.]; под науч. ред. В.А. Струка. – Гродно: ГГАУ, 2009. – 532 с.

УДК 620.1:621:629:656.025

Воронцов А.С., Липницкий О.А., Антонов А.С.

(Гродненский государственный университет имени Янки Купалы)

РЕКОНСТРУКЦИЯ УСТАНОВКИ ДИСТИЛЛЯЦИИ КАПРОЛАКТАМА ДЛЯ РОТОРНЫХ ИСПАРИТЕЛЕЙ

Введение. Совершенствование технологии производств органического синтеза и нефтепереработки определяется проблемами экологии, энерго- и ресурсосбережения. Решение этих проблем может быть достигнуто в результате сокращения числа побочных продуктов, являющихся отходами производства [1, 2].

Капролактама является востребованным продуктом химической промышленности и используется, в основном, для получения полиамидных

пластмасс, волокон [3]. Важнейшей областью применения полиамидного волокна является шинная промышленность, где корд – основной армирующий элемент автомобильных и авиационных шин.

На ОАО «Гродно Азот» выпускается ценный химический продукт – капролактамы, из которого получают широко используемый в технике и быту полимер – поли-ε-капроамид (поликапролактамы).

Производство капролактама складывается из стадий окисления циклогексана до циклогексанона, перевода его в оксим с последующей перегруппировкой в капролактамы. В процессах окисления и переработки оксидата с получением циклогексанона (более 99,9%) образуется более 50 разнообразных примесных соединений, которые вносят вклад в загрязнение товарного капролактама. Капролактамы – циклический амид ε-аминокапроновой кислоты (белые кристаллы, хорошо растворимые в воде, спирте, эфире, бензоле).

В работе предлагается реконструкция установки дистилляции капролактама с целью более полного удаления влаги из готового продукта, устранения капельного уноса при проведении технологического процесса в тонкопленочных испарителях, что позволит улучшить показатели готового продукта.

Актуальность темы. Чистота капролактама (мономера поликапроамида) является непременным условием получения из него высококачественных полимерных материалов. Следствием широкого спектра применения полиамидных волокон является повсеместное наращивание производственных мощностей для получения капролактама [3, 4].

Свойства поликапроамида в значительной степени зависят от примесей, содержащихся в капролактаме. В основном их присутствие сказывается на процессе полимеризации и термостойкости получаемого полимера. Основными примесями в товарном капролактаме являются амины, спирты, основания Шиффа, сульфат аммония, ионы железа и др. Состав и количество примесей зависят от способа получения капролактама [4]. Стадия очистки не только является заключительным этапом многостадийного процесса получения капролактама, но и закладывает основы для его переработки в полиамидные изделия с высокими технико-экономическими и качественными показателями. Основным методом, завершающим очистку, является дистилляция и ректификация капролактама [3]. Ей предшествует стадия выпаривания [4].

В связи с тем, что капролактамы являются термически нестойким продуктом, в процессе его перегонки важно обеспечить минимально возможное термическое воздействие. Это требование обеспечивают роторно-пленочные и тепло- и массообменные аппараты – испарители

и ректификаторы. Реконструкция технологической схемы дистилляции и ректификации капролактама для обеспечения стабильного высокого качества готового продукта является целью настоящей работы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: предложить оптимизированную конструкцию установки для дистилляции капролактама; провести анализ разработанного тонкопленочного и роторно-тонкопленочного испарителя; предложить инженерные решения по компоновке технологического оборудования на линии дистилляции капролактама.

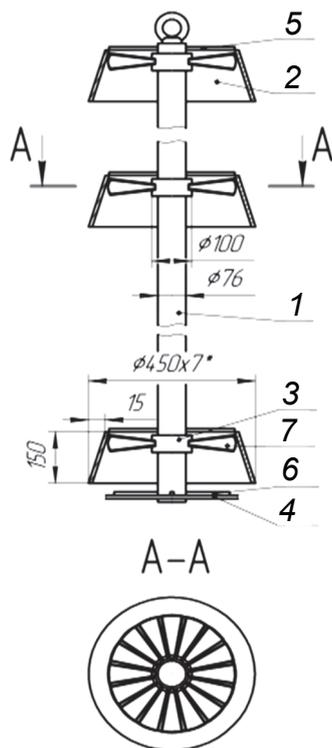
Практическая значимость заключается в получении установки дистилляции капролактама на ОАО «Гродно Азот», обеспечивающей полное удаление влаги из готового продукта, устранение капельного уноса при проведении технологического процесса дистилляции, и позволяющей улучшить физико-механические показатели капролактама, обеспечить его стабильно высокое качество.

Методика исследований. Объектом исследований являлась технологическая схема дистилляции и ректификации капролактама, применяемая при производстве капролактама на ОАО «Гродно Азот».

Для модернизации технологической схемы, оптимизации конструкторских решений роторных тонкопленочных испарителей, оформления конструкторской и технологической документации применяли методы компьютерного моделирования и проектирования технических объектов на базе программных продуктов Компас-3D V15 и AutoCAD Mechanical 2013. Прочностные и технологические расчеты оптимизированных конструкций роторных тонкопленочных испарителей проводили по стандартным методикам [6].

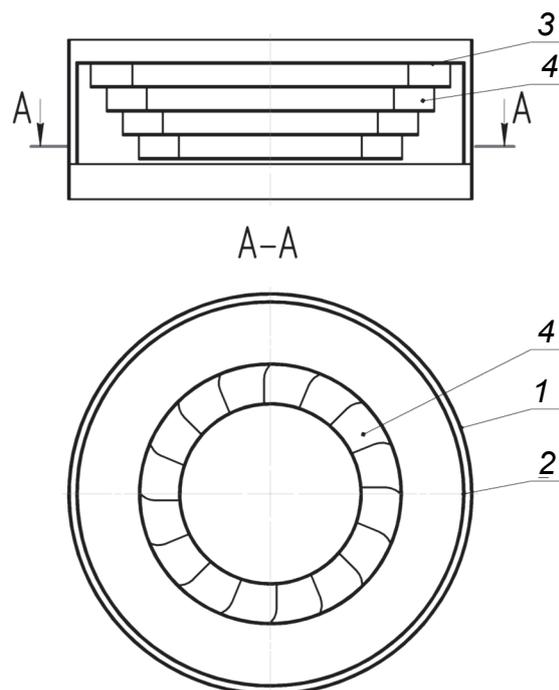
Основное содержание работы. По классификации процессов перегонки, капролактама относится к тяжелокипящим продуктам [2]. Дистилляцию и ректификацию капролактама проводят при остаточном давлении от 260 до 660 Па. В связи с тем, что капролактама является термически нестойким продуктом, в процессе его перегонки необходимо обеспечить минимально возможное термическое воздействие, поэтому ведут дистилляцию под глубоким вакуумом. Этому требованию соответствуют роторные тонкопленочные и тепло-массообменные аппараты – испарители и ректификаторы [3].

Для повышения эффективности работы установки дистилляции капролактама необходимо провести реконструкцию технологической схемы процесса дистилляции капролактама (рисунок 1). Предложено в тонкопленочном испарителе установить пленочный распределитель жидкости (рисунок 2), а в роторном тонкопленочном испарителе – роторно-кольцевой центробежный сепаратор (рисунок 3).



1 – труба; 2 – конический корпус;
3 – патрубок; 4 – опорное кольцо;
5 – ребро; 6 – ребро; 7 – лопасть

**Рисунок 2 – Пленочный
распределитель жидкости**



1 – наружная обечайка; 2 – внутренняя
обечайка; 3 – плоское кольцо;
4 – криволинейные лопатки

**Рисунок 3 – Роторно-кольцевой
сепаратор противоточного типа**

Выводы. Внедрение распределителя жидкости и центробежного сепаратора уменьшит в 5–6 раз капельный унос, обеспечит полное удаление влаги из готового продукта, позволит снизить содержание щелочи в готовом продукте, позволит снизить показатель оптической плотности. После реконструкции увеличится часовая производительность установки, при снижении себестоимости обработки единицы продукции.

Литература

1. Глазко, И. Л. Оптимизация стадии дистилляции капролактама / И. Л. Глазко [и др.] // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2006. – Т. 1, № 3. – С. 59–64.

2. Дружинина, Ю. А. Способы переработки капролактама-содержащих продуктов на основе исследования их химического состава: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Ю. А. Дружинина; Самарский государственный технический университет. – Самара, 2009. – 23 с.

3. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев. – М.: Альянс, 2013. – 592с.

4. Жданук, Е.Н. Исследование факторов, влияющих на качество капролактама / Е.Н. Жданук, Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Серия Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2011. – №4 (142). – С. 21–25.

УДК 678.028.6

Дьякова Г.Н., Кордикова Е.И.

(Белорусский государственный технологический университет)

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И КОЖЕВЕННЫХ ОТХОДОВ WET-BLUE

Учитывая увеличение спроса на изделия из полимерных материалов, с каждым годом растет количество полимерных отходов, образующихся на производствах, которые, чаще всего, вывозят на полигоны. Многие страны постепенно увеличивают долю перерабатываемых отходов во вторсырье, модернизируя технологии и обновляя нормативную базу [1].

Простым и эффективным направлением утилизации отходов является их использование как сырья для создания новых материалов, которые обладают комплексом улучшенных технических свойств и, в тоже время, характеризуются наименьшей ресурсоемкостью как в процессе производства, так и при применении.

Полимерные отходы дробятся, плавятся и перемешиваются, из полученной массы различными методами изготавливают изделия различного назначения. Изменение эксплуатационных свойств изделий из вторичных полимеров возможно при использовании в их составе неплавкого, более твердого и жесткого компонента – наполнителя.

В качестве такого наполнителя предлагается использовать измельченные кожевенные отходы после дубления, образующиеся на предприятиях отрасли. После стадии дубления получается полуфабрикат, который обладает высокой жесткостью, имеет голубой цвет и называется wet-blue [2]. Данные отходы неплавкие, имеют толщину 0,7–1 мм и после измельчения могут быть использованы как дисперсный наполнитель для получения композиционного материала.

В предлагаемом исследовании в качестве полимерного связующего использовали вторичный агломерированный полипропилен с размером частиц до 10 мм. Результаты предварительных исследований показывают следующие свойства для вторичного полипропилена: плотность – 0,95 г/см³, предел прочности при растяжении – 13,21 МПа, прочность при изгибе – 28,14 МПа.

Отходы wet-blue имеют большие размеры в плане (от нескольких до десятков сантиметров), что не позволяет применять их в качестве наполнителей в исходном виде. Для облегчения ввода и последующей гомогенизации получаемой смеси, размеры частиц наполнителя и связующего должны быть примерно одинаковы. В этом случае отходы измельчают до необходимого размера.

Для изготовления дисперсного материала использовали фрезерную дробилку ATLANT 168/2 (БЗС0215). Получаемый средний размер частиц наполнителя в зависимости от числа дроблений: 5–8 мм, 4–6 мм, 2–4 мм.

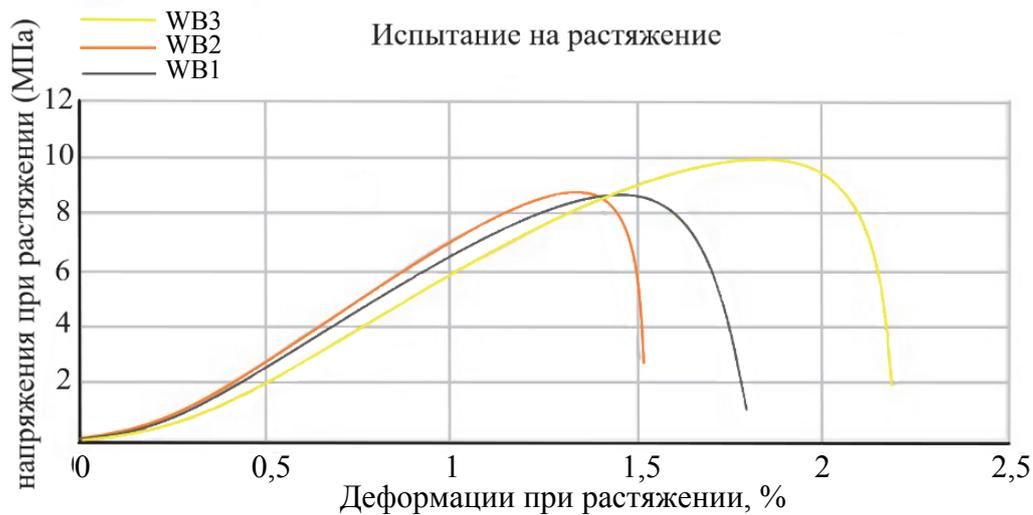
Образцы для исследований вырезали из плит, отформованных методом прессования предварительно пластицированной заготовки (пласт-формования). Температурные режимы по зонам экструдера 170°C, 190°C, 200°C. Степень наполнения во всех случаях принимали одинаковую – 30 масс. %.

Исследование механических свойств образцов проводили в лаборатории Белорусского государственного технологического университета: определение характеристик при растяжении по ГОСТ 25.601-80, при изгибе – по ГОСТ 25604-82. Образцы нагружали до разрушения на универсальной испытательной машине MTS Criterion-50 Управление процессом и обработка данных производили с помощью программного обеспечения TW Essential.

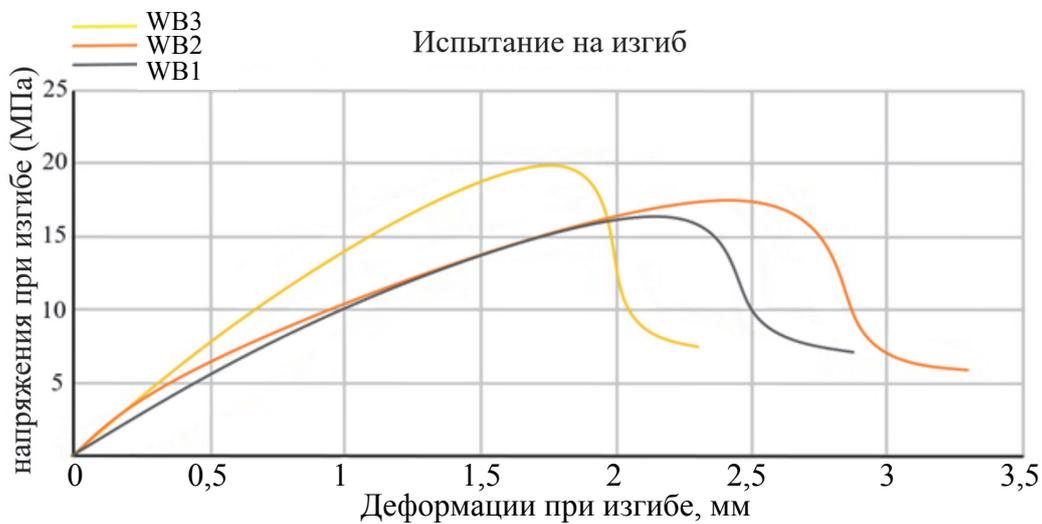
На рис. 1 показаны диаграммы напряжение–деформация, полученные при растяжении (а) и изгибе (б) образцов композита с разным размером частиц наполнителя.

С уменьшением среднего размера частиц наполнителя и увеличении процентного содержания мелкой фракции в продукте наблюдается увеличение показателей прочности, причем при изгибе это показатель выше.

При уменьшении среднего размера частиц в два раза (с 5–8 мм до 2–4 мм) увеличение прочности при растяжении наблюдается на 13,5%, а при изгибе – на 23%. При этом коэффициент вариации внутри эксперимента снизился в 5 раз (с 20 до 4%), что говорит о повышении однородности материала и равномерном распределении частиц в объеме, что подтверждается изучением структуры материала в месте разрушения (рис. 2), в образцах с более крупным размером частиц наполнителя имеются раковины и трещины.



a



б

Рисунок 1 – Диаграммы напряжение – деформация при растяжении (*a*) и изгибе (*б*) образцов

Показатели упругих свойств показывают такие же зависимости значений от размеров частиц: модуль упругости при растяжении увеличивается на 15,2%, а при изгибе – на 21,7%.

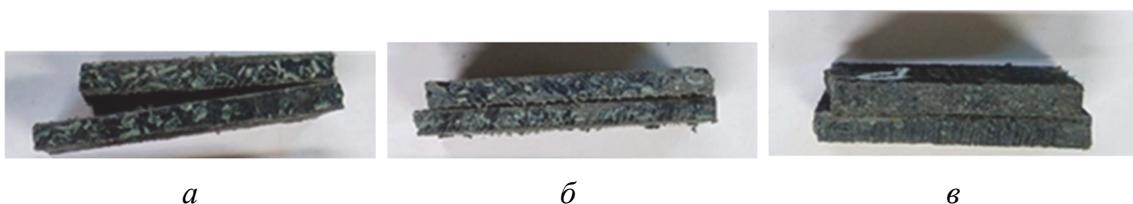


Рисунок 2 – Вид КМ в разрезе в зависимости от степени дробления материала: *a* – однократное; *б* – двухкратное; *в* – трёхкратное

Полученные результаты исследований позволяют говорить о том, что измельченные отходы кож можно использовать в качестве наполнителей для полимерных термопластичных материалов и эффективность их использования повышается с применением более мелких частиц.

Литература

1. Дьякова Г.Н. Использование отходов производства в строительных конструкциях / Г.Н. Дьякова, Е.И. Кордикова, А.В. Спиглазов // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы их развития: материалы междунар. науч.-тех. конф., Минск, 25–27 октяб. 2017 г. / Белорусский государственный технологический университет. Минск. 2017. С 133–135.

2. Баблюян В.П. Справочник кожевника. (Отделка. Контроль производства) / В.П. Баблюян [и др.] // Под редакцией Балберовой Н.А. / Москва: Легпромбытиздат, 1987 г. – С 256.

УДК 678.024

Карпович О.И., Наркевич А.Л., Васеха А.П.
(Белорусский государственный технологический университет)

ФОРМУЕМОСТЬ КОНСТРУКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

В рамках выполнения задания 2.2.3 подпрограммы II ГНТП «Природопользование и экологические риски» в ОАО «Белцветмет» ведется освоение производства транспортной тары (поддонов и контейнеров) из полимерсодержащих отходов, образующихся после разделки аккумуляторных батарей. В качестве процесса формования используется прессование предварительно пластицированной заготовки (пласт-формование). Изучению состава и структуры полимерсодержащих отходов, физико-механических и технологических характеристик материалов на их основе уделено значительное внимание [1–3]. Большинство изделий из полимерных материалов, в том числе и вторичных, имеют ряд конструктивных элементов (стенки, ребра жесткости, бобышки, отверстия и т.д.). Наличие данных элементов существенно усложняют процесс формования. При назначении усилия деформирования заготовки необходимо знать будет ли его достаточно для

формования отдельных конструктивных элементов заданных размеров. Возможность получения подобных элементов не изучена.

Целью исследования является оценка возможности получения различных конструктивных элементов изделий, а также оценка режимов, при которых возможно их получение.

Рассмотрим процесс затекания расплава композиции, подчиняющегося степенному закону в капилляр, заданной формы и размеров под давлением p_0 (рисунок 1).

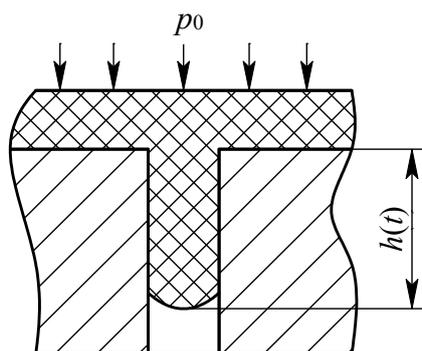


Рисунок 1 – Схема затекания расплава в капилляр

Закон одномерной фильтрации нелинейно-вязких жидкостей со степенным законом течения имеет вид:

$$q_x = \frac{K}{\mu^s} \left| \frac{dp}{dx} \right|^s. \quad (1)$$

где q_x – объемный расход жидкости через единицу площади нормального сечения в направлении течения; $s=1/n$; n – показатель степени в законе течения; μ – коэффициент консистенции; K – коэффициент проницаемости, зависящий от формы и размеров капилляра.

Интегрирование уравнения (1) с учетом $dp/dx = p_0/x$ дает следующую формулу для глубины затекания нелинейно-вязкой жидкости как функцию времени t :

$$h(t) = \left[(1+s) K (p_0 / \mu(t))^s t \right]^{1/(s+1)}. \quad (2)$$

Расчет глубины затекания по формуле (2) затруднен неизотермическим режимом течения композиции, зависимостью коэффициента консистенции и показателя степени в законе течения от температуры. Течение композиции прекращается при достижении в центре канала температуры ниже температуры плавления композиции.

Все эти факторы можно учесть при определении эффективного коэффициента проницаемости, так как распределение температуры по сечению капилляра, и, следовательно, температурная зависимость коэффициента консистенции, являются функциями характерного размера капилляра, т. е его толщины.

Формуемость оценивали по глубине затекания расплава исследуемой композиции в капилляре с заданной геометрией. Схема определения глубины затекания представлена на рисунке 2.

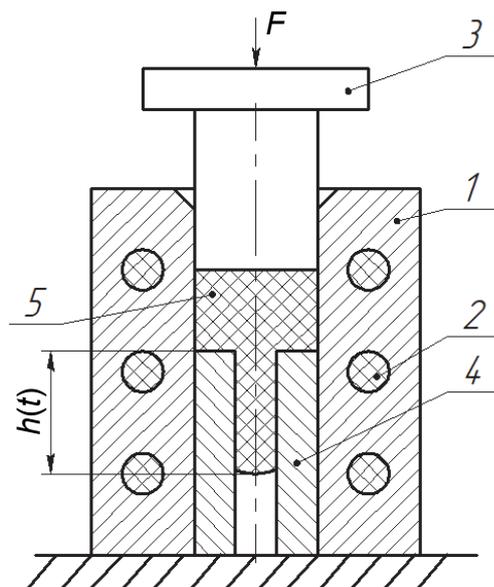


Рисунок 2 – Схема определения глубины затекания

В обогреваемую пресс-форму 1 устанавливали вкладыш с заданной формой капилляра 4. Температуру пресс-формы поддерживали с помощью нагревателей 2 (20, 50, 80 °С) с точностью ± 5 °С. Так как сечение большинства конструктивных элементов в изделии можно представить в виде прямоугольника, форму капилляра принимали в виде прямоугольной щели шириной 30 мм. Варьировали толщину щели 4, 6 и 8 мм соответственно. В пресс-форму помещали предварительно пластицированную в червячном экструдере ЧП 32×25 исследуемую композицию объемом 100 ± 5 см³. Варьировали температуру композиции 200 и 230°С. Пресс-форму помещали под гидравлический пресс ИП-100 и создавали с помощью пуансона 3 давление p_0 на композицию. После окончания течения фиксировали при соответствующих параметрах глубину $h(t)$ затекания композиции в капилляр.

На рисунке 3 показана зависимость глубины затекания от давления для базовой композиции и композиции с содержанием КАБ+70%ПОАБ [3]. С увеличением давления глубина затекания

увеличивается. С увеличением вязкости композиции глубина затекания, напротив, уменьшается. Чем больше толщина капилляра, тем больше глубина затекания композиции.

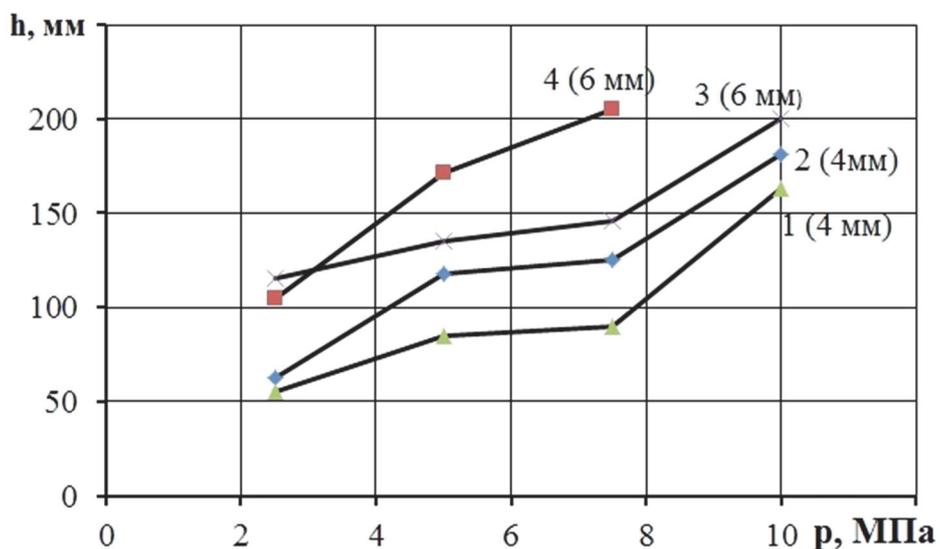


Рисунок 3 – Зависимость глубины затекания от давления для базовой композиции (2, 4) и композиции с содержанием КАБ+70%ПОАБ (1, 3) при исходной температуре заготовки 200 °С.

На глубину затекания также влияет температура композиции (рисунок 4). С увеличением температуры заготовки вязкость композиции снижается, следовательно, увеличивается глубина затекания.

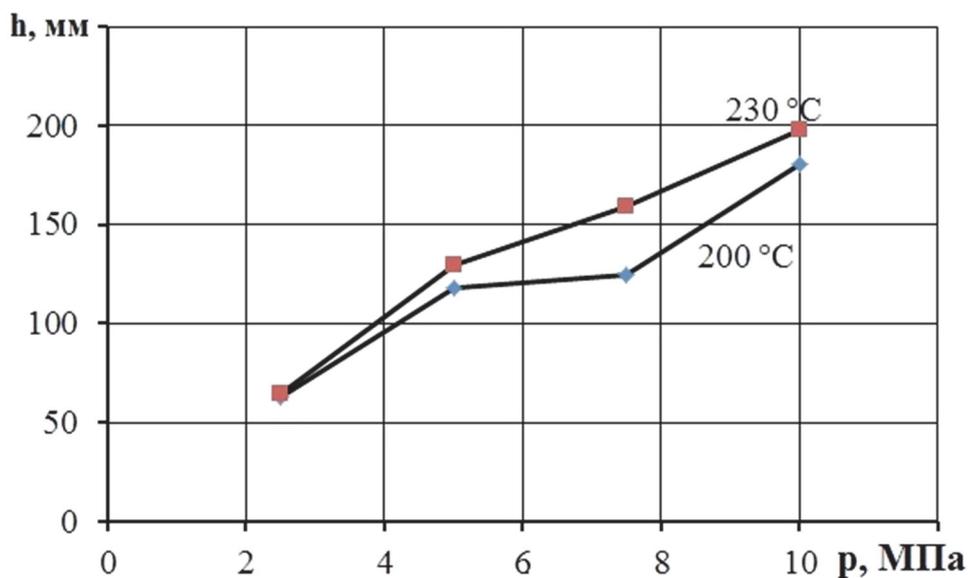


Рисунок 4 – Зависимость глубины затекания от давления для базовой композиции при толщине капилляра 4 мм

Полученную в результате эксперимента глубину затекания подставляли в формулу (2) и рассчитывали для соответствующего капилляра эффективный коэффициент проницаемости. При расчете использовали значения коэффициентов консистенции и показателей степени в законе течения из [3]. Время в формуле (2) задавали из условия снижения температуры в центре капилляра ниже 165°C. Рассчитанные значения эффективных коэффициентов проницаемости представлены в таблице.

Таблица – Средние значения эффективного коэффициента проницаемости

Толщина капилляра, мм	4	6	8
Эффективный коэффициент проницаемости, $K, 1/\text{м}^{s+1}$	$8,6 \cdot 10^{-11}$	$13,6 \cdot 10^{-11}$	$14,7 \cdot 10^{-11}$

Используя данные таблицы и формулу (2) можно рассчитывать режимы, необходимые для получения стенок требуемой высоты и толщины. В целом результаты эксперимента показывают, что материалы на основе отходов обладают достаточно хорошей формуемостью. Т. е. из материалов на основе данных отходов возможно получение различных конструктивных элементов.

Литература

1. Карпович, О.И. Состав и структура полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович, М. М. Ревяко, Е. З. Хрол, А. В. Дубина // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. № 4 (177). – Мн.: БГТУ, 2015. – С. 74–77.
2. Карпович, О.И. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович, А. Л. Наркевич, Е. З. Хрол, А. Ф. Петрушеня, Я. И. Поженько // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. № 4 (177). – Мн.: БГТУ, 2015. – С. 78–82.
3. Карпович, О.И. Технологические характеристики материалов на основе металлсодержащих полимерных отходов, получаемых методом пласт-формования / О. И. Карпович, А. Н. Калинка, А. Л. Наркевич // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. № 4. – Мн.: БГТУ, 2016. – С. 73–78.

Колодкин Д.Ю., Боброва В.В.,
Спиглазов А.В., Кордикова Е.И.

(Белорусский государственный технологический университет)

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ FDM-ПЕЧАТИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗДЕЛИЙ ИЗ АБС-ПЛАСТИКА

Технология послойной укладки расплавленной полимерной нити – FDM – печать (fused deposition modeling) в настоящее время является наиболее простой и востребованной в различных отраслях промышленности для изготовления изделий из полимерных или композиционных материалов [1–5]. При этом необходимо учитывать физикомеханические показатели исходного полимера и его поведение при печати для получения оптимальных с точки зрения реализации физико-механических свойств готового изделия.

Изделия, напечатанные по технологии FDM, имеют заниженные прочностные показатели по сравнению с полученными традиционным методом литья под давлением. Данный эффект снижения свойств обусловлен низкой адгезией между отдельными нитями пластика. В современной литературе недостаточно сведений для анализа данной проблемы: нет обобщенных сведений о влиянии отдельных технологических параметров печати на уровень показателей прочности.

При этом для изделий аддитивного синтеза необходимо учитывать характерную анизотропию свойств, что связано с самой технологией FDM. Выделяется три главных направления печати (рис. 1).

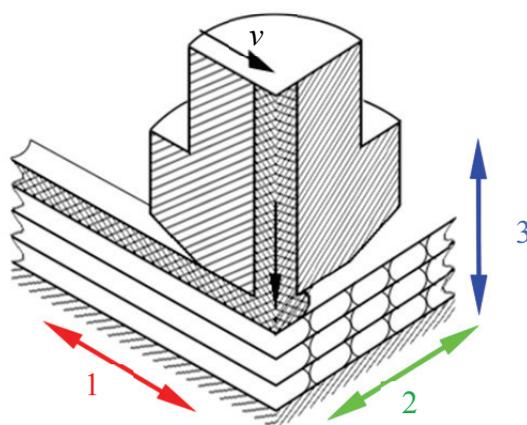


Рисунок 1 – Главные направления печати
(1 – продольное, 2 – поперечное, 3 – синтеза)

В работе исследовалось влияние технологических параметров на прочность изделий в разных направлениях печати. Для каждого из них на 3D-принтере SHAREBOT-NG печатали стандартные образцы, с размерами в соответствии с ГОСТ 11262-80 (рис. 2, а). Образцы с направлениями печати 1 и 2 (тип 2) печатали горизонтально, а с направлением печати 3 (тип 3) – вертикально в виде столбиков из трёх образцов с последующим механическим разделением (рис. 2, б). Для исследования влияния основных технологических параметров, при печати их изменяли в соответствии с таблицей 1.

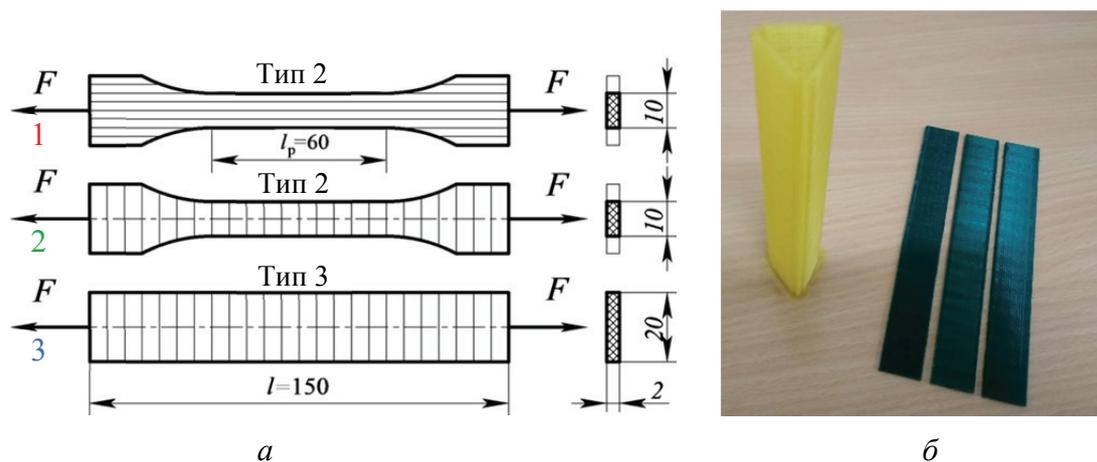


Рисунок 2 – Вид стандартных образцов
(а – схема, б – общий вид образца с направлением печати 3 до и после механической обработки)

Таблица 1 – Технологические параметры печати

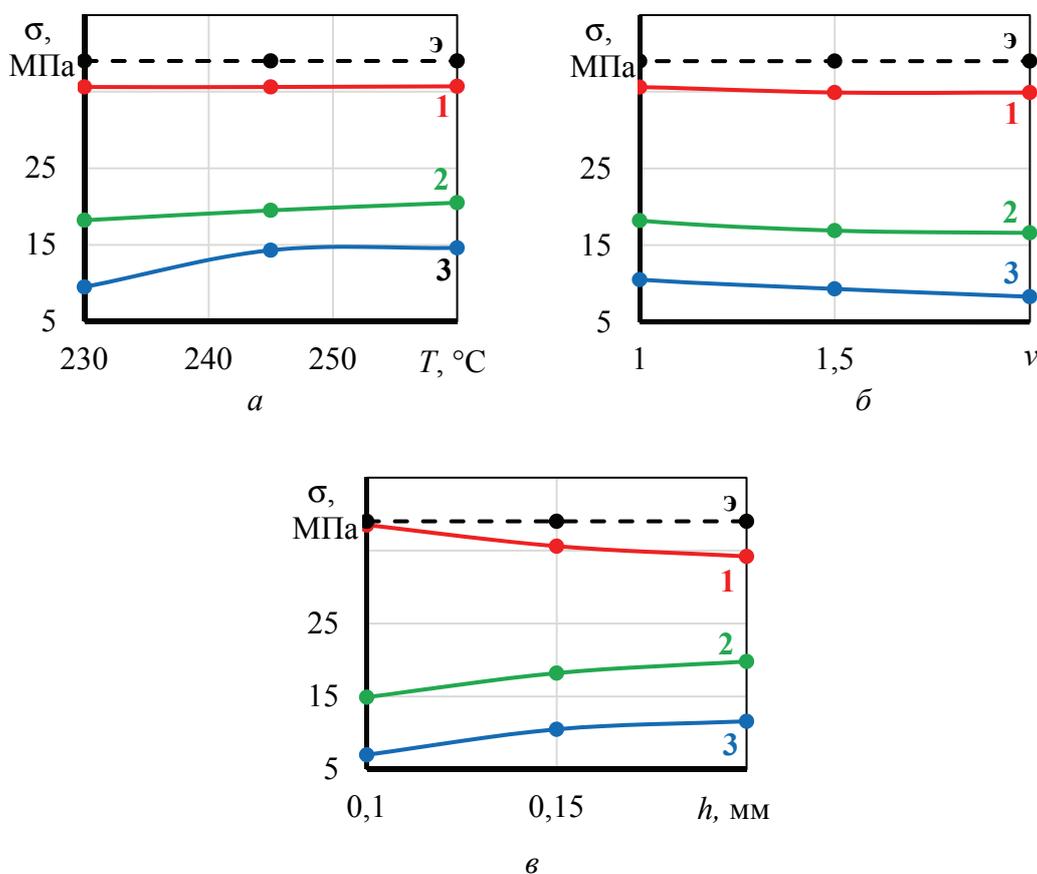
Технологические параметры		
Температура, °С	Толщина слоя, мм	Скорость печати, мм/с
245	0,2	60; 90; 120
245	0,1; 0,15; 0,2	60
230; 245; 260	0,2	60

Исследования проводили для АБС-пластика, наиболее распространенного в 3D-печати и, в тоже время, имеющего наибольшие проблемы при подборе параметров из-за сильно расслоения при изготовлении изделий. В качестве исследуемого объекта использовали АБС-пластик марки CYCOLAC RESIN EX58F с диаметром 1,75мм, производитель REC, со следующими показателями свойств: плотность – 1,05 г/см³, температура размягчения – 103°С, прочность на растяжение – 39,0 МПа, модуль упругости при растяжении – 1,6 ГПа.

Механические испытания стренг и напечатанных образцов проводили на испытательной машине MTS Criterion-43. Управление процессом и обработка данных проводится с помощью программного обеспечения TW Essential.

Для определения изменения физико-механических параметров материала в изделии проводили сравнение свойств напечатанных в разных направлениях стандартных образцов со свойствами исходного материала в виде стренги.

На рис. 3 показаны графики зависимостей прочности при растяжении для образцов в трёх направлениях печати от различных технологических параметров в сравнении с эталонным образцом (Э).



(a – температура, $б$ – скорость перемещения экструдера в долях от 60мм/с, $в$ – толщина слоя; 1 – продольное направление печати, 2 – поперечное направление печати, 3 – направление синтеза, Э – эталонный показатель)

Рисунок 3 – Зависимости прочности при растяжении от технологических параметров

Результаты эксперимента показывает, что напечатанные образцы уступают в прочности чистому АБС-пластику. Однако для образца с

продольным направлением нитей эффект незначителен, т.к. возникают лишь продольные напряжения, которые направлены вдоль нитей пластика в слое. Для образцов с направлением печати 2 и 3 эффект значительный, т.к. в данном случае напряжения возникают перпендикулярно нитям пластика в материале и прочность обеспечивается за счет адгезионного взаимодействия между ними.

Можно сделать вывод, что увеличение температуры экструзии приводит к упрочнению за счет увеличения адгезии, как и уменьшение скорости печати (теплопередача от экструдера увеличивается). В то же время изменение толщины слоя влияет на образцы по-разному. Для образцов с направлением печати 2 и 3 увеличение толщины слоя приводит к упрочнению за счет лучшего распределения пластика и, как следствие, большей адгезии, а для образцов с направлением 1 наоборот, что связано с образованием пор в поперечном сечении образцов (уменьшение реальной площади поперечного сечения).

Исследования показывают, что при повышении температуры печати, уменьшении скорости перемещения экструдера и увеличении толщины слоя прочность напечатанного материала увеличивается и этот эффект в основном наблюдается на всех трех направлениях печати. По сравнению с исходным материалом прочность напечатанных образцов в направлении 1 составляет 87–98%, в направлении 2 38–53%, в направлении 3 18–37%).

Полученные выводы исследований позволяют получить изделия с большей прочностью при использовании тех же материалов и оборудования, лишь за счет подбора подходящих технологических параметров печати. Также эти результаты будут полезны при использовании других материалов, т.к. механизм влияния выбранных технологических параметров на прочность изделий схож для них.

Литература

1. Смирнов О.И. Моделирование технологии послойного синтеза при разработке изделий сложной формы / О.И. Смирнов, С.В. Скородумов // Современные наукоемкие технологии / Москва, 2010 г. № 4. С. 83–87.
2. Novakova-Marcincinova L., Kuric I. Basic and Advanced Materials for Fused Deposition Modeling Rapid Prototyping Technology // Manufacturing and Industrial Engineering. 2012. Vol. 11(1). P. 24–27.
3. Turner B., Strong R., Gold S. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling // Rapid Prototyping Journal. 2014. No. 20/3. P. 192-204. DOI: 10.1108/RPJ-01-2013-0012.

4. Durgun I., Ertan R. Experimental investigation of FDM process for improvement of mechanical properties and production cost // Ibid. P. 228–235. DOI: 10.1108/RPJ-10-2012-0091.

5. Петрова Г.Н. Исследование комплекса характеристик базовых материалов для FDM-технологии аддитивного синтеза. Физикомеханические и теплофизические свойства / Г.Н. Петрова, М.М. Платонов, В.А. Большаков, С.А. Пономаренко // Пластические массы / Москва, 2016 г. № 5–6. С. 53–59.

УДК 667.633.2

Крутько Э.Т., Глоба А.И.

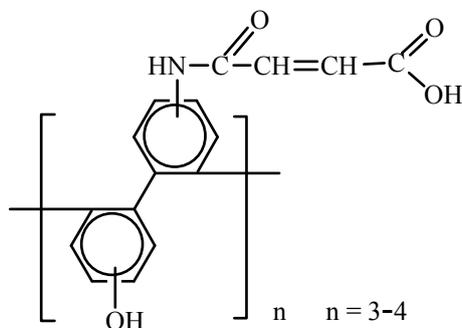
(Белорусский государственный технологический университет)

МЕЛАМИНОАЛКИДНОЕ ПОКРЫТИЕ С ПОВЫШЕННОЙ ТВЕРДОСТЬЮ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ

Разработка защитно-декоративных лаковых и эмалевых покрытий с повышенной коррозионной стойкостью и твердостью на загрунтованных и незагрунтованных металлических поверхностях является актуальной задачей лакокрасочной промышленности. Такие покрытия широко используются в автомобиле- и сельскохозяйственном машиностроении для улучшения их качества, в частности, антикоррозионных свойств и стойкости к истиранию. Например, тоннажно производимый лак МЛ-0136 (ТУ-10-1392-78), на основе алкидной и меламиноформальдегидной смолы в настоящее время широко используется для производства эмалей, используемых на многих предприятиях Республики Беларусь, производящих автомобили, автобусы, троллейбусы, комбайны, трактора и другую технику для получения антикоррозионных и декоративных покрытий. Недостатком покрытий на основе данного лака является невысокая твердость формируемой пленки. В работе [2] показано, что лаковая композиция, представляющая собой смесь растворов алкидной, меламиноформальдегидной (К-421-02) смол и полималеимидамина на основе бис-малеинимида и ароматического диамина в органических растворителях, обеспечивает хорошие защитно-декоративные свойства формируемого покрытия, его удовлетворительную долговечность. Вместе с тем, формируемое покрытие обладает невысокой твердостью и коррозионной стойкостью, что сокращает срок службы защитного слоя, являясь недостатком указанного лакокрасочного материала.

Задачей данного исследования являлась разработка модифицированного лакового покрытия с повышенной коррозионной стойкостью и твердостью на основе меламиналкидной пленкообразующей системы.

Решение поставленной задачи было достигнуто введением в меламиналкидное связующее (МЛ-0136) олигомерного соединения – олигогидроксималеамидокислоты (ОГФМАК) формулы:



Предлагаемое меламиналкидное покрытие получали путем введения 10%-ного раствора ОГФМАК в диметилформамиде в промышленно-производимый лак МЛ-0136. Количество ОГФМАК составляло 0,1 – 1,0 масс. % от сухого остатка меламиналкидного лака. Из полученных композиций с помощью аппликатора были сформированы покрытия толщиной 28–30 мкм. Композиция, нанесенная на металлическую и стеклянную подложку, после отверждения образует прозрачную прочную пленку. Поскольку модифицированный лак способен отверждаться при нагревании с образованием трехмерных продуктов, получается покрытие, обладающее высокой твердостью, хорошей адгезией, и обеспечивающее повышенную коррозионную устойчивость металлических поверхностей к воздействию влаги за счет обеспечения компонентами барьерного и адгезионного механизма защитного действия покрытия в присутствии модификатора – ОГФМАК, содержащего в каждом элементарном звене адгезионноспособные двойную связь, гидроксильную и карбоксильную группы.

В таблице представлены свойства покрытий с различным соотношением компонентов в пленкообразующей системе.

Таблица – Свойства покрытий в зависимости от соотношения компонентов

Наименование параметра	Состав пленкообразующей системы				
	99,9/0,1	99,7/0,3	99,5/0,5	99,3/0,7	98,0/1,0
Стойкость к статическому воздействию воды при 20 °С, ч	450	520	540	610	780
Относительная твердость, отн. ед.	0,65	0,67	0,69	0,71	0,72
Прочность пленки при ударе, кгс·см	60	60	65	65	70

Из таблицы видно, что твердость покрытий по маятнику (ГОСТ 5233) составляет не менее 0,65–0,72 отн. ед. Ударная прочность (ГОСТ 4765) не менее 60–70 кгс·см. Адгезия (ГОСТ 15140, раздел 2) для всех образцов составила не более 0 баллов, эластичность при изгибе (ГОСТ 6806) – не более 1 мм.

Таким образом, покрытия на основе предлагаемой композиции по сравнению с немодифицированным лаком МЛ-0136 обладают большей твердостью при сохранении высокой адгезии и эластичности, что повышает их устойчивость к таким факторам эксплуатации, как царапание и истирание. Коррозионная стойкость модифицированных покрытий увеличивается примерно в 3 раза, что способствует значительному увеличению срока службы металлических изделий и конструкций.

Литература

1. Глоба А.И., Крутько Э.Т. «Лаковые меламиноалкидные покрытия модифицированные растворимым полималеимидамино». «Проблемы и инновационные решения в химической технологии»: материалы научно-практической конференции «ПИРХТ-2010» / под общ. ред. проф. В.И. Корчагин: Воронежская государственная технологическая академия. г. Воронеж: ВГТА, 2010 г. – С. 131.

УДК 678.0

Люштык А.Ю., Каюшников С.Н.
(ОАО «Белшина»)

ПОВЫШЕНИЕ КОНФЕКЦИОННЫХ СВОЙСТВ БРЕКЕРНЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ ЦМК ШИН

Требования к качеству шин ежегодно растут, что обуславливает научный и практический интерес к вопросам их рецептуростроения. Не маловажным фактором, оказывающим влияние на качество и долговечность шин, является прочность связи резины с кордом – армирующим материалом. В настоящее время в качестве армирующего материала широко применяется металлокорд. Разработка и постоянное повышение качества шин с металлокордом в каркасе и брекере (ЦМК) является актуальным направлением для ОАО «Белшина».

Целью работы было определение влияния рецептурных факторов на прочность связи в системе «резина-корд». В качестве объектов ис-

следования были выбраны резиновые смеси на основе натурального каучука, а также его комбинация со стереорегулярным бутадиеновым каучуком. Принципиальные составы исследуемых резиновых смесей представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Рецепт стандартной резиновой смеси

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучука / Шифр резиновой смеси			
	Бр1	Бр2	Бр3	Бр4
НК	100,00	80,00	100,00	100,00
СКД-Н	–	20,00	–	–
ТУ N326	53,00	–	–	–
Percasil-408	–	57,00	57,00	57,00
Силан JH-S69C	–	8,50	8,50	8,50
Прочие ингредиенты	40,00	38,00	32,00	32,00

Как показали проведенные исследования применение в металлокордном брекере ЦМК шин белой сажи взамен технического углерода позволят повысить сопротивление многократному растяжению, снизить теплообразование, соответственно повысить работоспособность шины и тем самым уменьшить сопротивление качению.

Технология изготовления «белого» брекера, содержащего 100% кремний кислотного наполнителя имеет существенный недостаток – отсутствие необходимых конфекционных свойств полуфабрикатов.

Целью данной работы являлось исследование влияния принципиального состава рецептуры брекерной резиновой смеси и технологии ее изготовления на конфекционные свойства полуфабрикатов.

В качестве объектов исследования использовались брекерные резиновые смеси, содержащие технический углерод, белую сажу, и различающиеся технологией смешения.

Исследование клейкости брекерных резиновых смесей проводилось по методике Тель-Так. Значения показателей клейкости снимались при различном времени вылежки их перед испытанием. Результаты исследования клейкости приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения показателей клейкости брекерных резиновых смесей

Шифр резиновой смеси	Клейкость, фунт/дюйм ²			
	Без вылежки	1 сутки	2 суток	3 суток
Бр1	62	69	77	75
Бр2	47	45	46	43
Бр3	57	58	56	65
Бр4	77	77	78	77

Выявлено, что комбинация каучуков НК+СКД-Н не позволяет добиться требуемых конфекционных свойств металлокордного брекера, содержащего 100% белой сажи. Применение в качестве эластомерной матрицы 100 мас.ч. НК позволяет повысить показатели клейкости на 21,28–51,16% в зависимости от времени вылежки образцов перед испытанием. В то же время значения показателей клейкости «белого» брекера, содержащего 100,00 мас.ч. НК, ниже на 5–20 единиц. Установлено, что проведение реакции силанизации в две стадии способствует лучшему диспергированию ингредиентов резиновой смеси, что, вероятно, приводит к росту конфекционных свойств и их сохранению на уровне с резиновыми смесями, содержащими технический углерод.

УДК 691.17

Можейко Ю.М.

(ОАО «Могилёвхимволокно»)

Прокопчук Н.Р., Любимов А.Г.

(Белорусский государственный технологический университет)

Крауклис А.В.

(ООО «Перспективные технологии»)

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ НА СТАДИИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРА

Открытие углеродных нанотрубок в начале 90-х годов XX века и последующее изучение их уникальных свойств стало основой для появления новых областей научных исследований и промышленного применения.

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой цилиндрические структуры, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку графе-новых плоскостей (одионочный слой атомов углерода, собранных в гексагональные ячейки). При различных условиях синтеза и механизма роста нанотрубок могут быть одностенные, а также многостенные углеродные нанотрубки – совокупность цилиндрических трубок, коаксиально вложенных друг в друга и связанных ван-дер-Ваальсовыми силами [1].

Благодаря своей структуре, нанотрубки обладают набором уникальных свойств. Так, в зависимости от диаметра и вариаций угла

свертывания углеродные нанотрубки могут проявлять как полупроводниковую, так и металлическую проводимость. УНТ также обладают теплопроводностью, сравнимой с алмазом и более высокой, чем у графита и углеродных волокон. Помимо этого им присущи высокие механические характеристики и высокая пластичность.

По заявке отраслевой лаборатории «Инжиниринговый центр по апробации наноматериалов в нефтехимическом и промышленном комплексах» в 2018 году на предприятии ЧНПУП «перспективные исследования и технологии» (г. Минск, РБ) был изготовлен опытный образец суспензии многостенных углеродных трубок в этиленгликоле - в одном из сырьевых продуктах, используемых при синтезе полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

На лабораторной установке синтеза полимеров в центральной исследовательской лаборатории ОАО «Могилёвхимволокно» на стадии синтеза ПЭТФ указанные углеродные нанотрубки были введены при дозировках: 0,001%, 0,005% и 0,01% масс. Лабораторная установка предназначена для проведения исследований в процессе синтеза полиэфиров с целью подбора технологических режимов синтеза с использованием новых катализаторов, стабилизаторов и Других добавок. Процесс синтеза осуществлен периодическим способом в две стадии. На первой стадии проведена переэтерификация диметилтерефталата этиленгликолем с дистилляцией метанола, на второй стадии осуществлена поликонденсация образовавшегося дигликольтерефталата. Суспензия УНТ в этиленгликоле вводилась лабораторный реактор после стадии переэтерификации.

Были получены четыре образца гранулята ПЭТФ (включая контрольный, без нанотрубок), которые были переданы в УО «БГТУ» для дальнейших испытаний.

На термоаналитической установке ТА 4000 фирмы Mettler Toledo (Швейцария) по данным динамической термогравиметрии методом Брайдо рассчитаны энергии активации термоокислительной деструкции Ед, характеризующие устойчивость расплава ПЭТФ к воздействию высокой температуры и кислорода воздуха. Установлен существенный рост параметра Ед с увеличением содержания нанотрубок в ПЭТФ:

ПЭТФ без нанотрубок – 170 кДж/моль;
ПЭТФ+0,001% нанотрубок – 172 кДж/моль;
ПЭТФ+0,005% нанотрубок – 180 кДж/моль;
ПЭТФ+0,01% нанотрубок – 191 кДж/моль.

Достигнутый рост параметра Ед может свидетельствовать об объективном возможности увеличения прочности полиэфирных нитей на разрыв.

В дальнейшем будет отработана лабораторная технология получения ориентированных образцов ПЭТФ с углеродными нанотрубками, изучены их механические свойства в широком интервале температур, определена оптимальная концентрация нанотрубок. Ожидается, на основании анализа литературных данных, увеличение прочности и модуля упругости нитей на 10-15 %.

Литература

1. Т.Маниескі и др. Углеродные нанотрубки: свойства, синтез и применение // Химические волокна – 2018. – №4. – С.45–48.

УДК 678.7-139-9: 678.742.3:678.762.2

**Панфилова О.А.¹, Охотина Н.А.¹, Долинская Р.М.²,
Сиразетдинов А.В.¹**

(¹Казанский национальный исследовательский
технологический университет,

²Белорусский государственный технологический университет)

СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОЙ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Термопластичные вулканизаты (ТПВ) представляют собой сложную полимерную гетерогенную систему, в которой частицы дисперсной фазы вулканизованного каучука равномерно распределены и тонко диспергированы в непрерывной фазе термопласта [1], причем набор свойств конечного материала напрямую определяется природой используемых полимеров.

В отличие от традиционной технологии резинового производства, технология изготовления термопластичных вулканизатов предусматривает совмещение стадии смешения термопласта с эластомером и энергоемкой стадии вулканизации каучуковой фазы, что позволяет до минимума сократить время изготовления материала и занимаемые оборудованием производственные площади.

Во многих отраслях промышленности широко применяются термоэластопластичные материалы на основе бинарных смесей полиолефинов (полипропилен, полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды) и олефиновых (этиленпропиленовые двойные и тройные) или диеновых (натуральный, бутadiен-стирольный, бутadiен-нитрильный и др.) каучуков. В то же время расширяются исследования по получению новых материалов на основе тройных и более полимерных смесей, в ко-

торых в зависимости от соотношения компонентов можно варьировать основные свойства композитов для удовлетворения различных требований потребителей.

Нами [2–4] были установлены закономерности смешения и формирования структуры термопластичных вулканизатов на основе полипропилена и комбинации неполярного изопренового (СКИ) и полярного бутадиен-нитрильного (БНКС) каучуков. Разработанная рецептура термопластичного вулканизата при содержании полимерных компонентов ПП/СКИ/БНКС = 30/60/10 включала в себя защитные и технологические добавки, серно-ускорительную вулканизирующую систему. Композиты изготавливались в лабораторном высокоскоростном роторном смесителе Plasti-corder® Lab Station Brabender с последующей обработкой в экструзионной приставке с плоскощелевым или круглым цилиндрическим каналами в головке.

Для повышения уровня взаимодействия на границе раздела разнополярных компонентов – полипропилен – изопреновый каучук – бутадиен-нитрильный каучук – выбраны компатибилизирующие добавки. Показано, что при совместном использовании малеинизированного полипропилена (МАПП), улучшающего распределение эластомеров в фазе термопласта, и сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА), способствующего лучшему диспергированию полярного каучука в неполярном каучуке, удалось повысить уровень свойств термопластичных вулканизатов на основе комбинации разнополярных полимеров (табл. 1).

Таблица 1 – Упруго-прочностные свойства ТПВ на основе (30/60/10), содержащих МАПП и СЭВА

Показатели	Дозировка СЭВА / МАПП, мас. ч.			
	0/0	0/4	6/0	6/4
Условная прочность при растяжении, МПа	8,9	10,2	11,1	12,0
Относительное удлинение при разрыве, %	380	400	420	440
Модуль упругости при растяжении, МПа	57,2	63,8	60,1	64,2
Твердость, усл. ед. Шор А	67	72	70	74
Модуль упругости, МПа	56	58	58	64

При исследовании морфологии композитов с помощью аналитического комплекса на базе оптического микроскопа марки Leica DM-2500 установлено, что при введении компатибилизирующих добавок происходит значительное уменьшение размера частиц дисперсной фазы, повышение диффузности межфазных границ. Так, что при сов-

местном введении МАПП и СЭВА размер дисперсной фазы уменьшается от 20–367 до 4–37 мкм. Методом растровой электронной микроскопии показано сглаживание поверхности скола, устранение пор, микротрещин. Увеличение равномерности распределения компонентов полимерной фазы обеспечило повышение прочностных характеристик ТПВ.

На основании полученных результатов была наработана опытная партия разработанного полимерного материала и оценена его устойчивость к воздействию агрессивных сред и различных атмосферных факторов.

В качестве жидких агрессивных сред были использованы растворители и масла. Установлено, что по степени изменения массы и деформационно-прочностных свойств композитов после набухания в смеси изооктан-толуол, стандартном масле СЖР-3, моторном масле и в воде при нормальной температуре в течение 72 ч. композиты показали приемлемый уровень сохранения свойств.

Для оценки устойчивости термопластичных вулканизатов к термо- и фотоокислительному старению образцы были выдержаны в термостате при 100 и 120 °С в течение 72 ч и в камере светового старения в течение 600 ч при 40 ±1°С и освещенности 20000±500 лк. Результаты испытаний показали высокий уровень устойчивости термопластичного вулканизата к термо- и фотоокислительному старению: максимальный уровень снижения свойств не превысил 20 % по сравнению с исходным образцом.

Высокая устойчивость материала к атмосферным воздействиям подтвердилась при испытаниях образцов термопластичных вулканизатов в камере искусственного климата с ультрафиолетовым облучением QUV-80-spray, которая предназначена для имитации естественных процессов старения материала под воздействием агрессивных факторов на открытом воздухе.

Таблица 2 – Свойства ТПВ после испытаний в камере искусственного климата

Показатели	Время испытания, ч				
	-	48	96	144	192
Условная прочность при растяжении, МПа	12,0	11,9	11,8	11,7	11,3
Относительное удлинение при разрыве, %	460	440	440	420	400
Твердость, усл. ед. Шор А	78	80	82	82	84
Изменение прочности/ относительного удлинения после испытаний, %	-/-	-1/-4	-2/-4	-3/-9	-6/-13
Наличие трещин	-	-	-	-	-

Из данных табл. 1 видно, что после экспозиции образцов в камере искусственного климата в течение 192 ч. условная прочность при растяжении снизилась не больше чем на 6 %, а относительное удлинение – на 13 %.

Таким образом, термопластичный вулканизат на основе полипропилена и комбинации изопренового и бутадиен-нитрильного каучуков обладает высоким уровнем сохранения деформационно-прочностных свойств после фото-, термоокислительного и погодного старения, а также удовлетворительной устойчивостью к действию жидких агрессивных сред.

Литература

1. Холден, Д. Термоэластопласты / Д. Холден, Х.Р. Крихельдорф, Р.П. Куирк // СПб.: ЦОП «Профессия». – 2011. – 720 с.

2. Вольфсон, С.И. и др. Динамически вулканизованные термоэластопласты на основе смеси каучуков разной полярности и полипропилена / С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, О.А. Панфилова и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 14. – С. 90.

3. Панфилова, О.А. Структура термопластичных вулканизатов на основе каучуков различной полярности и полипропилена / О.А. Панфилова, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, и др. // Каучук и резина. – 2016. – № 4. – С. 10-14.

4. Панфилова, О.А. Совмещающие добавки для повышения взаимодействия на границе раздела фаз в термопластичных вулканизатах на основе каучуков различной полярности и полипропилена / О.А. Панфилова, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, и др. // Каучук и резина. – 2017. – № 4. – С. 12-15.

УДК 678.049

Перфильева С.А.

(ОАО «Белшина»)

Шашок Ж.С., Усс Е.П.

(Белорусский государственный технологический университет)

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН С НЕФТЕПОЛИМЕРНЫМИ СМОЛАМИ

Под нефтеполимерными смолами (НПС) (иногда их называют нефтяными, углеводородными смолами) понимают особый класс синтетических низкомолекулярных смол, получаемых из нефтяного сырья [1]. Для их синтеза, в отличие от важнейших промышленных

гомо- и сополимеров, используют не индивидуальные мономеры, а многокомпонентные смеси. Процесс получения нефтеполимерных смол – соолигомеризация большого числа мономерных компонентов, различающихся своей активностью, что обуславливает его определенную специфику [2].

Исходным сырьем исследуемых нефтеполимерных смол являлась тяжелая пиролизная смола с температурой кипения выше 200°C. НПС с разными физико-химическими характеристиками были получены методом термической радикальной полимеризации.

В качестве объектов исследования использовались эластомерные композиции основе каучуков общего назначения, применяемые в шинной промышленности (таблица 1).

Таблица 1 – Принципиальный состав шинных резиновых смесей

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучука / назначение смеси		
	камерная	каркасная обкладочная	брекерная обкладочная
СКИ-3+СКД+СКМС-30АРКМ-15	100,0	–	–
СКИ-3	–	100,0	50,0
НК	–	–	50,0
Другие ингредиенты	81,1	72,4	85,3
Исследуемая смола (СИС либо НПС-5–НПС-7)	4,0	2,0	1,0
Итого	185,1	174,4	186,3

Динамическое нагружение материала приводит к изменению его физических и механических свойств и накоплению микродефектов в его структуре. Возникновение первичных очагов связано главным образом с химической стойкостью резины [3]. Результаты исследований влияния НПС на усталостную выносливость резин при многократном растяжении приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Усталостная выносливость при многократном растяжении исследуемых резин

Вулканизаты, содержащие смолу	Усталостная выносливость при многократном растяжении, циклов / Полимерная основа резин		
	СКИ-3+СКД+СКМС-30АРКМ-15	СКИ-3	СКИ-3+НК
СИС	115000	50250	251750
НПС-5	137750	41250	203500
НПС-6	58250	40500	165500
НПС-7	100000	45250	258000

Выявлено, что во всех исследуемых смесях замена промышленного мягчителя СИС на НПС-6 приводит к наибольшему уменьшению (на 19,4–49,3%) показателя усталостной выносливости при многократном растяжении шинных резин по сравнению с другими НПС. Наиболее близкие значения вышеуказанного параметра с образцами сравнения установлены при использовании в составе эластомерных композиций смолы НПС-7. Изменения усталостной выносливости при растяжении исследуемых эластомерных композиций, вероятно, связаны с различиями вулканизационной структуры при введении нефтеполимерных смол.

В таблице 3 приведены результаты исследований сопротивления разрастанию трещин при многократном изгибе резин, содержащих исследуемые нефтеполимерные смолы.

Таблица 3 – Сопротивление разрастанию трещин при многократном изгибе резин, содержащих исследуемые НПС

Вулканизаты, содержащие смолу	Сопротивление разрастанию трещин, циклов / Полимерная основа резин		
	СКИ-3+СКД+СКМС-30АРКМ-15	СКИ-3	СКИ-3+НК
СИС	192000	21000	17400
НПС-5	более 1296000	21000	16500
НПС-6	более 1296000	20100	18000
НПС-7	более 1296000	18000	16500

Установлено, что сопротивление разрастанию трещин образцов резин на основе комбинации каучуков СКИ-3+СКД+СКМС-30АРКМ-15 с исследуемыми нефтеполимерными смолами увеличивается более чем в 6,8 раза по сравнению с образцом с СИС, для других исследуемых образцов – показатель остается на уровне образца сравнения.

Выделение тепла, обусловленное потерей механической энергии при деформировании эластомера (эквивалентно разности между затраченной и высвобожденной энергиями в цикле деформирование – восстановление), сопровождается повышением температуры. Теплообразование влияет на свойства резин, например, снижает их усталостную выносливость. В таблице 4 приведены результаты исследования теплообразования по Гудричу исследуемых резин.

Таблица 4 – Теплообразование по Гудричу и температуры внутри образцов шинных резин

Вулканизаты, содержащие смолу	Полимерная основа резин					
	СКИ-3+СКД+СКМС-30АРКМ-15		СКИ-3		СКИ-3+НК	
	Δt , °С	$t_{\text{внутр}}$, °С	Δt , °С	$t_{\text{внутр}}$, °С	Δt , °С	$t_{\text{внутр}}$, °С
СИС	38	120	33	112	38	116
НПС-5	35	110	32	105	39	111
НПС-6	39	115	38	116	41	115
НПС-7	37	111	34	111	41	111

Определено, что минимальными показателями теплообразования характеризуются образцы, содержащие в качестве мягчителя нефтеполимерную смолу НПС-5: Δt для данных образцов либо находится на уровне, либо на 3,0–7,9% ниже, чем для образцов, содержащих промышленную марку смолы. Также для резин с НПС-5 выявлены самые низкие температуры внутри образцов, что может свидетельствовать об увеличении скорости теплоотдачи резиновыми образцами избыточного тепла в окружающую среду; это в свою очередь будет препятствовать чрезмерному перегреву резинового изделия и его преждевременному разрушению в результате деструкции. Снижение теплообразования может быть связано с молекулярным строением смолы, улучшенной подвижностью макромолекул каучука, что способствует меньшему трению. Максимальное теплообразование определено для образцов, содержащих нефтеполимерную смолу НПС-6, что, возможно, объясняет самую низкую усталостную выносливость при многократном растяжении резин с данным пластификатором.

Таким образом установлено, что применение нефтеполимерных смол в качестве мягчителей в рецептуре шинных резин на основе каучуков общего назначения оказывает неоднозначное влияние на динамические свойства резин. Изменение динамических свойств вулканизатов возможно связано с особенностями строения исследуемых смол и их участием в процессе формирования пространственной структуры резин, а также влиянием на подвижность молекулярных цепей каучука.

Литература

1. Думский, Ю.В. Нефтеполимерные смолы / Ю.В. Думский. – Москва: Химия, 1988. – 168 с.
2. Лесняк, В.П. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций / В.П. Лесняк, Л.В. Гапоник, Д.И. Шиман, С.В. Костюк, Ф.Н. Капуцкий // Химические проблемы создания новых материалов и технологий [Электронный ресурс]. – 2008. – Режим доступа: <http://elib.bsu.by/bitstream/>

123456789/13348/1/pages%20from%20НИИ%2520FHP_2008_204-446_1.pdf –
Дата доступа : 04.07.2017.

3. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.

УДК 544.47

Попов М.В.

(Новосибирский государственный технический университет,
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

Баннов А.Г., Брестер А.Е.

(Новосибирский государственный технический университет)

Вишневский К.В.

(Белорусский государственный технологический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАНА НА NI-СОДЕРЖАЩЕМ СТЕКЛОВОЛОКНИСТОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

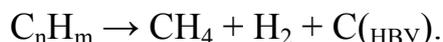
Водород – первый химический элемент в таблице Д.И. Менделеева. Является наиболее распространенным химическим веществом во Вселенной, составляя примерно 75 % всей барионной массы. При стандартных температуре и давлении водород является бесцветным нетоксичным газом, без запаха, без вкуса. Поскольку водород легко образует ковалентные соединения с большинством неметаллических элементов, большая часть водорода на Земле существует в молекулярных формах, таких как вода или органические соединения.

Существует несколько традиционных способов получения водорода из разных источников сырья и разных условиях процесса. К традиционным способам получения водорода можно отнести паровую конверсию метана, неполное окисление метана, газификацию угля и электролиз воды.

На сегодняшний день перспективным направлением развития водородной энергетики является разработка каталитического процесса разложения легких углеводородов, который является чистым способом получения водорода. Процесс разложения осуществляется в одну стадию и не требует дополнительных стадий очистки от посторонних газов (СО и СО₂). Использование катализаторов, содержащих металлы VIII группы позволяет снизить температуру процесса пиролиза

(до 500–800 °С), что ведет за собой снижение энергетических затрат. Данный метод экономически оправдан и выражается в производстве побочного продукта – нановолокнистого углерода (НВУ).

Процесс получения водорода каталитическим разложением легких углеводородов протекает по следующей реакции:



Целью данной работы являлось исследование процесса получения водорода каталитическим разложением метана на Ni-содержащем катализаторе. В качестве катализатора был выбран стекловолокнистый Ni-содержащий катализатор, в котором в качестве носителя используются стеклянные микроволокна, объединенные в виде нитей в стеклотканях различного плетения [2].

Эксперименты проводили на лабораторной установке Autoclave Engineers BTRS-Jn с хроматографическим комплексом Хромос ГХ-1000е. Особенности образования водорода и НВУ каталитическим разложением углеводородов исследовались при использовании в качестве исходного углеводорода попутного нефтяного газа с содержанием метана 85 об. %. Эксперименты проводили при 1 и 2 атм с постоянным расходом углеводородного газа в проточном реакторе из нержавеющей стали. Температура в реакторе составляла 550 °С.

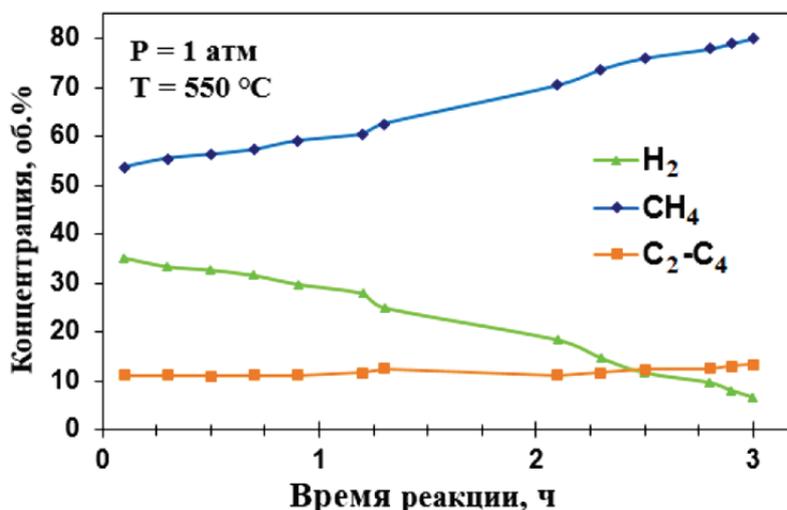


Рисунок 1 – Изменение объемных концентраций продуктов реакции в зависимости от времени реакции, P = 1 атм; T = 550 °С

В начальный период времени (см. рисунок 1) объемная концентрация водорода составляла 35 об. % и после 3 часов работы катализатора – приблизительно 6 об. %. Объемная концентрация метана с те-

чением времени увеличивается с 54 об. % до 80 об. %. Выход водорода в данном эксперименте составил 166,5 л/Г_{кат.}

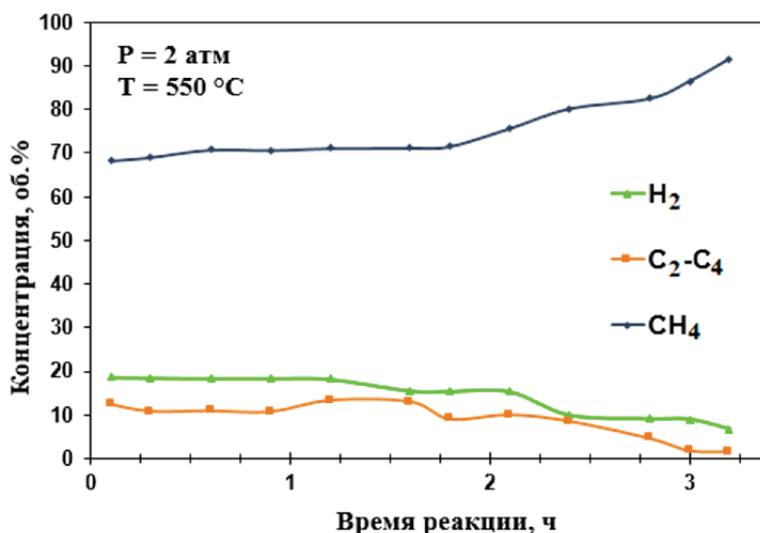


Рисунок 2 – Изменение объемных концентраций продуктов реакции в зависимости от времени реакции, P = 2 атм; T = 550 °C

Установлено, что максимальная концентрация водорода в этом случае достигла 18,6 об. %. Объемная концентрация метана увеличилась за все время работы катализатора с 68,3 об. % до 92,5 об. %. При данных температуре и давлении катализатор проработал чуть больше 3 часов. Выход водорода в данном эксперименте составил 110,5 л/Г_{кат.}

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ СП-260.2019.1 и гранта молодых ученых НГТУ (Шифр проекта С19-21). Авторы выражают благодарность А.Н. Загоруйко (ИК СО РАН) за предоставленный катализатор.

Литература

1. Popov, M.V. Effect of pressure on the production of hydrogen and nanofilamentous carbon by the catalytic pyrolysis of methane on Ni-containing catalysts / M. V. Popov, V. V. Shinkarev, P. I. Brezgin, E. A. Solov'ev, G. G. Kuvshinov // *Kinetics and Catalysis*. – 2013. – Vol. 54. – iss. 4. – P. 481–486.
2. Popov, M.V. Glass fiber supports modified by layers of silica and carbon nanofibers / M.V. Popov, S.V. Zazhigalov, T.V. Larina, S.V. Cherepanova, A.G. Bannov, S.A. Lopatin, A.N. Zagoruiko // *Catalysis for Sustainable Energy*. – 2017. – Vol. 4. – P. 1–6.

Прокопчук Н.Р.¹, Долинская Р.М.¹,
Полоз А.Ю.², Эбич Ю.Р.³

(¹Белорусский государственный технологический университет
²ООО «Новые технологии»

³Украинский государственный химико-технологический университет)

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ОЛИГОМЕРНЫМИ КАУЧУКАМИ: ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ПРОЦЕССА

Нефтехимическая промышленность является основным источником сырья для получения многих химических продуктов, в том числе олигомерных углеводородных каучуков различной химической природы, которые используются в композиционных материалах на основе эпоксидных смол. В этих композиционных материалах олигомерные каучуки как модификаторы применяются для уменьшения их хрупкости, повышения ударной вязкости, динамической выносливости, деформационных и других характеристик.

Эксплуатационные характеристики изделий из сшитых модифицированных олигомерными каучуками эпоксидных композиций во многом определяются технологическими параметрами – начальной совместимостью компонентов, смачиванием и растеканием по поверхности применяемых наполнителей, влиянием на экзотермическую реакцию взаимодействия эпоксидных групп смолы с аминными группами отвердителей при проведении процесса отверждения по энерго-сберегающей технологии при обычной (20°C) температуре.

Понимание поведения таких композиций в процессе их переработки, отверждения важно для разработки их оптимальных составов, режимов отверждения при практической реализации разработок. Получение заданных эксплуатационных характеристик эпоксидных композиционных материалов достигается созданием химической сетки необходимой плотности с минимальным числом дефектов. Для этого желательна высокая совместимость эпоксидной матрицы с вводимыми добавками, в противном случае возникают локальные концентрации добавок, приводящие к появлению неоднородности трехмерной сетки и соответственно свойств материалов. Для определения совместимости эпоксидной матрицы с вводимыми добавками целевого назначения используются различные современными инструментальные методы с применением дорогостоящего оборудова-

ния и затратами времени на препарирование образцов. Как альтернатива предложены расчетные методы определения совместимости олигомеров с добавками с учетом их химических характеристик (параметр растворимости, поверхностная энергия и др.), значения которых имеются в литературе или также могут быть рассчитаны с использованием, например, метода атомных инкрементов, использованного в исследовании.

В качестве модификаторов эпоксидных композиций на основе смолы ЭД-20 использованы олигомерные углеводородные каучуки с различными концевыми реакционноспособными группами, способными реагировать с эпоксидными группами смолы: гидроксильными (СКД-ГТР, СКН-8 ГТР, СКН-14 ГТР, СКН-40 ГТР), карбоксильными (СКД-КТР, СКН-8 КТР, СКН-14 КТР, СКН-40 КТР), гидразидными (СКИ-ГДШ); в качестве отвердителя применяли полиэтиленполиамин (ПЭПА). Наполнителями служили карбиды силиция, бора, электрокорунд, имеющие высокую твердость по шкале Мооса и применяемые в износостойких композитах.

При температурах изготовления и отверждения эпоксидных композиций большинство олигомерных каучуков являются термодинамически несовместимыми; с увеличением содержания акрилонитрила в каучуках их совместимость со смолой ЭД-20 повышается и при содержании акрилонитрила 40 мас.% компоненты являются полностью совместимыми.

Эпоксидная матрица – смола ЭД-20 характеризуется недостаточной способностью смачивания поверхности высокотвердых наполнителей; лучше она смачивает карбид силиция, хуже – электрокорунд. Положительное влияние на смачивание износостойких поверхностей оказывает олигоизопрен с концевыми ацилгидразонными группами СКИ-ГЗ, наименьшее влияние – СКН-10 КТР, СКН-14 КТР.

Хорошее смачивание поверхности наполнителей износостойких эпоксидных композиций, наличие в структуре модификаторов реакционноспособных групп способствует улучшению взаимодействия модифицированных эпоксидных композиций с карбидом силиция с образованием геля эпоксидная матрица – наполнитель и, как результат, обеспечивает повышение упруго-прочностных свойств, ударной вязкости, способности к распределению напряжений при различных условиях деформации. Следовательно, направленное регулирование начальных стадий технологического процесса обеспечивает необходимый комплекс эксплуатационных свойств эпоксидных композиций.

Солодов В.С.^{1,2}, Ветошкина И.С.¹, Черкасова Т.Г.²,
Субботин С.П.^{1,2}, Васильева Е.В.², Неведров А.В.²

(¹ПАО «Кокс», ²ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева»)

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕЙ

Для производства многих видов современных углеродных материалов, в том числе и углеродных волокон, в качестве связующего применяется каменноугольный пек. Основным источником получения пек-ков является каменноугольная смола – побочный продукт коксования каменных углей. В последнее время наблюдается снижение выработки каменноугольной смолы и, как следствие, пека. Это обусловлено модернизацией процессов черной металлургии, предусматривающих снижение расхода кокса [1] и процессов производства углеграфитовых материалов, направленных на снижение нагрузки на окружающую среду. Дисбаланс между падающим производством пека и растущим спросом на него приводит к росту цен. Несмотря на то, что давно активно ведутся исследования по разработке связующих для углеродных материалов (в частности на нефтяной основе), равноценной замены каменноугольному пеку в настоящее время нет.

Наиболее перспективной альтернативой коксохимическому пеку предлагается связующее, полученное по технологии термического растворения углей, минуя стадию коксования по традиционной технологии. Анализ результатов проведенных ранее исследований [2, 3] показал, что наиболее приемлемыми для этой цели сырьем являются антраценовая фракция переработки каменноугольной смолы и угли средней стадии метаморфизма с высоким показателем толщины пластического слоя. В центральной заводской лаборатории ПАО «Кокс» проведены исследования по получению альтернативного связующего методом термического растворения углей сырьевой базы предприятия в антраценовом масле. В качестве сырья для исследования процесса терморастворения использовались антраценовое масло с показателями качества, соответствующими ГОСТ 11126-88 [4] показателями качества и угольные концентраты марок Г, Ж, ГЖ. Значения показателей качества исходных угольных концентратов представлены в табл. 1.

Качество полученного продукта оценивали по основным показателям, характеризующим свойства связующего пека, приведенным в ГОСТ 10200-2017 [5]. Качественные показатели пека представлены в табл. 2.

В результате исследований установлено, что оптимальными условиями получения продукта терморастворения с низкой температурой размягчения являются: соотношение растворитель : уголь – 70 : 30, температура в реакторе – 390-400 °С. Такой пек характеризуется наименьшей зольностью и наименьшим содержанием α и α_1 -фракции. Для получения высокотемпературного продукта оптимальными условиями являются: соотношение растворитель : уголь – 60 : 40, температура в реакторе – 370 °С.

Таблица 1 - Характеристика качества угольных концентратов

Марка	W_t^r , %	A^d , %	V^d , %	Ив, мм	у, мм	х, мм	R_o , %	Vt, %
Г	10,4	7,9	38,2	123	18	42	0,685	95,0
Ж	7,5	8,9	29,8	154	34	3	0,918	87,0
ГЖ	9,1	8,5	33,9	132	19	42	0,799	92

Таблица 2 - Влияние марки угля, соотношения уголь: растворитель, температуры процесса на качество продуктов термического растворения

Наименование показателя	Значение показателя
Плотность при 20°С, кг/м ³	1130
Массовая доля воды, %	1,60
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, %	0,25
Содержание золы, %	0,02
Компонентный состав, %:	
Нафталин	9,09
β – нафталин	1,03
α – нафталин	0,52
Диметилнафталин	1,47
Аценафтен	3,16
Дифеленоксид	2,67
Флуорен	3,24
Антрацен	15,43

Таким образом, показана возможность получения сырья для производства связующего материала, в условиях дефицита, напрямую из угля, минуя высокотемпературный процесс коксования. Кроме того, пек с пониженным содержанием полициклических ароматических углеводородов без дополнительной очистки, может быть востребован уже сейчас в технологиях, не предъявляющих высоких требований к зольности (производство углеродистых огнеупоров и огнеупорных масс).

Литература

1. Кузнецов П. Н. Термическое растворение каменного угля в технических пастообразователях и их смесях / П. Н. Кузнецов, Н. В. Перминов, Ф. А. Бурюкин // Кокс и химия. – 2019. – № 1. – С. 16–22.
2. Маракушина, Е.Н. Получение пеков и связующих веществ методом термического растворения углей// Дисс. канд. хим. наук, 2015. –137 с.
3. Базегский, А. Е. Исследования процесса термического растворения углейс целью получени связующего для огнеупорных масс / А. Е. Базегский, М. Б. Школлер // Изв. Вузов Черная металлургия. – 2016. – Т. 59. – № 8. – С. 517–522.
4. ГОСТ 11126-88. Сырье коксохимическое для производства технического углерода. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. – 20с.
5. ГОСТ 10100-2017. Пек каменноугольный электродный. Технические условия. М.: ФГУП «Стандартинформ», 2017. – 7 с.

УДК 620.22 : 678.743.41

Сорокин В.Г., Авдейчик С.В., Струк В.А.

(Гродненский государственный университет имени Янки Купалы)

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ФТОРКОМПОЗИТОВ

Действующая технологическая парадигма функциональных фторкомпозиов обусловила достижение определенного уровня параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик, превышение которого в её рамках не представляется возможным или сопряжено со значительными затратами материальных и энергетических ресурсов, снижающими эффективность практического применения полученных изделий [1–5]. Неэффективность традиционных подходов в реализации технологии функциональных фторкомпозиов особенно ярко выражена при создании наполненных материалов, содержащих более 20 мас. % компонентов различного состава и дисперсности, что резко сужает диапазон их практического применения в триботехнических и герметизирующих системах. Следствием этого является недостаточный ресурс эксплуатации узлов трения специальной техники, вакуумных, криогенных установок и уплотнительных элементов компрессорной техники для получения сжатых и сжиженных газов [1–5]. Между тем, анализ механизмов разрушения и изна-

шивания изделий из высоконаполненных материалов свидетельствует о неполной реализации потенциала как матричного полимера (ПТФЭ), так и модифицирующего компонента.

Цель настоящей работы состояла в разработке принципов совершенствования технологии машиностроительных фторкомпозитов на базе концепции многоуровневого модифицирования.

Анализ литературных источников [1–5] свидетельствует о том, что основными положениями традиционной технологии, составляющей парадигму, являются применение классических методов регулирования надмолекулярной структуры матричного полимера с помощью дисперсных наполнителей органической и неорганической природы и введение в ПТФЭ дисперсных фрагментов армирующих волокон при использовании операций механического смешения компонентов, холодного прессования заготовок и их монолитизации при температурах, превышающих температуру плавления кристаллической фазы связующего.

В ряде литературных источников сделано заключение о невозможности сохранения некоторых исходных параметров матричного полимера политетрафторэтилена (например, σ_p , удельной ударной вязкости (УУВ)) и увеличения их значений при введении наполнителей любого состава и дисперсности, в том числе высокопрочных, особенно при их повышенном содержании [4]. Общеизвестным является структурный парадокс для фторкомпозитов, состоящий в значительном снижении значений ряда важнейших параметров (σ_p , f , ρ) при введении высокопрочных армирующих наполнителей (например, углеродного волокна (УВ)). Предложено аналитическое выражение (1), позволяющее оценить проявление структурного парадокса при создании фторкомпозитов [4]:

$$\sigma_{pk} = \sigma_{pm} - 0,5i \quad (1)$$

где σ_{pk} – прочность при растяжении композита, МПа;

σ_{pm} – прочность при растяжении матричного политетрафторэтилена, МПа;

i – содержание наполнителя, мас. %.

Из данного выражения следует, что введение в состав композита более 20 мас. % любого, в том числе высокопрочного, наполнителя нецелесообразно, так как наблюдается значительное снижение значений параметра σ_p , определяющего область применения изделий из него.

Системный анализ влияния структуры фторкомпозитов на механизмы деформирования, разрушения и изнашивания изделий из них в различных условиях нагружения и эксплуатации позволил выявить основные факторы, влияющие на проявление структурного парадокса

при реализации традиционных технологий их изготовления на молекулярном, надмолекулярном, фазовом и межфазовом уровнях.

Очевидна роль индивидуальных особенностей энергетического состояния дисперсных частиц различного состава, кристаллохимического строения и технологии получения на механизмы протекания процессов кластеризации в композиционных матрицах при используемой совокупности необходимых операций, составляющих технологический процесс – хранения, дозирования, смешивания, загрузки в рабочий объём установки и др. Существенное влияние на проявление энергетической активности оказывают структурные компоненты поверхностного слоя, находящиеся в наносостоянии. Поэтому для повышения эффективности модифицирующего действия дисперсных компонентов различного состава и строения целесообразно использовать технологические приёмы, обеспечивающие создание морфологии поверхностного слоя с наноразмерными компонентами, позволяющими формировать оптимальную структуру на надмолекулярном и межфазовом уровнях организации композитов. Такая морфология будет способствовать не только процессам ориентации макромолекул связующего под действием силового поля наноконструктивных элементов, но образованию слоя с повышенной адгезионной прочностью вследствие заполнения неровностей рельефа связующим.

Учитывая выраженную инертность УВ к процессам физической и химической адсорбции, которые бы способствовали образованию граничного слоя необходимой адгезионной прочности, а также выраженную инертность макромолекул ПТФЭ к процессам адсорбционного взаимодействия с практически любыми высокомолекулярными матрицами и отсутствие характерного вязко-текучего состояния даже при температурах, превышающих температуру плавления кристаллической фазы, объяснимым становится механизм проявления неблагоприятного падения параметров прочности ПТФЭ при его модифицировании УВ во всём диапазоне концентраций (5–20) мас. %. Для снижения вероятности проявления этого неблагоприятного эффекта нами предложены технология модифицирования поверхностного слоя УВ импульсным лазерным излучением (ЛИ) с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм и длительностью импульса $2 \cdot 10^{-3}$ с, число импульсов $1 \div 10$ и различной энергией одиночного импульса в атмосфере воздуха.

Исследования методом РЭМ свидетельствуют о возможности существенного изменения морфологии поверхностного слоя УВ, обработанной ЛИ. Так даже при однократном импульсе воздействия не только поверхностный слой фрагмента УВ приобретает развитый нанорельеф с размером составляющих компонентов (10–100) нм, но образуются объ-

ёмные дефекты строения, обусловленные разрушением (перфорированием) волокна под действием процессов абляции и термического удара. При повышении интенсивности энергетического воздействия путём увеличения числа импульсов и увеличением энергии воздействующего импульса наблюдается развитие рельефа поверхностного слоя с образованием выраженных участков плавления, абляции, осаждения продуктов абляции с образованием кластерных структур и перфорирования волокна. Не рассматривая механизмы морфологических изменений фрагментов УВ, которые составляют объект отдельных исследований, отметим, что данный метод модифицирования поверхностных слоёв волокнистых наполнителей имеет особую перспективу в связи с развитой инструментальной базой конструкций источников ЛИ, которые нашли широкое распространение в современном материаловедении. Отметим, что модифицированию с применением ЛИ могут быть подвергнуты как волокнистые полуфабрикаты, так и дисперсные фрагменты и тканевые полуфабрикаты, широко применяемые в технологии композитов. Данный метод активации фрагментов УВ представляется более перспективным по сравнению с методом плазмохимической обработки в среде фторсодержащих компонентов в вакуумной камере [5], так как реализуется в среде воздуха и позволяет осуществлять различные виды модифицирования поверхностного слоя функциональными компонентами.

Оптимальное управление параметрами энергетического состояния дисперсных частиц наполнителя обуславливает реализацию совокупного эффекта структурирования граничного слоя под действием силового поля модификатора и оптимизации адсорбционных процессов различного механизма в активном нанорельефе поверхностного слоя. Для управления параметрами энергетического состояния дисперсных частиц наполнителей целесообразно использовать технологические воздействия, учитывающие особенности состава, кристаллохимического строения, технологической предыстории. Перспективно применение технологий термической, лазерной и механохимической активации компонентов, применяемых для создания функциональных материалов на основе высокомолекулярных матриц различного вида.

Литература

1. Охлопкова, А.А. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями / А.А. Охлопкова, О.А. Андриянова, С.Н. Попов. – Якутск: Изд-во СО РАН, 2003. – 224 с.
2. Полимерные композиционные материалы в триботехнике / Ю.К. Машков [и др.]. – М. : Недра–Бизнесцентр, 2004. – 262 с.
3. Сиренко, Г.А. Антифрикционные карбопластики / Г.А. Сиренко. – Киев: Техника, 1985. – 195 с.

4. Машиностроительные фторкомпози́ты: структура, технология, применение : монография / С.В. Авдейчик [и др.]; под ред. В.А. Струка. – Гродно : ГрГУ, 2012. – 319 с.

5. Шелестова, В.А. Конструкционные материалы триботехнического назначения на основе модифицированных углеволокон и политетрафторэтилена: автореф. дис ... канд. техн. наук: 05.02.01 / В.А. Шелестова. – Гомель : ИММС НАНБ, 2002. – 22 с.

УДК 620.193

Цнев А.Н., Носов В.В.

(Санкт-Петербургский горный университет)

ФОРМИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОГО АДГЕЗИОННОГО СЛОЯ ЗА СЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОЛЯЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ С МЕТАЛЛОМ СТЕНКИ МАГИСТРАЛЬНОГО ГАЗОПРОВОДА ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ

Известно, что одним из провоцирующих факторов начала коррозионных процессов на магистральных газопроводах является потеря свойств и работоспособности изоляционных покрытий [1]. Дефекты изоляционных покрытий образуются под действием внешних факторов - физико-химических процессов, протекающих в материале изоляции под температурным и химическим воздействием окружающей среды и механических нагрузках.

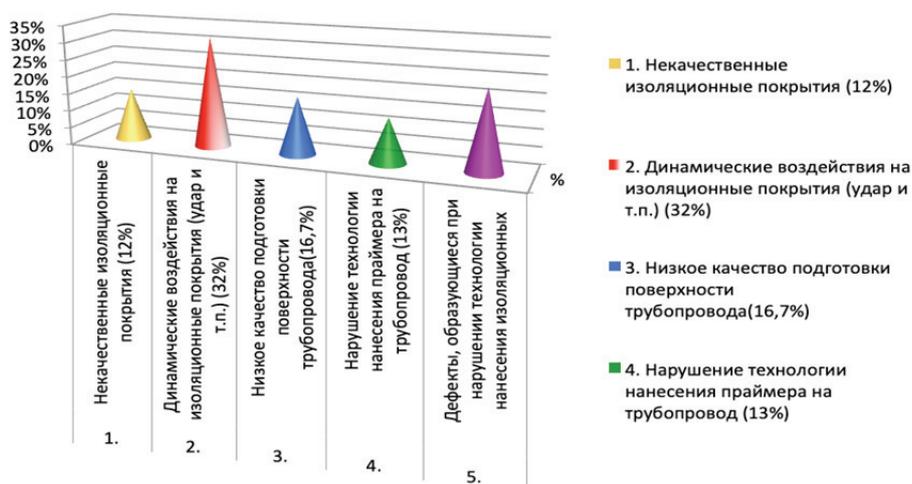


Рисунок 1 – Распределение причин образования дефектов изоляционных покрытий магистральных газопроводов (%)

В результате анализа статистических данных инспекционного контроля изоляционных покрытий магистральных газопроводов, можно заключить следующее, что дефекты образуются если:

1. Применяются некачественные, либо несоответствующие изоляционные материалы. Изменение показателей качества изоляционных материалов происходит в результате нарушений транспортировки (деформация рулонов), хранения (засорение битума землёй, обводнение битума при хранении под открытым небом) или приготовления (несоблюдение дозировки компонентов битумной мастики, эпоксидных грунтовок, лаков, эмалей, красок; перегрев мастики; чрезмерное разведение грунтовки растворителем) и т. д.

2. Происходит воздействие на трубы ударных динамических нагрузок в процессе хранения. При транспортировке труб с нанесенной заводской изоляцией очень часто происходит нарушение сплошности защитных покрытий (царапины, задиры, трещины и др.).

3. Некачественная подготовка поверхности защищаемого металла трубопровода (очистка его от ржавчины, окалины, обезжиривание) снижает адгезию к защищаемому металлу. Применяемая грунтовка не обеспечивает физико-химического взаимодействия покрытия с плохо очищенной поверхностью металла. Несоблюдение требуемых значений шероховатости металла под импортные защитные покрытия в соответствии со стандартами ISO, API, DIN и паспортными характеристиками поставляемых материалов также может привести к снижению адгезии.

4. Некачественное нанесение праймера на трубопровод. Так при нанесении различных видов праймеров в трассовых условиях на влажную поверхность труб образуются пузыри, которые снижают адгезионные свойства покрытия. При недостаточном или неравномерном облив трубу праймером, перекосе брезентового полотенца, сильном его загрязнении и износе могут образовываться пропуски в грунтовочном слое; для устранения этих дефектов надо отрегулировать облив трубы грунтовкой или сменить полотенце.

5. При нанесении полимерных изоляционных лент нарушается технология нанесения - например, большая разнотолщинность ленты при механизированном нанесении может привести к складкам, морщинам, гофрам. Телескопический сдвиг витков ленты в рулоне приводит к некачественному нанесению покрытия, к недопустимому или чрезмерному нахлесту между витками лент. Неотрегулированная изоляционная машина, неправильно выбранный угол наклона шпуль, недостаточное натяжение ленты приводят к образованию гофр, морщин и неравномерному нахлесту. Нанесение липкой ленты двумя рулонами

ми разной ширины приводит к неравномерному нахлесту и несплошности покрытия.

Таким образом, для предупреждения образования дефектов изоляционных покрытий требуется соблюдать все требования, предъявляемые к хранению, транспортировке, нанесению, эксплуатации изоляционных покрытий.

В последнее время на основе химически активных полимеров активно разрабатываются новые изоляционные материалы, которые, при нанесении на очищенную поверхность металла, функциональные кислородосодержащие полимерные соединения вступают в активное взаимодействие с атомами железа, с последующим образованием устойчивых соединений железо-нефтеполимер, формируя диффузный отвод полимерных соединений в подповерхностный слой металла стенки трубы, где металл не подвергается дальнейшему окислению. Необходимо при этом отметить, что полимерные соединения вступают в химическую реакцию с уже имеющимися продуктами коррозии и вследствие чего образуется комплекс ориентированный на поверхности металла, который растворяется в поверхностном слое образуя защитный гидрофобный пленочный слой.

Результаты проведенных исследований на подготовленных образцах участка эксплуатируемого в течении 8 лет магистрального газопровода, показали, что при взаимодействии поверхности металла с полимерным покрытием, происходит диффундирование полимера на глубину до 12 мкм, что четко отслеживается по поверхности шлифа (рисунок 2) при толщине стенки трубы 10 мм. В результате проникновения образовался устойчивый адгезионный слой между поверхностью магистрального газопровода и изоляционным покрытием, предотвращающий проникновение электролита и тормозящий развитие коррозии в будущем.

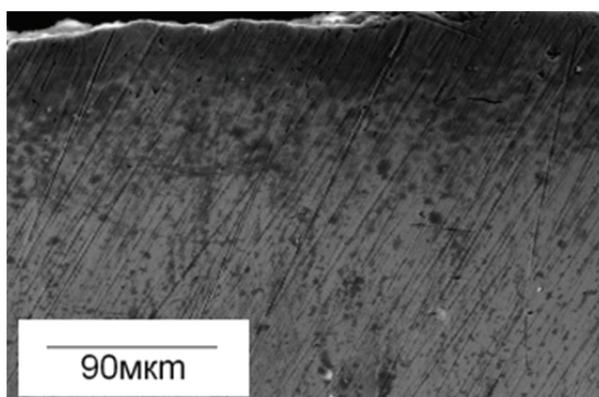


Рисунок 2 – Результат химического взаимодействия полимерных соединений с ионами металла поверхностного слоя стенки трубы

Наличие адгезионного слоя способствует сохранению свойств изоляционных покрытий

Литература

1. Защита трубопроводов от коррозии: Том 1: Учебное пособие / Ф.М. Мустафин [и др.]. СПб.: Недра, 2005. Т.1. 620 с.: ил.
2. Ценев А.Н., Назарова М.Н., Носов В.В., Шарнина Г.С. Мониторинг технического состояния изоляционных покрытий МГП в зоне постоянного действия блуждающих токов. Деловой журнал Neftegaz.RU. 2018. № 12. С. 58-60.
3. <http://www.gks.ru>
4. Харисов Р.А., Гаскаров А.И., Мустафин Ф.М. - Анализ причин возникновения дефектов защитных покрытий трубопроводов. Нефтегазовое дело. 2009. Т. 7. № 2. С. 106-111.
5. Ценев А.Н., Носов В.В., Назарова М.Н. Поиск повреждений изоляционных покрытий магистральных газопроводов без вскрытия в зоне постоянного действия блуждающих токов. Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2017. № S5-2. С. 430–438.

УДК 678

Чемисенко О.В.

(Сибирский казачий институт технологий и управления
ФГБЩУ ВО «Московский государственный университет
технологий и управления им. К.Г. Разумовского»)

РАЗРАБОТКА НАНОКОМПОЗИТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

В настоящее время наблюдается стремительный рост производства полимеров и материалов на их основе. Полимерные материалы с успехом заменяют многие традиционные материалы – металлы, керамику, стекло, древесину и др.

Технология полимеров открывает широкие перспективы для разработки новых материалов с уникальными свойствами, знание которых дает возможность легко ориентироваться во всем многообразии существующей продукции из полимерной химии.

Значительную роль в развитии промышленности играют полимерные композиционные материалы (ПКМ), которая заключается не

только в возможности замены различных металлов и сплавов, а также в повышении надежности и долговечности деталей узлов различных машин. Создание новых материалов является одной из важных задач современной индустрии, которая в последнее время задает более высокие требования к механическим и триботехническим свойствам ПКМ, особенно при работе в экстремальных условиях.

Широкое применение получили полимерные композиционные материалы, сочетающие высокие показатели деформационно-прочностных, триботехнических, физико-химических и теплофизических характеристик, которые выгодно отличают их от других видов композиционных материалов. В этой связи, существенно возрастает роль материаловедческих разработок и исследований [1–3], где важным является изучение влияния моно- и комплексных наполнителей, включающих два и более компонента, в том числе наночастиц.

Наиболее обширное применение получили композиции с молотым коксом и с порошкообразной бронзой, повышающие теплопроводность и механические свойства ПКМ. Появляются разработки композиционных материалов с нанодисперсными наполнителями, среди них – углеродные нанотрубки (УНТ) с различной слойностью.

Однако анализ работ в этой области показывает, что при введении УНТ в полимерную и эластомерную матрицу повышается степень неравномерности распределения волокон и образование конгломератов из пучков нанотрубок (рис. 1а). Эти области могут иметь рыхлоупакованную структуру полимерной матрицы с неструктурированными участками макромолекул [4], вследствие чего снижается износостойкость композитов, а также повышается газопроницаемость в вулканизатах резиновых смесей (рис. 1б).

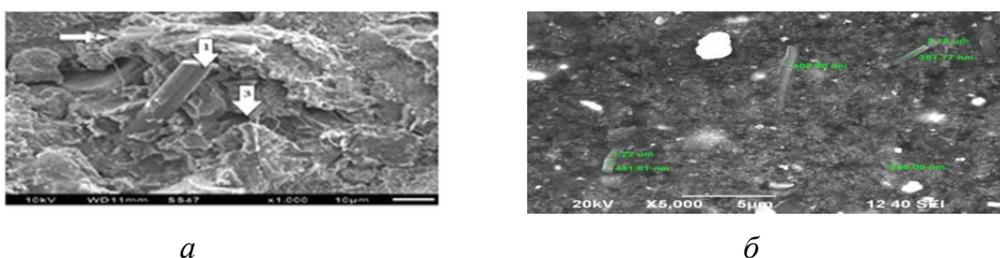


Рисунок 1 – Распределение углеродных нанотрубок:
а – полимерная матрица ПТФЭ;
б – эластомерная матрица бутилкаучука

В связи с тем, для армирования полимерных композитов используют наполнители схожие по своей структуре. Одними из таких наполнителей являются скрытокристаллический графит и диоксид

кремния. Каждый из этих ингредиентов существенным образом влияет на структурную модификацию полимерной матрицы.

Исследовательские работы по созданию нанокомпозитов проводились на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) в научной школе на базе ОмГТУ под руководством доктора технических наук, профессора Ю.К. Машкова. Установлено, что совместное использование микро и нано размерных наполнителей – модификаторов оказывают существенное влияние на характеристики триботехнических свойств полимеров. На рисунке 2 представлены фотографии полимерной матрицы ПТФЭ без наполнителя и с содержанием мономодификатора скрытокристаллического графита.

Из фотографий видно, что СКГ оказывает разрыхляющее воздействие на полимерную матрицу. Являясь полидисперсным наполнителем с размером частиц от 0,36 мкм до 153 мкм. Поэтому целесообразнее использовать наноразмерные модификаторы. Одним из представителей которых является диоксид кремния марки БС-120. Его введение в полимерную матрицу совместно с СКГ оказывает существенное влияние на усиление механических и триботехнических свойств полимеров.

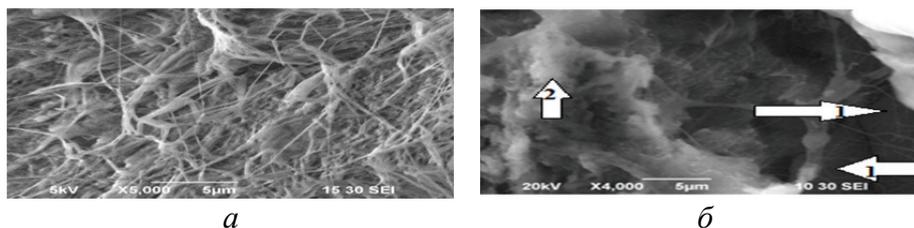


Рисунок 2 – Полимерная матрица ПТФЭ:
a – матрица полимера без наполнения;
б – полимерная матрица с содержанием СКГ – 8% масс.ч.
(1- скрытокристаллический графит; 2 - ПТФЭ)

На рисунке 3 показано изменение полимерной матрицы ПТФЭ с увеличением концентрации диоксида кремния от 1% масс.ч до 3% масс.ч с содержанием скрытокристаллического графита 8% масс.ч.

Такой симбиоз микроразмерных и наноразмерных наполнителей позволяет достичь высоких физико- механических показателей, уменьшить скорость изнашивания материала, и увеличить надежность и долговечность деталей машин и механизмов. На рисунке 4 представлены фотографии дорожки трения нанокомпозита разработанного на основе ПТФЭ с разной химической природой и размерностью частиц наполнителей - модификаторов, а также с различным содержанием наноразмерного наполнителя БС-120.

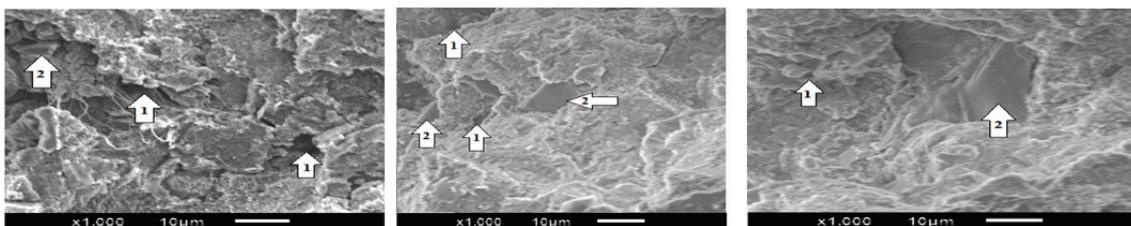
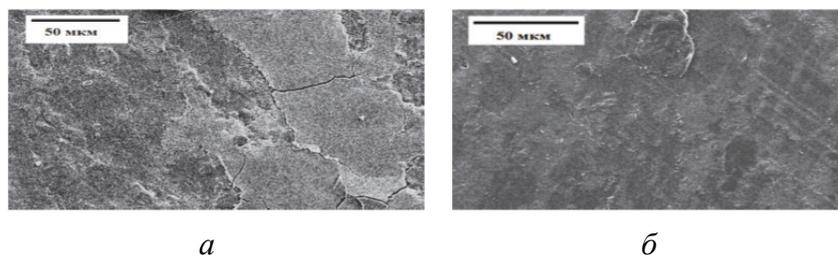


Рисунок 3 - Микрофотографии сколов образцов ПТФЭ-композигов, содержащих: 1,0 %масс. БС-120 (а), 2,0 %масс. БС-120 (б), 3,0 % масс. БС-120 (в). Поры в матрице – 1, частицы СКГ – 2.

Повышение содержания наномодификатора БС – 120 от 1,0 % масс. до 3% масс. совместно с микроразмерным наполнителем СКГ способствует формированию более однородной структуры поверхностного слоя.



**Рисунок 4 – Микрофотография поверхности трения образцов ПКМ:
а – ПТФЭ + 8 мас.% СКГ + 1 мас.% БС, свободное спекание;
б – ПТФЭ + 8 мас.% СКГ + 3 мас.% БС, свободное спекание**

Однако использование наполнителей с различной размерностью не обеспечивает монолитности изделия, что определенным образом сказывается на его эксплуатационных характеристиках.

Также следует отметить, что перспективным направлением в структурной модификации полимеров является использование в качестве армирующего материала продукта нефтехимической переработки – технического углерода, который является результатом термического (пиролиз) или термоокислительного разложения жидких или газообразных углеводородов. Различные марки данного наноматериала, его размерность и свойства способствуют созданию новых полимерных нанокомпозитов. Технический углерод (ТУ) широко используется в шинной промышленности как наполнитель резиновых смесей. Использование его в эластомерной матрице способствует усилению и регулированию прочности резиновых изделий, относительного удлинения материала, а также придает им множество уникальных характеристик, таких как: электропроводность, газонепроницаемость, высокое сопротивление изнашиваемости.

Также, одной немало важной задачей при эксплуатации полимеров и эластомеров является неудовлетворительная диссипация тепловой энергии которая оказывает на полимеры отрицательное воздействие, связанное с потерей геометрической формы с последующим необратимым изменением молекулярного состава и полной потерей работоспособности узла или агрегата.

Для решения обозначенных проблем разрабатываются наноконкомпозиты с использованием технического углерода с повышенной электропроводностью. Результаты данных разработок были подтверждены патентами РФ.

Литература

1. Аппинг Г.А. Повышение надежности герметизирующих устройств гидравлических амортизаторов многоцелевых гусеничных и колесных машин (МГКМ) /Г.А.Аппинг. – Омск, 2001. – 130 с.

2. Аврущенко Б. Х. Резиновые уплотнители: учеб. пособие для вузов /Б.Х. Аврущенко. – Л., 1978. – 134 с.

3. Барновский В.М. Современные методы исследования полимерных материалов: экспериментальные методы исследования структуры, теплофизических свойств и газовой выделенности полимерных материалов: учеб. пособие /В.М.Барновский., Е.Н.Задорина, В.М.Крутилин. – М.: МАИ, 1993. – 64 с.

4. Машков, Ю.К. Разработка и исследование полимерного нанокompозита для металлополимерных узлов трения / Ю.К.Машков, О.В.Кропотин, О.В.Чемисенко// Омский научный вестник. – 2014. – № 3 (133). – С. 64–66.

УДК 625.06

Шрубок А.О., Хаппи Вако Б.Д., Степанович Ю.А.
(Белорусский государственный технологический университет)

ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОВЫШЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

В настоящее время для повышения долговечности и качества битумных вяжущих применяется технология модификации нефтяных битумов полимерными добавками. В качестве модификаторов для получения полимерно-битумных вяжущих могут использоваться различные классы полимеров: термопласты, эластомеры, термоэластопласты, ре-

актопласты. Однако многообразие полимерных модификаторов не решает всех проблем по получению качественных полимерно-битумных материалов, поскольку для улучшения их эксплуатационных свойств необходимо обеспечить хорошую совместимость всех компонентов и равномерное распределение полимера в объеме битума.

Эффективными модификаторами для нефтяных битумов наряду с термоэластопластами типа стирол-бутадиен-стирол являются сополимеры этилена и винилацетата, преимуществом которых является наличие полярных молекул, активно взаимодействующих с компонентами битумов и минеральными материалами в асфальтобетоне. Так, введение сополимера этилена с содержанием винилацетатных групп 7–10 мас. % в битум, позволяет получать полимерно-битумные материалы, обладающие высокой адгезией, ударопрочностью и гидроизоляцией, химической стойкостью к антигололедным системам, низкой токсичностью [1]. Однако высокая стоимость таких модификаторов приводит к значительному возрастанию себестоимости битумных материалов. Вместе с тем, установлено [2], что введение низкомолекулярного полиэтилена при получении окисленного битума или его модификации приводит к улучшению эксплуатационных характеристик битумных материалов, при этом низкомолекулярный полиэтилен обладает хорошей совместимостью не только с мальтеновой частью битума, но и сополимерами этиленвинилацетата.

В связи с вышеизложенным, представляло интерес изучить возможность использования в качестве комбинированного модификатора для получения стабильных полимерно-битумных материалов полимер-полимерной смеси сополимеров этилена и винилацетата с низкомолекулярным полиэтиленом.

Для оценки влияния комбинированного модификатора на свойства полимерно-битумных материалов были получены полимерно-битумные вяжущие, модифицированные сополимерами этилена и винилацетата и смесью сополимеров этилена и винилацетата с низкомолекулярным полиэтиленом в различных соотношениях. В работе использовали сополимер этиленвинилацетата марки Evathene UE 654-04 с содержанием винилацетатных групп 33 мас. % и температурой размягчения 105°C.

Показано, что оптимальная концентрация Evathene при приготовлении полимерно-битумного вяжущего составляет 3–5 мас. %, а комбинированного модификатора на основе полимер-полимерной смеси – 2–5 мас. % в зависимости от соотношения низкомолекулярный полиэтилен : сополимеры этилена и винилацетата.

Установлено, что введение в нефтяной битум комбинированного модификатора приводит к увеличению температуры размягчения, интервала пластичности, снижению температуры хрупкости и пенетрации, улучшению термоокислительной стабильности получаемых полимерно-битумных материалов (снижается изменение массы и температуры размягчения, увеличивается остаточная пенетрация).

Таким образом, введение полимер-полимерной смеси низкомолекулярного полиэтилена с сополимерами этиленвинилацетата позволяет, с одной стороны, снизить затраты на производства полимерно-битумных вяжущих за счет вовлечения в переработку отхода производства – низкомолекулярного полиэтилена – и снижения доли дорогостоящего полимерного модификатора, а, с другой стороны, получать полимерно-битумные материалы повышенной стабильности с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научного проекта № Т19М-049 «Разработка принципов создания битумно-полимерных композиционных материалов повышенной стабильности».

Литература

1. Модификация окисленных битумов кислородсодержащими соединениями / Р. М. Гадельшин [и др.] // Вестник технологического университета. – 2014. – Т.17, №14. – С.451–454.

2. Степанович, Ю. А. Использование отходов полимеров в производстве окисленных битумов / Ю. А. Степанович, Б. Ж. Хаппи Вако, А. О. Шрубок // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – Минск : БГТУ, 2019. – № 1 (217). – С. 72–76.

UDC 691.17

Jan Krmela, Vladimíra Krmelová
(Alexander Dubček University of Trenčín)

Andrei Kasperovich
(Belarusian State Technological University)

COMPUTATIONAL MODELING OF RUBBER COMPOSITE

Computational modeling and testing of composites with rubber matrix and steel and textile (e.g. polyamide 66 marked as PA 66 and polyester marked as PES) cords, which are parts of tires [1] for trucks and cars, with

a focus on stress-strain states with static and dynamic cyclic loads should be addressed. The paper deals with the creation of a computational model for simulation of stress-strain states of rubber composite with different cord material and angles under tension loading. The authors used FEA (Finite Element Analysis) utilizing program ANSYS. In the context of computational modeling it is necessary to pay attention to material input data which were obtained from tests [2].

The tests of elastomer matrix were needed for the determination of parameters of the Mooney-Rivlin model. The values of Mooney-Rivlin parameters of elastomer matrix for composite with different cords are in Table 1 where parameter d is incompressibility parameter.

Table 1 – Mooney-Rivlin parameters

Elastomer matrix / Mooney-Rivlin parameters	C_{10} [MPa]	C_{01} [MPa]	d [MPa ⁻¹]
Composite with steel cords	0.638	0.284	0.151
Composite with polyamide 66 cords	0.548	0.112	0.056
Composite with polyester cords	0.328	0.119	0.101

The computational models are presented in Figure 1. The SOLID186 element type is used. The model have a length of 120 mm and the initial length between the clamps of the test machine 100 mm is defined by boundary conditions – by removing of degrees of freedom in two axes and applying displacements on the selected nodes in areas of clamps. The computational models with the symmetrically and unsymmetrically oriented two-layer were created.

The results from computational modeling of composite with one layer of textile PES cord for elongation of 10 mm in Figure 2. The value of reaction force is 28.5 N. From test data, the tensile force 27.4 N causes the deformation of 10 mm. the difference between the calculation and the experiment is approx. 4 %.

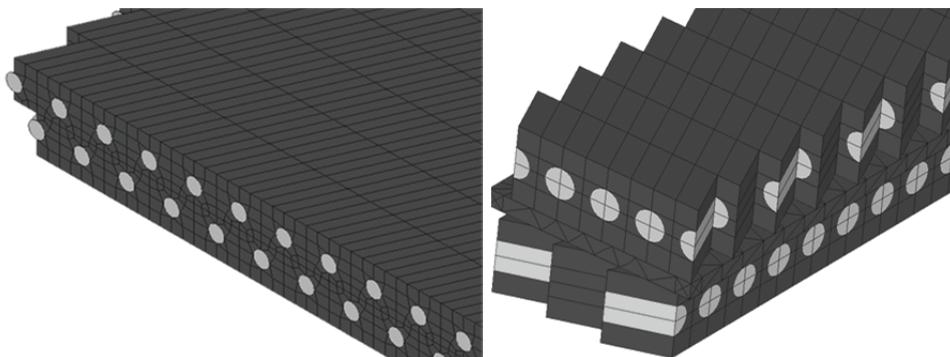


Figure 1 – Computational model of rubber composite with steel cords (bright color)

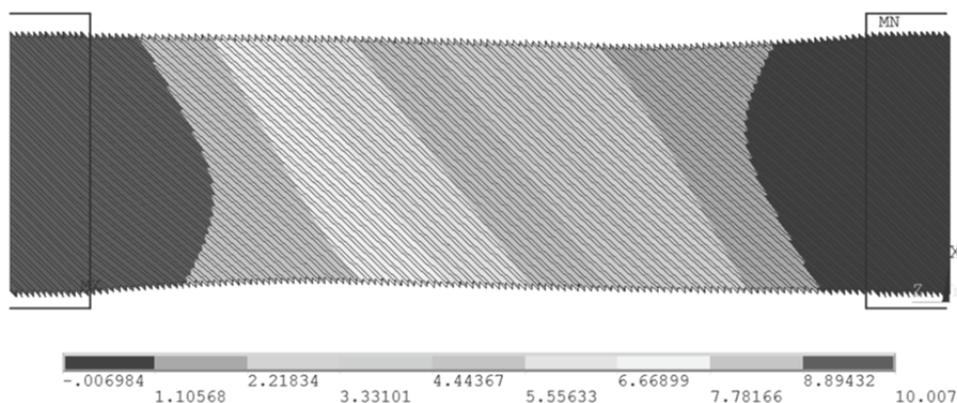


Figure 2 –Deformation in length of for elongation of 10 mm

The obtained outputs of composite modeling of rubber composites can be used to optimize cords e.g. angle change, number of cords. The purpose of optimization is to obtain better properties of composites in terms of stiffness in individual directions.

Acknowledgement: The contribution was supported by the Slovak grant projects KEGA 002TnUAD-4/2019.

References

1. Krmela, J. Tire Casings and their Material Characteristics for Computational Modeling. Scientific monograph. Czestochowa, Poland: Oficyna Wydawnicza Stowarzyszenia Menadżerów Jakości i Produkcji (Printing House the Managers of Quality and Production Association), 2017. ISBN 978-83-63978-62-4.

2. Krmela J., Krmelová V., Beneš L. Experiment of tire-crown for computational modeling of tire. Scientific papers of the University of Pardubice: Series B. – 2014. – Vol. 19 – P. 81-88. ISBN 978-80-7395-902-9. ISSN 1211-6610.

УДК 681.5

Барашко О.Г., Касперович А.В.

(Белорусский государственный технологический университет)

АГРЕГИРОВАНИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ ПОТОКОВ В ERP-СИСТЕМАХ

Обоснованный выбор ключевых показателей деятельности КРІ (Key Performance Indicators) производства, основанный на агрегировании данных и их оценке, способствует превращению сложных и запу-

танных данных в прозрачную и надежную информацию, повышающую эффективность функционирования предприятия на основе использования ERP-систем [1].

В работе выделены наиболее важные критерии KPI (включающие в себя технологические, организационные и экономические): KPI эффективности (показатели эффективности) – производные показатели, характеризующие соотношение полученного результата к затратам ресурсов; KPI функционирования – показатели выполнения бизнес-процессов (позволяет оценить соответствие процесса требуемому алгоритму его выполнения); KPI результата – сколько и какой результат произвели; KPI затрат – сколько ресурсов было затрачено; KPI производительности – производные показатели, характеризующие соотношение между полученным результатом и временем, затраченным на его получение. При выборе ключевых показателей процесса необходимо, чтобы каждый показатель был измерим (реально, а не на бумаге!), а их набор содержать минимально необходимое их количество для обеспечения полноценного управления.

Для координации уровней производства и служб, включенных в ERP-систему, в критерии агрегирования использовался показатель измерения общей эффективности оборудования OEE (Overall Equipment Effectiveness) [2]. С его помощью можно получить информацию на важнейший для управления промышленным предприятием вопрос: каким путем можно рационально увеличить выпуск продукции не вводя дополнительных мощностей. Показатель OEE ($OEE = A * P * Q$) возможно также использовать для оценки эффективности ERP-систем, т.к. он позволяет агрегировать три базовых производственных фактора:

– готовность A (Availability) – учет потерь, связанных с простоями оборудования DTL (Down Time Loss). Включает внеплановые остановки: поломки и отказы оборудования, остановки из-за дефицита сырья или отсутствия места для складирования. Учитывается также время плановых остановок PSD (Planned Shut Down), т.е. время, которое необходимо исключить из анализа эффективности, поскольку производство в этот момент невозможно. Разница между общим временем работы предприятия и временем плановых остановок называется планируемым производственным временем PPT (Planned Production Time) $PPT = POT - PSD$, где POT (Plant Operating Time) общее время работы предприятия. Учитывает время переходов, т.к. оно является одной из форм простоя. Его невозможно устранить, но возможно сократить. Фактически отработанное рабочее время, оставшееся после учёта остановок, называется операционным временем (Operating Time, $OT = PPT - DTL$). $A = OT / PPT$;

– производительность P (Performance) – учет потерь, связанных с уменьшением скорости производства SL (Speed Loss). $P = (\text{количество произведенной продукции} / \text{время работы}) / (\text{норма производства в час})$;

– качество Q (Quality) – учет потерь, связанных с низким качеством продукции QL (Quality Loss). $Q = (\text{количество качественной продукции}) / (\text{количество произведенной продукции})$. Причем, при агрегировании критерий качества должен учитывать потери в качестве, которые включают в себя производство несоответствующей стандартам продукции.

В работе рассмотрены модификации данного показателя качества, связанные с учетом возможности агрегирования, а также проведен анализ его чувствительности (показатель ОЕЕ можно считать плохим, если он менее 65%, а отличным, если превышает 85%).

Использование операции агрегирования информации из оперативных и исторических баз данных ERP-систем, а также лабораторных источников является отправной точкой для получения четкой картины эффективности предприятия и создания гибкого интеллектуального производства.

Литература

1. Панов, М. М. Оценка деятельности и система управления компанией на основе KPI. – М.: Инфра-М, 2013. – 255 с.
2. Parmenter, D. Key Performance Indicators: Developing, Implementing and Using Winning KPI's. — John Wiley & Sons, inc., 2007. – 233 p.

УДК 541.15

**Валько Н.Г.¹, Раюнчюс С.Ю.¹,
Глоба А.И.², Касперович А.В.²**

(¹Гродненский государственный университет им. Я. Купалы,
²Белорусский государственный технологический университет)

ВЛИЯНИЕ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТВЕРДОСТЬ ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Нанесение лакокрасочных покрытий на металлические изделия и конструкции является одним из самых распространенных методов борьбы с коррозией. Широкое использование данных покрытий в различных областях промышленности обуславливает необходимость получения материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

В последнее время проявляется все больший интерес к способам формирования лакокрасочных покрытий при совместном облучении их УФ-излучением. Такое воздействие может приводить к формированию более развитых пространственно-сшитых структур вследствие радиационно-химических превращений, протекающих в облучаемой среде, что способствует модификации эксплуатационных характеристик покрытий.

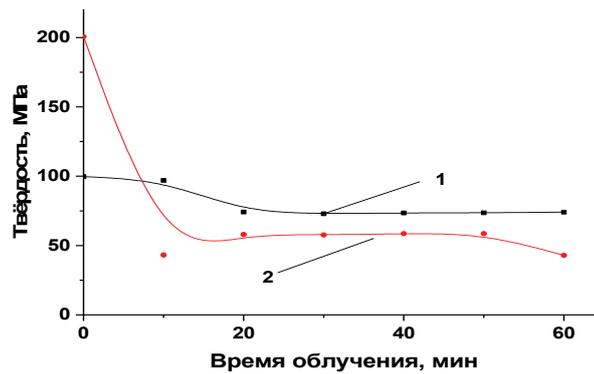
Цель работы заключалась в исследовании влияния УФ-излучения на твердость меламиналкидных лаковых покрытий. Для исследования были выбраны промышленно производимые композиции касторового глифталя (лак марки МЛ-0136, ТУ 6-10-1392-78) и кокосового глифталя (лак марки МЛ-0159, СТП 10-98) и меламиноформальдегидной смолы К-421-02 в смеси органических растворителей. Покрытия толщиной 30 ± 2 мкм наносили с помощью аппликатора на подложки из стали марки 08кп. Выбор объектов исследования обусловлен в первую очередь хорошей адгезией к металлу данных материалов, а также их способностью формировать прочную атмосферно- и бензиностойкую глянцевые покрытия.

Для облучения покрытий ультрафиолетовым излучением была использована эксимерная лампа на основе газовой смеси брома, излучающей ультрафиолетовое излучение с длиной волны 207 нм. Плотность мощности излучения КВг-лампы составляла не менее 5 мВт/см^2 .

Исследуемые образцы располагались на расстоянии 15 см от лампы, что исключало нагрев лакокрасочного покрытия. Облучение проводилось в 6 этапов по 10 мин. После каждого этапа облучения измеряли твердости исследуемых образцов, что позволило оценить динамику процесса облучения покрытий УФ-излучением. Итоговое время облучения составило 60 мин. Твердость покрытий оценивали на твердомере KASON – 59 HV методом измерения твердости по Виккерсу.

Исследование твердости лаковых покрытий, облучаемых УФ-излучением показало, что их твердость, измеренная сразу после первого этапа облучения, заметно снижается.

На рисунке 1 показаны зависимости твердости лаковых покрытий МЛ-0159 и МЛ-0136 от времени облучения УФ-излучением. Видно, что покрытие, сформированное из лака МЛ-0136 тверже МЛ-0159 в два раза. Однако следует отметить, что данные покрытия менее устойчивые к радиационному воздействию – твердость покрытия снижается до 50 МПа уже после 10-минутного облучения УФ-излучением и, практически, не изменяется при дальнейшем увеличении продолжительности облучения.



1 –МЛ-0159; 2- МЛ-0136

Рисунок 1 – Зависимость твердости лакокрасочного покрытия от времени облучения УФ-излучением

Твердость покрытий МЛ-0159 после 10 мин облучения

УФ-излучением также немного снижается. Минимальное значение твердости достигает 75 МПа и наблюдается после 20 мин облучения. Такое поведение данной характеристики покрытий МЛ-0159 и МЛ-0136 обусловлено, прежде всего, химическим составом пленкообразующих веществ. Лак МЛ-0136 синтезирован на основе касторового масла, которое содержит преимущественно рицинолевуую кислоту в жирнокислотных остатках триглицеридов, характеризующуюся наличием свободной гидроксильной группы и одной непредельной связи, в то время как лак МЛ-0159 синтезирован с использованием в качестве модификатора кокосового масла, в состав которого входят преимущественно предельные кислоты. Такое различие в строении олигомеров обуславливает различную степень сшивки, формирующуюся в процессе отверждения покрытия. Поскольку твердость лакокрасочных покрытий характеризует не только их стойкость к механическим воздействиям, но и существенно влияет на декоративные свойства подложки, то столь существенное снижение твердости свидетельствует о повышении текучести и способности затягивать трещины и изъяны на окрашенной поверхности [1].

Обнаружено, что данные покрытия обладают тиксотропностью [2], т.е. спустя некоторое время после облучения УФ-излучением значение твердости достигает своего первоначального значения. Таким образом, проведены исследования по определению влияния длительности облучения УФ-излучением (207 нм) на микротвердость меламиноалкидных покрытий из промышленно выпускаемых лаков МЛ-0159, МЛ-0136. Выявлено снижение микротвердости (сразу после облучения) исследуемых покрытий с последующим восстановлением

свойств после прекращения облучения спустя некоторое время. Выявленная зависимость может помочь в разработке новых технологических основ модифицирования лакокрасочных материалов ионизирующим излучением.

Литература

1. Конобеевский С. Т. Действие облучения на материалы. – Москва: Атомиздат, 1967. – 401 с.
2. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Радиоллиз газов и жидкостей. – Москва: Наук, 1986. – 440 с.

УДК 691-492

**Каршиев М., Баракаев Н., Шернаев А.,
Рахимов М. Чутбоев Ш.**

(Ташкентский химико-технологический институт)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ ФИЛЬТРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МНОГОКРАТНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕЛКИХ ЧАСТИЦ В ПОРИСТУЮ ЗАГОТОВКУ ИЗ ПОРОШКА БРОНЗЫ

Основными характеристиками пористых проницаемых материалов (ППМ) являются размеры пор и коэффициент проницаемости. Именно они закладываются в основу при выборе пористого материала для практического использования в различных областях народного хозяйства. Однако в процессе эксплуатации эти материалы подвергаются определенным силовым нагрузкам. Поэтому далеко не второстепенное значение имеют прочностные свойства ППМ. В этом плане представляет интерес определение таких режимов спекания порошков, которые удовлетворяли бы требуемой величине механической прочности.

В существующих технологических процессах очистки газов и жидкостей максимальная величина перепада давления, прикладываемого к пористым элементам, обычно не превышает 6 Мпа. Такой рабочей нагрузке удовлетворяют лишь только ППМ с пределом прочности при изгибе 30...40 Мпа [1]. Когда ППМ работает при условиях высоких давлений (например, для прессовки и сушки влажных масс,

отжима мокрых кожных материалов) 50...70 атм, требует обеспечить высокую прочность. Следовательно, для определения оптимальных режимов спекания каждого фрикционного состава порошка необходимо установить такие значения температуры, которое обеспечивало бы требуемую механическую прочность. Одним из недостатков способ получения ППМ из порошков различного гранулометрического состава является трудность спекания сформованных заготовок, вызванная существенной зависимостью температуры спекания порошка от размеров частиц. Поэтому задача состоит в поиске методов и приемов, которые обеспечат качественное спекание заготовок, сформованных из порошков различного гранулометрического состава. Одним из методов, позволяющим производить спекание таких заготовок, служит предварительное окисление более крупных порошков, в результате чего снижается температура их спекания. Это объясняется тем, что при восстановлении в процессе спекания на 2...3 порядка усиливается диффузия атомов [2], что ускоряет образование и рост межчастичных контактов. Однако данный метод не позволяет получать изделия с высокими физико-механическими свойствами, так как при спекании окисленных порошков имеет место как рост контактов, так и их нарушение вследствие активной усадки, которая приводит к образованию локальных трещин в спекаемых заготовках.

Одним из наиболее эффективных приемов, который может обеспечить качественное спекание заготовок ППМ, состоящих из частиц различного размера, является варьирование его химического состава. Для порошка бронзы марки БрОФ-10-1 варьированным компонентом может быть фосфор, который активизирует процесс спекания [3].

В процессе спекания между частицами порошка возникают контакты, с размерами которых непосредственно связаны прочностные и другие эксплуатационные характеристики ППМ. Так например, для ППМ, применяемых в качестве фильтрующих материалов, оптимальный диаметр межчастичного контакта, как правило, составляет 0,15-0,20 диаметр частиц порошка [4]. В этом плане представляет интерес определение таких режимов спекания порошков различных фракций, при которых происходит образование требуемых величин межчастичных контактов. Для определения оптимальных режимов спекания порошков бронзы марки БрОФ-10-1 проведено математическое планирование эксперимента. В качестве определяющего параметра оптимизации была выбрана относительная величина межчастичного контакта F , равная отношению диаметра межчастичного контакта к диаметру частиц, а в качестве зависимых переменных (факторов оптимизации) - процентное содержание фосфора X_1 , средний размер частиц порошка

X_2 и температура спекания X_3 . Для постановки экспериментов был выбран план из 24 опытов, в которых X_1 варьируется на трёх уровнях, а X_2 и X_3 –на четырех. Выбранные факторы оптимизации и установленные уровни варьирования приведены в табл. 1.

План эксперимента представлен в табл.2. По экспериментальным данным было построено следующее регрессионное уравнение:

$$F = 0,2053 = 0,1165 X_1 - 0,0363 X_2 - 0,0221 X_1 X_3 - 0,1406 X_3 - 0,0784 X_1^2 X_3.$$

Таблица 1 – Значения факторов оптимизации и интервалы их варьирования

Уровни варьирования факторов оптимизации	Факторы оптимизации		
	Содержание фосфора (X_1), % мас.	Средний размер частиц порошка (X_2), мкм	Температура спекания (X_3), °C
-1	0,11	44	780
0	0,36	-	-
-0,33	-	88	800
0,33	-	139	820
1	0,58	176	840

Таблица 2 – План эксперимента

Номер опыта	Кодированные значения оптимизации			Значения параметра оптимизации	
	X_1	X_2	X_3	Эксп.	Расч.
1	-1	-1	-1	0,089	0,088
2	-1	-1	-0,33	0,111	0,118
3	-1	-0,33	-0,33	0,096	0,119
4	-1	-0,33	1	0,125	0,144
5	-1	0,33	-1	0,026	0,037
6	-1	0,33	-0,33	0,055	0,068
7	-1	1	0,33	0,069	0,068
8	-1	1	1	0,118	0,099
9	0	-1	-1	0,125	0,104
10	0	-1	-0,33	0,214	0,196
11	0	-0,33	0,33	0,285	0,269
12	0	-0,33	1	0,360	0,369
13	0	0,33	-1	0,034	0,058
14	0	0,33	-0,33	0,176	0,145
15	0	1	1	0,255	0,225
16	0	1	1	0,340	0,318

Окончание таблицы 2

Номер опыта	Кодированные значения оптимизации			Значения параметра оптимизации	
	X ₁	X ₂	X ₃	Эксп.	Расч.
17	1	-1	-1	0,250	0,279
18	1	-1	-0,33	0,377	0,332
19	1	-0,33	0,33	0,322	0,368
20	1	-0,33	1	0,460	0,414
21	1	0,33	-1	0,210	0,228
22	1	0,33	-0,33	0,320	0,284
23	1	1	0,33	0,320	0,315
24	1	1	1	0,352	0,272

Адекватность этого уравнения подтверждена F_{Φ} – критерием Фишера, величина которого оказалась равной 1,46, это меньше табличного значения ($F_{\Phi \text{ табл.}} = 4,65$). Последнее свидетельствует об адекватности данного уравнения экспериментальным данным.

Анализ приведенных зависимостей свидетельствует, что при одной и той же температуре спекания можно для различных фракций получать одно и то же относительное значение межчастичного контакта. Используя полученные зависимости температуры спекания порошков от их гранулометрического состава и процентного содержания фосфора, легко подобрать состав порошков, имеющих одну и ту же оптимальную температуру спекания. В качестве примера в табл. 2 представлены значения размеров частиц порошка и содержание в нем фосфора, обеспечивающие при температуре спекания 800...810⁰С относительную величину межчастичного контакта $F = 0,15-0,20$.

Таблица 3 – Значения размеров частиц порошка БрОФ-10-1 и содержания в нем фосфора, обеспечивающие при температуре спекания 800...810⁰С относительную величину межчастичных контактов $F = 0,15-0,20$

№п/п	Размер частиц порошка, мм	Содержание фосфора, % мас.
1	2	3
1	-0,050+0,040	0,19...0,21
2	-0,063+0,050	0,22...0,023
3	-0,080+0,063	0,23...0,25
4	-0,100+0,080	0,25...0,27
5	-0,125+0,100	0,27...0,29
6	-0,160+0,125	0,29...0,31
7	-0,200+0,160	0,31...0,33
8	-0,315+0,200	0,34...0,36

Окончание таблицы 3

№п/п	Размер частиц порошка, мм	Содержание фосфора, % мас.
9	-0,400+0,315	0,36...0,38
10	-0,500+0,400	0,38...0,40
11	-0,680+0,500	0,40...0,42
12	-0,800+0,680	0,42...0,45
13	-0,1000+0,800	0,44...0,46
14	-1,250+1,000	0,45...0,48

В дальнейшем при изготовлении ППМ методом многократного осаждения частиц в пористую заготовку из крупного порошка использовали порошки с содержанием фосфора, соответствующего значениям, представленным в табл.3, а спекание заготовок полученных методом многократного осаждения частиц в пористую заготовку из крупного порошка осуществляли при температуре 800...810°С.

Таким образом, методом математического планирования эксперимента установлена функциональная зависимость относительной величины межчастичного контакта от температуры спекания, среднего размера частиц и процентного содержания фосфора для осаждаемых порошков в поровых каналах заготовки ($F = 0,2053 = 0,1165 X_1 - 0,0363 X_2 - 0,0221 X_1 X_3 - 0,1406 X_3 - 0,0784 X_1^2 X_3$), что позволит получать качественные ППМ из порошков различного гранулометрического состава за один цикл спекания. Полученные фильтрующие элементы могут применять для очистки жидкости и газов в нефтегазопереработке.

Литература

1. Капцевич В.М. Теоретические и технологические основы целенаправленного регулирования порораспределения и оптимизации свойств пористых порошковых материалов для фильтрации жидкостей и газов и их внедрение в народное хозяйство. Дис. ...докт. техн.наук. - Минск, 1990. – 276 с.
2. А.с.№164440 .Способ изготовления пористых изделий из бронзы /П.А.Витязь и др.-1991.-Не подлежит опубл. в открытой печати.
3. Разработки технологии изготовления масляных фильтров методом порошковой металлургии для карьерных самосвалов // М.Каршиев, Э. Саидов //Международная научно-техническая конференция “Современные проблемы и пути освоени нефтегазового потенциала недр”. Ташкент, 2016 г. – С. 40–43.

Касперович А.В., Кротова О.А.
(Белорусский государственный технологический университет)

МОДИФИКАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Резинотехнические изделия (РТИ) широко используются в различных отраслях промышленности. В связи с разнообразными условиями эксплуатации резиновых автокомпонентов они должны обладать повышенным ресурсом работы в агрессивных средах в широком интервале температур, под давлением и в условиях вакуума, стойкостью к фрикционному износу, окружающей среде, атмосферостойкостью и др. Для обеспечения надежного функционирования РТИ в узлах и агрегатах машин установлены научно обоснованные принципы подбора каучуков и ингредиентов эластомерных композиций [1].

Анализ деятельности современной полимерной промышленности показывает, что такие традиционные методы синтеза полимеров как полимеризация и поликонденсация во многом исчерпали себя и вероятность появления полимеров с характеристиками, существенно превосходящих достигнутый уровень, значительно уменьшилась. Кроме того, изменяя в составе резиновых смесей природу и дозировки традиционных вулканизирующих систем, наполнителей, пластификаторов и противостарителей, не удастся решить многие технологические и технические задачи. Поэтому в резинотехнической промышленности для улучшения свойств изделий широко используется модификация каучуков и резин химически активными веществами, позволяющими получать изделия с комплексом улучшенных физико-химических и эксплуатационных свойств.

Изменение структуры и химического строения эластомеров при химической, физической или комбинированной модификации приводит к возникновению сложной специфической системы: образование новых связей, качественное изменение поверхности и т.д.

Наибольшее распространение среди имеющихся методов модификации эластомерных композиций для достижения комплекса необходимых свойств РТИ – механическая прочность, стойкость к действию агрессивных сред, электрические и адгезионные характеристики – получила химическая модификация, заключающаяся во

введение в резиновую смесь ингредиентов, вызывающих неглубокие превращения в вулканизатах. Так, например, с целью получения резины, наполненной кремнекислотным наполнителем, с повышенной прочностью и стойкостью к термоокислительному старению на поверхность наполнителя с помощью силанового связующего агента химически прививается антиоксидант [2].

При использовании химических методов модификации остро встает экологическая проблема. В связи с этим в настоящее время эффективно развиваются методы физической модификации (нанесение покрытий в вакууме, воздействие высокочастотного тлеющего разряда, плазменная обработка поверхности, ионно-асистированное нанесение покрытия и т.д.). Например, для повышения адгезии бутадиенстирольного каучука к полиуретановому клею в органическом растворителе и к водной полиуретановой клеевой дисперсии поверхность полимера модифицируют плазмой, генерируемой высокочастотным тлеющим разрядом, в две стадии [3].

Комбинированные методы модификации являются самыми эффективными, так как на полимер последовательно или одновременно воздействуют химическим реагентом и физическим полем. Так воздействие на силиконовые каучуки фтор-органического соединения и плазмы приводит к увеличению срока службы изделий на основе таких каучуков [4].

Таким образом, модификация эластомерных композиций позволяет целенаправленно регулировать свойства РТИ без внесения существенных изменений в технологический процесс их изготовления.

Литература

1. Модификация свойств эластомерных композиций / Н.Р. Прокчук [и др.]. – Минск: БГТУ, 2012. – 218 с.
2. Nonsolvent-assisted surface modification of silica by silane and antioxidant for rubber reinforcement // Bangchao Zhong [et al.] // Polymer Testing. – 2019. – Vol. 78. – P. 105949.
3. Enhancing adhesive joints between commercial rubber (SBS) and polyurethane by low-pressure plasma surface modification / R.Kapica [et al.] // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2019. – Vol. 95. – P. 102415.
4. CF₄ radio frequency plasma surface modification of silicone rubber for use as outdoor insulations / Song-HuaGao // Applied Surface Science. – 2009. – Vol. 255, Iss. 11. – P. 6017–6023.

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ
КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ZnNi/SiO₂
ОТ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
МЕТОДОМ ПОЛНОГО ФАКТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА**

Гальванические покрытия ZnNi широко применяются в различных отраслях промышленности с целью защиты металлов и металлоконструкций от коррозии при их эксплуатации в первую очередь в атмосферных условиях. В связи с этим, актуальной является задача разработки новых способов улучшения качества поверхности и физико-механических свойств покрытий на основе ZnNi. Ранее было показано, что использование ионизирующего излучения в ходе формирования покрытий позволяет получать покрытия с улучшенными физико-механическими характеристиками и упрочненным поверхностным слоем без изменения состава электролита [1].

В работе рассмотрено влияние вариаций экспозиционной дозы рентгеновского излучения, действующего на электролит в процессе осаждения покрытий и концентрации наночастиц SiO₂ (15–70 нм) в электролите на время появления красной коррозии на покрытиях ZnNi/SiO₂ на стали 08кп, характеризующее разрушение стальной подложки. Для решения данной задачи использовался метод полного факторного эксперимента. Статистические модели модификации коррозионной стойкости композиционных покрытий в поле рентгеновского излучения и при его отсутствии были разработаны на основании экспериментальных данных. С этой целью композиционные покрытия ZnNi/SiO₂ осаждались из слабокислых электролитов с концентрацией наночастиц 1 и 0,1 г/см³. Электроосаждения проводилось в течение 1 ч при температуре термостатирования электролитической ячейки 21°С. Источником рентгеновского излучения служила установка УРС 1.0 при напряжении на трубке 50 кВ и токе 15 мА с молибденовым анодом. Коррозионная стойкость покрытий проводилась по методу переменного погружения в электролит согласно ГОСТ 9.308 [2-3].

Экспериментально обнаружены закономерности, заключающиеся в снижении скорости появления продуктов красной коррозии с увеличением концентрации наночастиц SiO₂ в электролите. Так среднее

время до появления продуктов красной коррозии для ZnNi- покрытий составляет 72 ч, для композиционных ZnNi/SiO₂ покрытий, осажденных из электролитов с концентрацией наночастиц 1% – 360 ч. Обнаружено, что действие рентгеновского излучения в процессе формирования покрытий приводит к возрастанию промежутка времени до появления на покрытиях продуктов красной коррозии. Так для ZnNi – покрытий наблюдается увеличение времени до 92 ч, а для ZnNi/SiO₂ - покрытий, осажденных из электролитов с концентрацией наночастиц 1% – 480 ч.

На основании полученных данных была составлена матрица планирования переменные факторов, которые кодировались безразмерными величинами -1 и +1 в соответствии с величиной фактора. Согласно соблюдению требований к матрице планирования, расчёт коэффициентов уравнения регрессии сводился к достаточно простым выражениям:

$$b_0 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \bar{y}_j$$

$$b_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{ji} \bar{y}_j \quad i = \overline{1, k}$$

$$b_{rp} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{ri} x_{pi} \bar{y}_j \quad r < p \quad i = \overline{1, k}, p = \overline{1, k}$$

и т.д., если учитываются другие взаимодействия.

Для оценки значимости факторов вычисляли дисперсию воспроизводимости:

$$S_{\bar{y}}^2 = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^N (y_{ij} - \bar{y}_j)^2}{n(m-1)}$$

$$S_{\bar{y}}^2 = 2,525$$

Используя дисперсию воспроизводимости находили среднее квадратическое отклонение коэффициентов при помощи t-критерия Стьюдента и оценивал значимость коэффициентов исходя из условия $|b| > t_{кр} S_{коэф}$

$$S_{коэф} = \sqrt{\frac{S_{\bar{y}}^2}{nm}}$$

$$S_{коэф} = 0.35$$

При доверительной вероятности $p = 0.95$ $t = 2.57$

В результате проведенных расчетов было получено уравнение регрессии, которое при преобразовании его к абсолютным величинам представляет собой модель, предсказывающую поведение защитных свойств ZnNi/SiO₂, сформированных при любом сочетании факторов (концентрации наночастиц в электролите и экспозиционная доза рентгеновского излучения)

$$y = 345,8 + 149,2 + * (z_1 - 0.5) + \frac{z_2 - 50}{50} * 33 + 49 (z_1 - 0.5) \times \left(\frac{z_2 - 50}{100} \right)$$

где z_1 – концентрация;

z_2 – интенсивность облучения.

Из полученного уравнения регрессии можем сделать вывод также о более ощутимом влиянии на скорость появления продуктов коррозии на покрытиях ZnNi/SiO₂ в 3-х % растворе NaCl наночастиц SiO₂ в электролите в сравнении с влиянием рентгеновского излучения, которое, в свою очередь, соизмеримо с влиянием совокупности рассматриваемых факторов.

Литература

1. Анищик В.М. Электрокристаллизация Zn-Ni из сульфатных электролитов на индифферентных катодах в поле рентгеновского излучения / В.М. Анищик, Н.Г. Валько, Н.И. Поляк, И.И. Алесчик // Материалы, технологии, инструменты – 2010. – Т. 15, №2. – С. 43-46.

2. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний: ГОСТ 9.308-85. – Введен 01.01.1987

3. Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии / Г.Н. Мальцева. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. – 211 с.

Секция IV
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДСТВ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

УДК 678.065

Батурин В.В., Ващенко Ю.Н., Семенов Г.Д.
(Украинский государственный химико-технологический университет)

Долинская Р.М.
(Белорусский государственный технологический университет)

РЕЦИКЛИНГ ОТХОДОВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ФТОРЭЛАСТОМЕРОВ

Вулканизированный эластомер представляет собой нерастворимый термоустойчивый материал, что делает невозможным его прямую переработку и повторное использование разнообразных резиновых изделий. Поэтому проблемы окружающей среды, вызванные накоплением изношенных шин и других резиновых изделий, стали серьезными в последние годы.

Особое место среди производства резинотехнических изделий занимают изделия из каучуков специального назначения, таких как фторэластомеры, кремнийорганические каучуки, полиакрилатные каучуки и др. Такие эластомеры, в отличие от каучуков общего назначения (например, полиизопреновых, полибутадиеновых, бутадиенстирольных и т.п.), имеют довольно высокую стоимость, превышающую порой в 5–10 раз стоимость обычных каучуков. Поэтому, отходы резин из фторкаучуков являются ценнейшим видом вторичных материальных ресурсов. Использование их является реальным резервом повышения рентабельности производства в резинотехнической отрасли и экономии дорогостоящего сырья, как эластомеров, так и ингредиентов. Эффективное использование их в составе резиновых композиций особенно важно для Украины, где отсутствуют производства по синтезу каучуков и многих компонентов резиновых смесей.

Развитие теоретических и практических основ переработки отходов резин в регенерат, его модификация приобретает особое значение в связи с ростом производства РТИ, повышением требований к существующим технологиям регенерации, к их интенсификации при высокой экономической эффективности и одновременном снижении материальных ресурсов, энергоёмкости и экологической безопасности.

Авторами проведен цикл работ по совершенствованию технологии получения регенерата из отходов резин на основе фторкаучуков и создания эластомерных композитов с их использованием.

Предложено использовать термомеханохимическую модификация отходов резин из фторэластомеров, которая заключается в видоизменении агрегатного состояния вулканизата в межвалковом пространстве под воздействием температуры, сдвиговых деформаций и модификации, и, в конечном счете, превращении их в регенератную композицию (пластикат). Такой модифицированный регенерат (МР) является по своей структуре композицией, обладающей комплексом улучшенных свойств исходных материалов.

Объектами исследований являлись технологически неизбежные отходы производства из резин на основе фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32 с углеродными и минеральными наполнителями, полученные с помощью аминных вулканизирующих систем. В качестве модифицирующих добавок изучен ряд фторсодержащих олигомеров.

Проведенные исследования позволили выбрать технологические параметры проведения процесса регенерации отходов фторрезин, которые обеспечивают возможность использования модифицированных регенератов в составе эластомерных композиций для изготовления формовых РТИ.

Улучшение свойств МР и резин с его содержанием связано, вероятно, с изменением и гомогенизацией структуры МР, формированием комплекса поперечных связей разных типов и их количественным соотношением, а также гетерогенным характером образующихся вулканизационных структур.

Производственные и эксплуатационные испытания показали существенные преимущества модифицированного термопластиката по сравнению с тонкоизмельченным вулканизатом и немодифицированным регенератом.

УДК 549:(553.32+544.47)

Болотов В.А.

(Санкт-Петербургский горный университет)

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЕНТА
НА ОСНОВЕ МАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ
ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ОТХОДОВ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

В настоящее время особое внимание уделяется экологической обстановке вблизи промышленных производств, в частности металлур-

гических, химических, нефтеперерабатывающих, горных и т.д. Производится оценка загрязнений воздуха, воды и почвы. Основными выбросами в атмосферный воздух черной и цветной металлургии являются сероводород, триоксиды и диоксид серы. Одним из наиболее эффективных способов по очистке газов от серосодержащих компонентов является сорбция на твердых материалах. Основными сорбентами для очистки газов являются цеолиты, активные угли и материалы на основе железомарганцевых руд.

Использование марганцевой руды позволяет проводить очистку газов от серосодержащих компонентов, а металлы, имеющиеся в составе руды дают возможность прогнозировать каталитическое воздействие на процесс очистки.

В работе исследованы свойства марганцевой руды для возможности ее использования как перспективного сорбента для очистки газов от сероводорода и меркаптанов. Проведены анализы для определения фазового и элементного состава руды, удельной поверхности и дериватограмма.

Материалы и методы

В работе изучена «рыхлая» Улу-Телякская марганцевая руда, которая представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Улу-Телякская марганцевая руда

Для получения данных по фазовому составу и удельной поверхности использовалась высушенная до постоянного веса при температуре 600°C (1 час) и истертая в порошок марганцевая руда навесками 31,45 мг для фазового состава, 0,11 г и 0,1109 г для удельной поверхности. Анализ по фазовому составу проводился на рентгеновском дифрактометре ShimadzuXRD-7000, определение удельной поверхности проводилось на автоматическом анализаторе удельной поверхности и размеров пор Nova 1000e.

Для получения дериватограммы марганцевая руда предварительно истиралась в порошок. Анализировали навеску руды массой 0,3 г на синхронном термоанализаторе SDT Q600.

Сорбционную способность руды определяли в статических условиях при температуре 298 К с использованием газовой смеси ГСО составом $\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_3\text{SH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{He}$ с концентрацией ppm 125 + 134 + 149 + ост. соответственно. Поглощение рудой сероводорода, метил- и этил меркаптанов проводили в емкости 200 мл. Отбирали навески руды от 0,01 г до 0,05 г. Смесь газов вносили в стеклянный термостойкий высушенный сосуд объемом с резиновой пробкой в объеме от 1 до 200 мл, предварительно откачав из сосуда соответствующий объем воздуха объему вносимой газовой смеси. Концентрацию сероводорода и меркаптанов в равновесной смеси определяли с использованием газового хроматографа Thermo Trace GC Ultra с помощью соотношения площадей пиков. За исходные значения приняты площади пиков ГСО.

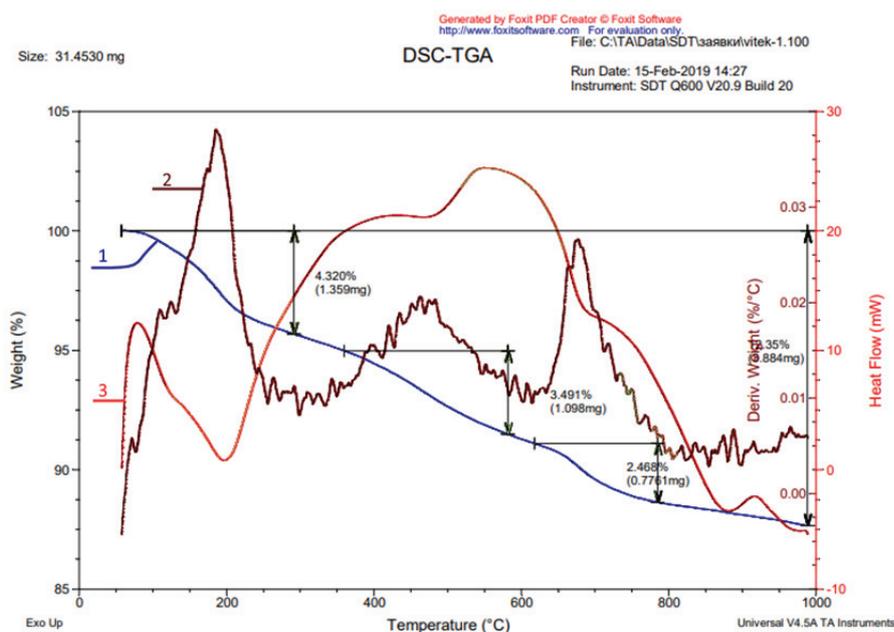


Рисунок 2 – Дериватограмма марганцевой руды

Результаты и обсуждения

Исходная масса руды составила 31.4530 мг. В процессе проведения анализа потеря веса от исходного составила 12,35% (3,884 мг).

Кривая – 1 характеризует непрерывную потерю массы при прокаливании с повышением температуры 20°С в минуту до 1000°С.

Кривая – 2 является производной веса по градусу, из которой видно, что идет потеря массы. Первый пик характеризует удаление фи-

зической воды при 200°C. Второй – всевозможная дегидротация гидратов, гидроксидов марганца и железа, а последний пик характеризует выход внутриводной воды.

Красная кривая характеризует потерю тепла. Пезкое уменьшение в области 200 °С характеризует поглощение тепла, которое происходит из-за испарения воды.

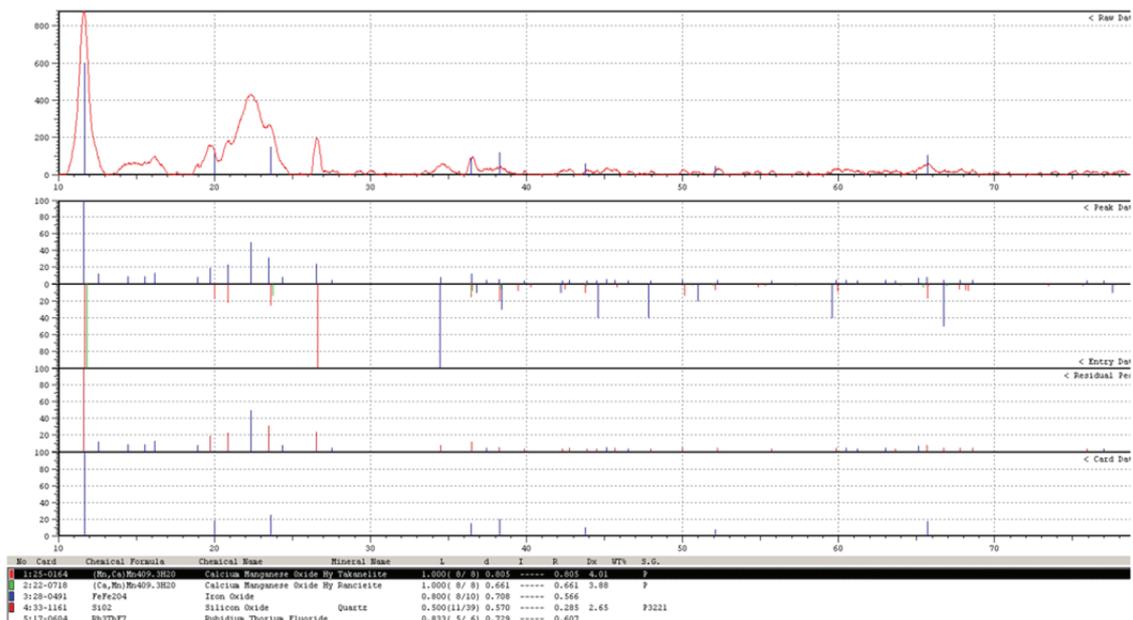


Рисунок 3 – Фазовый состав железомарганцевой руды

На рисунке 3 приведены результаты исследования руды на фазовый состав. Можно смело утверждать, что рудная проба включает следующие основные соединения: $(Mn,Ca)Mn_4O_9 \cdot 3H_2O$, Fe_2O_4 , SiO_2 и Rb_3ThF_7 .

По результатам элементного состава получены следующие данные по содержанию элементов руде (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав руды

Вещество	Результат, %
MnO	48.2399
SiO ₂	24.5715
Al ₂ O ₃	8.6104
Fe ₂ O ₃	7.5027
CaO	7.0846
MgO	1.8784
K ₂ O	1.5367
Na ₂ O	0.2009
SO ₃	0.0696

Окончание таблицы 1

Вещество	Результат, %
P ₂ O ₅	0.0659
SrO	0.0607
BaO	0.0460
V ₂ O ₅	0.0370
Cl	0.0304
ZnO	0.0281
NiO	0.0241
SnO ₂	0.0131

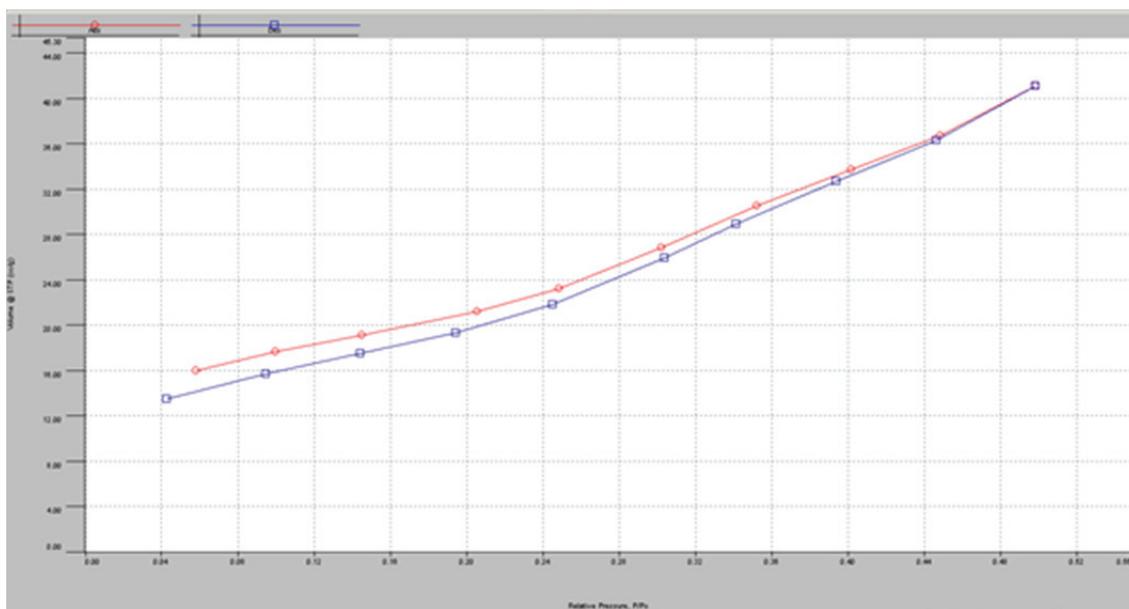


Рисунок 4 – Изотермы адсорбции и десорбции для образца 1

В результате исследований удельной поверхности железомарганцевой руды бы ли получены изотермы адсорбции и десорбции тип VI для образца 1 (рисунок 4). На изотерме можно заметить важную особенность. Видно, что 39% азота адсорбировалось в микропоры уже при очень низком относительном давлении.

После математической обработки полученных данных БЭТ методом был получен график БЭТ для образца 1 (рисунок 5).

В обработке результатов были использованы многоточечный БЭТ метод и была получена удельная площадь поверхности, равная 94,568 м²/г.

Измерение удельная площадь поверхности было выполнено повторно, показав высокую сходимость результатов.

Определяя изменение концентрации сероводорода и меркаптанов в процессе сорбции можно заметить на рисунках 6,7 и 8, что железомарганцевая руда адсорбировала весь объем серосодержащих газов.

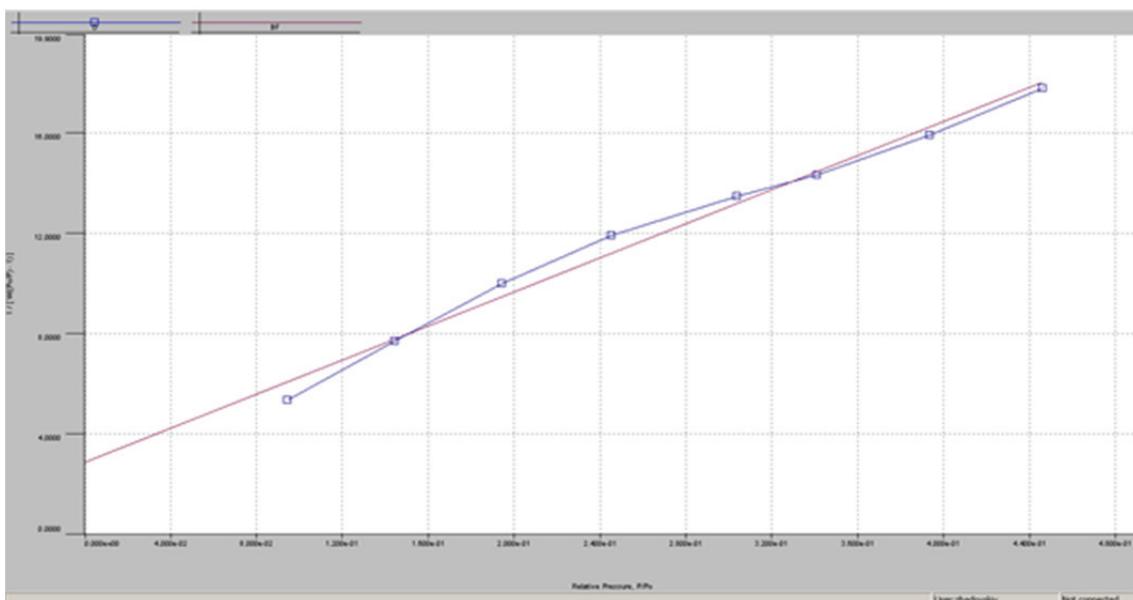


Рисунок 5 – График БЭТ для образца 1

В таблице 2 представлены данные по исследованию сорбционных характеристик марганцевой руды.

Навеска руды, г	Объем газа в сосуде 200 мл, мл	$C^0(\text{H}_2\text{S})$, ppm	$C^0(\text{CH}_3\text{SH})$, ppm	$C^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})$, ppm	$C^\infty(\text{H}_2\text{S})$, ppm	$C^\infty(\text{CH}_3\text{SH})$, ppm	$C^\infty(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})$, ppm
0,01	100	125	134	149	0	0	0
0,01	200	125	134	149	0	0	0
0,03	100	125	134	149	0	0	0

Заклучение

В работе исследованы свойства марганцевой руды для возможности ее использования как перспективного сорбента для очистки газов от сероводорода и меркаптанов.

В результате работы были получены данные по фазовому составу и удельной поверхности железомарганцевой руды, а также была получена ее дериватограмма. Была исследована сорбционная способность руды в статических условиях при комнатной температуре. Железомарганцевая руда адсорбировала весь объем серосодержащих газов.

Проанализировав полученные результаты можно утверждать, что использование железомарганцевой руды позволяет проводить очистку газов от серосодержащих компонентов.

**Медяк Г.В., Соловьев С.А.,
Шункевич А.А, Поликарпов А.П.**
(Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

ОПЫТ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ ВОДЫ С ВОЛОКНИСТЫМИ ОРГАНОПОГЛОТИТЕЛЯМИ

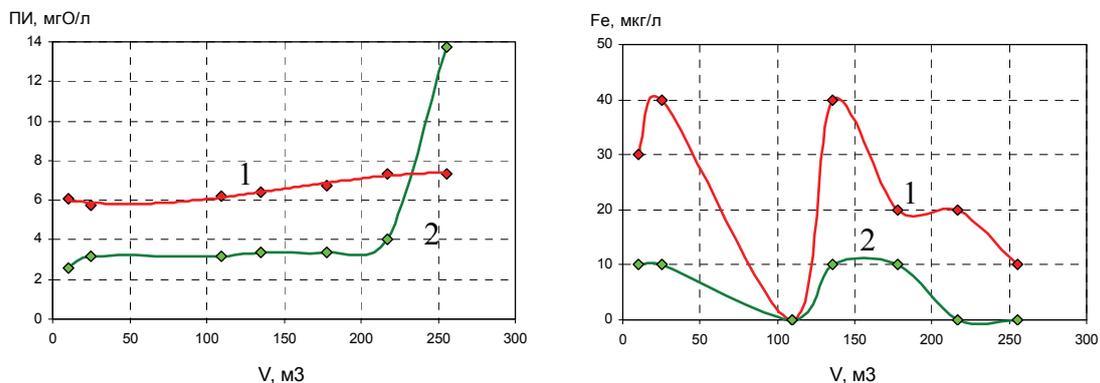
Установка с волокнистыми органопоглопителями была разработана в ИФОХ НАН Беларуси с целью очистки воды от ионогенных органических примесей [1]. В рамках ГНТП «Энергетика-2015» такая установка была изготовлена и смонтирована на Брестской ТЭЦ. По независящим от ИФОХ причинам ввод в эксплуатацию автоматизированной очистной установки (АОУ) был отложен до 2019 года. Целью настоящей работы была проверка работоспособности АОУ и ее подготовка к запуску в эксплуатацию.

Установка состоит из блока механической очистки AZUD HELIX 210/6FX AA, сорбционного блока, блока регенерации и станции дозирования кислоты для корректировки рН промывной воды. Сорбционный блок состоит из двух секций ионообменных фильтров (ИО), по 4 фильтра в каждой секции. ИО представляет собой картридж из специально синтезированного волокнистого материала ФИБАН А-5W с высотой сорбционного слоя 8÷9 см. Номинальная производительность одного ИО по воде составляет 5 м³/ч. Секции ИО работают попеременно, одна – в режиме сорбции, вторая – в режиме регенерации или ожидания, затем режимы меняются, что обеспечивает непрерывный процесс работы. Общая производительность очистной установки – до 20 м³/ч.

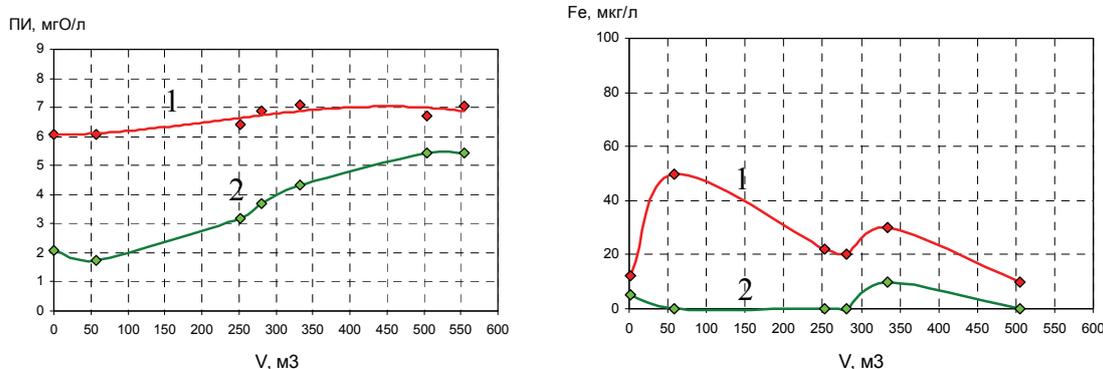
Испытания на Брестской ТЭЦ в 2015 – 2016 гг. показали, что АОУ очищает 350÷400 м³ воды с перманганатной окисляемостью (ПО) 8÷9 мгО/л до значений 3,5÷4,5 мгО/л. Определено, что сорбционная емкость секции ионообменных фильтров составляет 1400÷1600 г О по ионогенным органическим веществам. Установлено, что сорбционные свойства картриджей после проведения процесса регенерации полностью восстанавливаются после 5 циклов сорбции – регенерации. Причем, качество очистки сохраняется при снижении скорости подачи воды до 10 м³/ч и повышении ее величины до 29 м³/ч.

В результате обследования ионообменных блоков после 35 месяцев простоя и проведения регенерации раствором 2% NaOH + 10% NaCl установлено, что обе линии АОУ сохранили способность очищать воду от органических веществ, несмотря на отсутствие консервации.

После регенерации ионообменных фильтров линии №1 очищено 209 м³ воды с ПИ 5,8÷7,4 до величин 2,6÷4,0 мгО/л. Сорбционная емкость линии № 1 составила 690 г О, что в 2,2 раза меньше исходной (рис. 1).



а



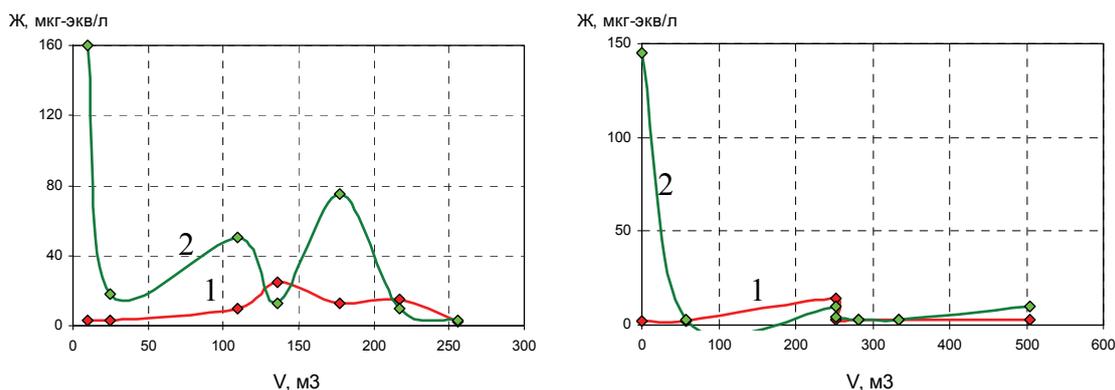
б

ПИ – перманганатная окисляемость, Fe – содержание ионов железа,
V – объем фильтрованной воды на входе (1) и выходе (2) из установки

Рисунок 1 – Результаты испытаний линий № 1 (А) и № 2 (Б) АОУ

Кроме того, через 10 минут фильтрования (~2 м³ воды) выявлено значительные величины общей жесткости (до 800 мкг-экв/л), превышающие допустимые для подачи на установку обратного осмоса (≤180 мкг-экв/л). Также в процессе фильтрации отмечены периодические скачки значений жесткости воды до 50–75 мкг-экв/л (рис. 2). Картриджи с такими материалами подлежали замене.

Анализ волокнистого анионита ФИБАН А-5 из демонтированных картриджей линии № 1 показал, что обменная емкость волокна по аминогруппам уменьшилась на 9%, а содержание карбоксильных групп увеличилось в 2,2 раза. На ИК спектрах образцов ФИБАН А-5W из линии № 1, полученных на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS50, наблюдалось уменьшение пика –C≡N групп при $\nu = 2242 \text{ см}^{-1}$ и уширение пика карбоксильных групп в области $\nu = 1700 \text{ см}^{-1}$.



Ж – жесткость воды на входе (1) и выходе (2) из установки

Рисунок 2 – Результаты испытаний линии № 1 (А) и № 2 (Б) АОУ

После замены картриджей линии № 1 очищено 320 м³ воды с ПИ 6,1÷7,4 до 2,1÷4,2 мгО/л. Сорбционная емкость ионообменных фильтров линии № 1 составила 1248 г О. Время работы линии № 1 до регенерации при производительности 20 м³/ч равно 16 ч., что соответствует их исходной производительности.

После регенерации фильтров линии № 2 очищено 333 м³ воды с ПИ 6,1÷7,1 до 1,8÷4,3 мгО/л. Сорбционная емкость линии № 2 составила 1165 г О, что в 1,3 раза меньше исходной. Обнаружено также однократное увеличение значения жесткости до 145 мкг-экв/л в первые 5 минут (0,9 м³ воды) после запуска линии № 2 в работу. В этом случае требования к воде, подаваемой на установку обратного осмоса, соблюдены, и поэтому линия № 2 может работать в составе АОУ при условии более частой регенерации.

Проверка работоспособности АОУ после 35 месяцев простоя выявила проблемы в сорбционном блоке, заключающиеся в изменении свойств сорбционного материала картриджей, вызванного частичным гидролизом ионообменных материалов в щелочной среде, а также проблемы в блоке предварительной очистки воды и в автоматической системе управления. В ходе проведенных работ установлены причины неполадок и разработаны пути их решения.

Литература

1. Новая технология очистки природных вод от органических примесей / Г.В. Медяк, А.П. Поликарпов, С.А. Соловьев, А.А. Шункевич, В.В. Пансевич // Водные ресурсы и климат: материалы V Международного водного форума, Минск, 5-6 октября 2017 г.: в 2-х ч. / Минск: изд. УО «БГТУ», 2017. – Ч.2. – С. 120–125.

**Мытько Д.Ю., Мисюля Д.И.,
Гребенчук П.С.**

(Белорусский государственный технологический университет)

ПРОХОДИМОСТЬ ГАЗА В ЦИКЛОНЕ С РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫМ КОНТУРОМ

На сегодняшний день вопросы, связанные с очисткой газа от пыли очень актуальны. По мнению американских экологов, количество пыли, образующейся в промышленности, будет увеличиваться ежегодно на 4% за счет роста промышленного производства, что приведет к серьезному загрязнению окружающей атмосферы и негативному влиянию на здоровье людей. Таким образом, очистка промышленных выбросов с отходящими газами представляет одну из самых актуальных задач как в санитарном, так и в технологическом и экономическом отношениях [1].

Эффективным методом решения данной проблемы является установка газоочистного оборудования и его модернизация. Ранее [2] рассматривались способы повышения эффективности очистки газа от пыли. За основу данных исследований был взят циклон СЦН-40-300 с рециркуляционным контуром.

Рециркуляция в циклоне осуществляется следующим образом. Часть очищенного газового потока в выхлопной трубе, с наибольшим содержанием неуловленных мелких частиц поступает в кольцевой зазор между выхлопной трубой циклона и выхлопной трубой улитки, откуда он направляется по рециркуляционной трубе обратно в трубу Вентури и далее на повторное улавливание (рисунок). Для увеличения интенсивности циркуляции служит труба Вентури. Подача мелкой неуловленной фракции частиц обратно в циклон повышает концентрацию частиц в циклоне, вероятность их столкновения и образования агломератов. Это позволит повысить эффективность очистки газа от наиболее трудноотделяемых тонкодисперсных частиц.

Целью исследования было добиться результата проходимости газа через рециркуляционный контур. С помощью программного пакета ANSYS FLUENT смоделирован циклон СЦН-40-300 с рециркуляционным контуром. Для симуляции движения газа в циклоне выбираем следующую модель:

- Reynolds Stress (7 eqn);
- Quadratic Pressure-Strain.

Модель Рейнольдсовых [3] напряжений имеет англоязычную аббревиатуру "RSM" (Reynolds Stress Model) и является одной из самых

сложных моделей турбулентности, представленной в коммерческих пакетах CFD. Эта модель не использует предположение об изотропности турбулентной вязкости, а для замыкания уравнений Навье-Стокса, осредненных по Рейнольдсу, решает уравнения переноса для Рейнольдсовых напряжений совместно с уравнением для скорости турбулентной диссипации ε .

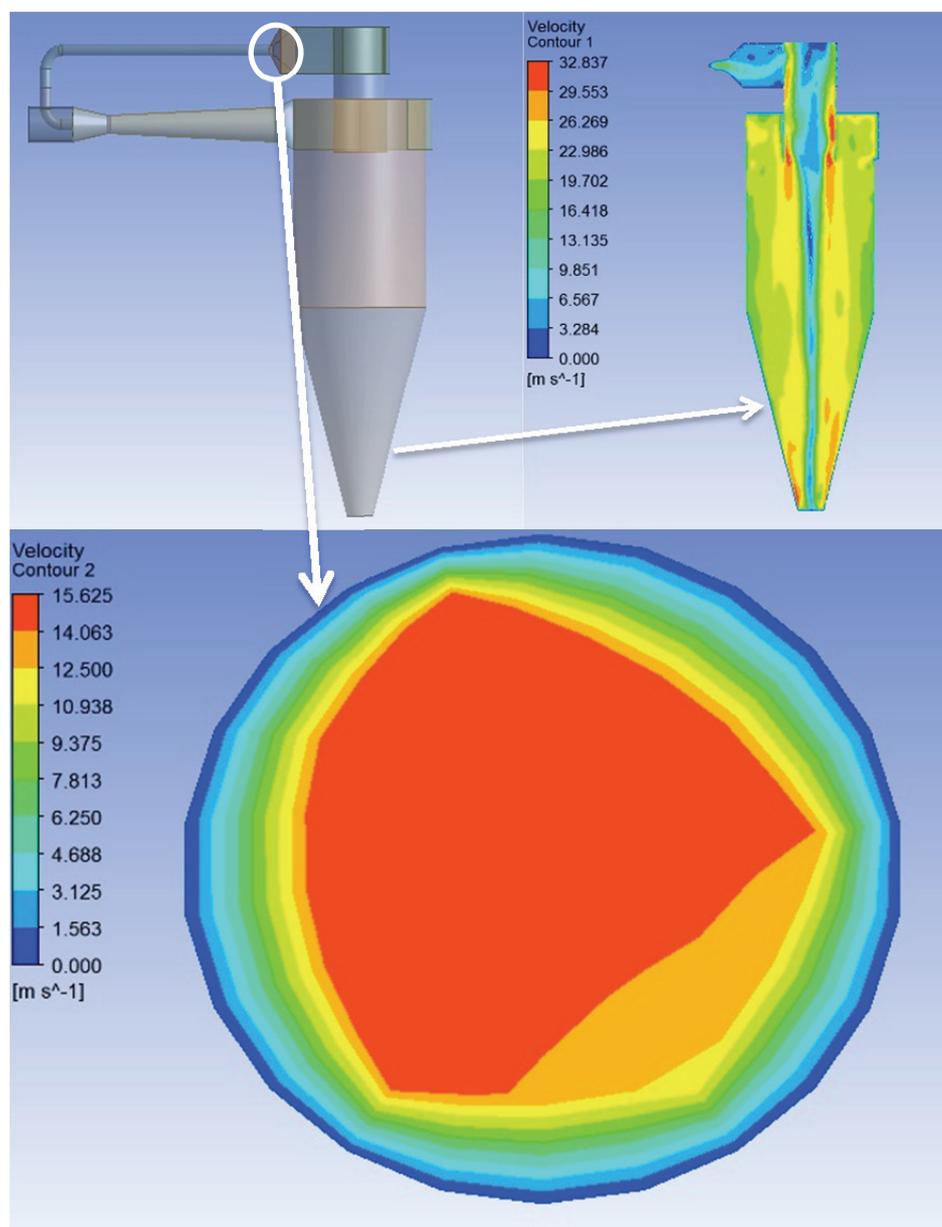


Рисунок – Результаты моделирования циклона СЦН-40-300 с рециркуляционным контуром

Так как модель RSM описывает эффекты кривизны [4], закрученности, вращения, резкого изменения напряжений между слоями более строго, чем одно- и двух- параметрические модели турбулентности, то

она имеет большой потенциал для более точного расчета сложных потоков. Однако RSM модель все-таки имеет некоторые упрощения, которые были приняты для составления уравнений переноса Рейнольдсовых напряжений. Использование этой модели турбулентности рекомендуется в случаях, когда анизотропность турбулентного потока оказывает доминирующее влияние на характер турбулентного течения (циклоны, сильно закрученные потоки в камерах сгорания, вращающиеся области, вторичные течения в каналах, вызванные большими нормальными напряжениями и т.д.).

На рисунке представлены результаты моделирования скорости движения газового потока в циклоне и на входе в рециркуляционный контур.

По результатам моделирования можно увидеть, что газ поступает в рециркуляционный контур с максимальной скоростью 15,625 м/с, которая постепенно снижается к стенкам.

Расход циркулирующего газа составил 0,0075 м³/с, что составляет 6,69 % от общего расхода газа в циклоне (0,112 м³/с). Таким образом, гидравлическое сопротивление аппарата с введением рециркуляционного контура возрастет незначительно. Это же подтверждается предыдущими исследованиями [2].

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что газ вместе с тонкодисперсными частицами поступает в рециркуляционный контур. Таким образом, проходимость газа в рециркуляционном контуре достигнута.

Циклоны с рециркуляционным контуром могут быть использованы в химической, нефтехимической, строительной и других отраслях, где необходимо очищать воздух от пыли с повышенной концентрацией тонкодисперсных частиц.

Литература

1. Циклоны [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://elib.spbstu.ru>. Дата доступа: 18.04.2019.

2. Д.И. Мисюля, ст. науч. сотрудник, канд. техн. наук, доцент; В.В. Кузьмин, доцент, канд. техн. наук; Д.Ю. Мытько, магистрант (БГТУ, г. Минск) Повышение эффективности очистки газов в циклонах с помощью частичной рециркуляции потока. УДК 621.928.37+621.928.93 Минск, 2018 г. – Мн.: БГТУ, 2018.

3. Daly B.J., Harlow F.H. Transport equations in turbulence // *Physics of Fluids*. – 1970. – Vol. 13. – P. 2634–2649.

4. Lien F.S., Leschziner M.A. Assessment of turbulent transport models including non-linear RNG eddy-viscosity formulation and second-moment closure // *Computers and Fluids*. – 1994. – Vol. 23, № 8. – P. 983–1004.

**Тимофеев А.А.¹, Радюк А.Н.², Шаповалов В.М.¹,
Буркин А.Н.², Зотов С.В.¹**

¹Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси,

²Витебский государственный технологический университет)

ОТХОДЫ ПОЛИУРЕТАНОВ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РЕЦИКЛИНГА

Проблемы, связанные с накоплением трудно утилизируемых отходов пластиков, в последнее время являются предметом изучения не только экологов, но и материаловедов. Один из важных сегментов отходов полимеров – вторичные полиуретаны (ПУ). С одной стороны, они являются дорогостоящими импортными материалами, возвращение которых в производственный цикл является желательным по экономическим соображениям. С другой стороны, ПУ в процессе первичной переработки и эксплуатации претерпевают физико-химические изменения, компенсация которых – важная материаловедческая и технологическая задача.

Цель настоящей работы – обрисовать основные проблемы и перспективы целевого рециклинга полиуретанов.

Полиуретаны в промышленности. Анализ тенденций развития мирового рынка полимеров показывает, что потребление ПУ будет расти на 4,8 % ежегодно и, по прогнозам, составит к 2022 году 74 млрд. долл. [1]. Структура мирового потребления ПУ по сферам применения практически не меняется: на первом месте находится мебельная промышленность – около 5,6 млн. т., далее следуют строительство (4,6 млн. т.), транспортостроение (2,8 млн. т.), 1,7 млн. т. приходится на электронику и электротехнику, 1,3 млн. т. – на обувную промышленность, остальные сферы составляют примерно 2,8 млн. т. [2]. В Республике Беларусь основными секторами применения ПУ являются строительство и дизайн (утепляющие и шумоизолирующие элементы различных строительных конструкций), легкая промышленность (бытовые товары, обивочные материалы, элементы одежды и обуви), автомобильная промышленность (обивка салонов) и другие отрасли. Однако нигде не достигается 100%-ного преобразования материальных ресурсов в необходимую продукцию. В зависимости от специфики производства, назначения конечной продукции, мощности оборудования и т.п., на предприятии обувной промышленности в год образуется от 10 до 25 тонн отходов ПУ, при том что в Республике Беларусь таких предприятий более 10.

При производстве полиуретанового низа обуви существенной проблемой является образование выпрессовок, литников и бракованных подошв. Иногда практикуется использование вторичных ПУ для малоответственных изделий. Основные осложнения:

- наличие во вторичных ПУ пор, затрудняющих переработку;
- формирование в структуре вторичных ПУ продуктов термooкислительной и трибохимической деструкции, в значительной степени ухудшающих реологические свойства;
- наличие естественного предела повторной технологической переработки ПУ.

Все это диктует актуальность поиска новых рецептурно-технологических решений. Перспективным представляется введение целевых модифицирующих добавок, которые могли бы и компенсировать ухудшение свойств вторичного ПУ, и придать композициям новые характеристики, обеспечивающие возможность изготовления из них конкурентоспособных изделий.

Пористые материалы для обуви. Выполнена адаптация рецептур композиций на основе вторичных ПУ (отходов обувной промышленности) к получению пористых (вспененных) материалов для деталей низа обуви (облегченных подошв). Установлена необходимость грануляции для устранения остаточной нерегулярной пористости ПУ (таблица 1, рисунок 1).

Таблица 1 – Свойства композиционных материалов

Показатель	Значение
^А Относительное удлинение при растяжении, %	256
^А Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	8,3
^А Модуль упругости при растяжении, МПа	21,3
Твердость по Шору А, усл.ед. (ГОСТ 263-75)	80–85
Плотность, г/см ³ (ГОСТ 267-73)	0,7–1,0
Толщина, мм (ГОСТ 11358-89)	6,0–6,5
^Б Условная прочность, МПа	5,3–5,7
^Б Относительное удлинение при разрыве, %	250–265
^Б Остаточное удлинение после разрыва, %	16–20
Сопротивление истиранию, Дж/мм ³ (ГОСТ 426-77)	4,8–5,2
А – физико-механические характеристики определяли на измерительном комплексе «INSTRON 5567» по ГОСТ 11262-80, Б – упруго-прочностные характеристики – по ГОСТ 270-75	

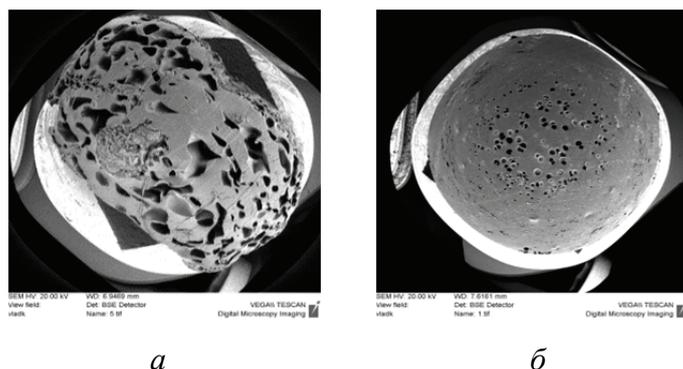


Рисунок 1 – Поры во вторичном ПУ (а) и в отливке из гранулята (б)

Определены оптимальные рецептурные составы гранулированной композиции, содержащей смесь вторичных ПУ, пластификатор (масло вазелиновое в смеси со стеаратом кальция), пигмент (углерод технический) и модифицирующий компонент – концентрат вспенивающихся добавок с температурой разложения агента-порообразователя не ниже 180 °С. Полиуретановый компонент в условиях литья под давлением обеспечивает формирование эластичной полимерной матрицы, сохраняющей основные свойства исходных ПУ обувного назначения. «Носителем» вспенивающих добавок выступает расплав вторичного полиэтилена, улучшающий условия течения вязко-текучей композиции (малое содержание полиэтилена нивелирует его низкую термодинамическую совместимость с ПУ). Агенты-порообразователи равномерно распределяются в объеме композита, а в условиях литья под давлением в бункере термопласт-автомата инфильтруются в микрообъемы полимерной матрицы. Масло вазелиновое реализует функцию пластификации полимерной матрицы (т.е. участвует в регулировании течения расплава). Стеарат кальция реализует функцию твердой смазки, а также повышает устойчивость вторичных полимеров к термоокислению.

Разработанные рецептуры позволяют в некоторой степени преодолеть сложности, связанные с низким уровнем свойств вторичных ПУ, за счет обеспечения комплексного целевого действия введенных в композицию функциональных добавок. Физико-механические и эксплуатационные свойства отливок, содержащих вторично переработанный ПУ, имеют показатели выше нормируемых значений, приведенных в ГОСТ 10124-76 для материалов, применяемых в обувном производстве. Достигнута плотность пористых подошв 0,7 г/см³, снижена себестоимость деталей обуви на 10–15 %, а также показано, что значительные объемы дорогостоящего ПУ могут быть возвращены в производственный цикл [3].

Упрочненные материалы для обуви. Ряд изготавливаемых из ПУ элементов обуви (набойки, каблуки, «профилактика», вкладыш) должен демонстрировать прочность, твердость и износостойкость. По результатам лабораторных исследований перспективными компонентами для введения во вторичный ПУ признаны:

– волокнистые системы (полипропиленовый knob, арселон, стекловолокно, базальтовое волокно), обеспечивающие эффект армирования полимерной матрицы;

– ультрадисперсные системы с высокой поверхностной энергией частиц (кварц, аэросил, наноглины, шлифпыль), интенсифицирующие межфазные взаимодействия в микрообъемах композиции;

– химически активные олигомеры, инициирующие взаимодействие вторичного ПУ с другими полимерами, что позволит получить смесевые полимерные композиции.

Заключение. Проблема утилизации отходов ПУ может быть решена путем научно обоснованного целевого рециклинга, предполагающего применение технологических и модифицирующих добавок. Практическая реализация этой идеи явится вкладом как в повышение эффективности производств по получению полимерных изделий, так и в экологию и охрану окружающей среды.

Литература

1. Мировой рынок полиуретана составит \$74 млрд к 2022 году [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: <https://mplast.by/novosti/2016-02-22-mirovoy-ryinok-poliuretana-sostavit-74-mlrd-k-2022-godu/>.

Дата доступа: 21.08.2019.

2. Полиуретан – вечно молодой и востребованный в свои 80 лет / Р.Б. Палыга // Полимерные материалы, 2018, № 2 [Электронный ресурс]. – 2018. – Режим доступа: <http://polymerbranch.com/366f0bc7bd1d4bf414073cabbadfdcd/284418c94849e63d5d8098a7160df6fc/magazineclause.pdf>. Дата доступа: 21.08.2019.

3. Перспективные материалы для деталей низа обуви / В.М. Шаповалов [и др.] // Тезисы докладов Международной научной конференции «Полимерные композиты и трибология» (ПОЛИКОМТРИБ-2017), Гомель (Беларусь), 27–30 июня 2017 г. – С. 106.

4. Тимофеевко, А.А. Композиционные материалы на основе отходов полиуретанов / А.А. Тимофеевко, А.Н. Радюк // Тезисы докладов Международной научной конференции «Полимерные композиты и трибология» (ПОЛИКОМТРИБ-2019), Гомель (Беларусь), 25–28 июня 2019 г. – С. 120.

Хуснутдинов С.И., Шенк Й.
(MontanUniversity Leoben, Austria)

Хуснутдинов С.И., Бажин В.Ю., Дубовиков О.А.
(Санкт-Петербургский горный университет)

**Сафиулина А.Г., Заббаров Р.Р., Гаффаров А.И., Алексеева А.А.,
Хуснутдинов И.Ш.**
(Казанский Национальный исследовательский университет)

ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОУСТОЙЧИВЫХ ЭМУЛЬСИЙ МЕТОДОМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО ОБЕЗВОЖИВАНИЯ

Существует ряд процессов, при проведении которых образуются высокоустойчивые водо – углеводородные эмульсии – нефтешламы, промежуточные слои УКПН, шламы очистки и разложения смазочно-охлаждающей жидкости, эмульсии тяжелой пиролизной смолы (ТПС). И традиционные методы на некоторых видах высоко устойчивых эмульсиях не работают. И не позволяют снизить количество воды ниже 10–20%. Дополнительной проблемой переработки-утилизации данных продуктов является большое содержание механических примесей и в сумме с мелко диспергированными глобулами воды образуются высокоустойчивые системы, невозможные для разрушения классическими методами [1].

В следствие, различные ВНЭ десятилетиями накапливаться на территориях заводах или продаются за бесценок. Учитывая, что ежегодно в Российской Федерации образуется около 1 млн. тонн нефтесодержащих отходов и повышаются экологические требования. Проблема утилизации отходов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств, маслосодержащих отходов и нефтешламов стоит очень остро. К тому же данные виды отходов, при рациональной переработке можно рассматривать как техногенное сырье, переработка которого экономически эффективна [2].

Возможным вариантом обезвоживания вышеперечисленных отходов являются способы, основанные на испарении водной фазы из данных эмульсий. Серьёзной проблемой переработки водонефтяных эмульсиях является коалесценция капель воды при повышенных температурах, их дальнейшее оседание и выпадение в виде водной фазы. При накоплении критической массы воды на поверхности нагрева процесс кипения дестабилизируется: перегрев глобул воды приводит к перебросу эмульсии, что делает практически невозможным сам процесс обезвоживания сырья. Есть различные технологии, основанные на испарении воды. Примером данного варианта обезвоживания яв-

латься установка переработки шламов до испарением воды в колонне находящаяся г.Карабаш Татарстан но, в данной установки существует ограничение по количеству воды, не более 1 % иначе переброс. Существуют патенты, основанные на распыле сырья, но в этих технологиях существуют ограничения по содержанию мех примесей, так же в данной технологии для осуществления распыла приходится поддерживать высокое давление, вследствие чего нагрев происходит до высоких температур, и данная технология не гарантирует полное обезвоживание за 1 проход и остаётся риск переброса. Есть технологии, основанные на испарении на тонкой пленке, но у данных аппаратов не высокая производительность.

Для решения выше поставленной проблемы был предложен термомеханический метод обезвоживания жидких нефтяных отходов. Сущность метода заключается в испарении водной фазы в условиях механического воздействия, что препятствует коалесценции капель воды, накоплению их на поверхности нагрева [3].

В частности, для многих видов эмульсий характерно образование высокоустойчивых коллоидных систем, что препятствует их переработке. Это связано с тем, что в системе находятся больше количество механических примесей и продуктов бактериального заражения.

Одним из таких продуктов является суммарный отход Цеха № 5 металлургического предприятия. Для решения данной проблемы предлагается проводить обезвоживание отходов стадии очистки цеха №5, разделенных по технологическим стадиям (стадия отстаивания, стадия флотации, стадия магнитной сепарации). Данный подход позволяет получить обезвоженные продукты, имеющие неустойчивую коллоидную структуру, легко разрушаемую в процессе отделения механических примесей.

Литература

1.Магид А.Б., Купцов А.В., Расветалов В.А. // Мир нефтепродуктов. 2003. №4. С.24-26.

2.A.G. Safiulina, R.R. Zabbarov, S.I. Khusnutdinov, A.A. Alekseeva, I.Sh. Khusnutdinov and S.M. Petrov thermomechanical dehydration of highly-stable dispersions Of liquid pyrolysis products Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol. 54, July, 2018 (Russian Original No. 3, May – June, 2018).

3.Немченко А.Г., Гапуткина К.А., Блехер Я.С. Обезвреживание и переработка нефтяных шламов. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1974. 73с.

4.Пальгунов П.П. Утилизация промышленных отходов. М.: Стройиздат. 1990. 352 с.

Черкасова Т.Г., Черкасова Е.В., Тихомирова А.В.
(Кузбасский государственный технический
университет имени Т.Ф. Горбачева)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЗОЛ И ШЛАКОВ КУЗНЕЦКИХ УГЛЕЙ

В Кузбассе ежегодно добывается свыше 14 млн. тонн угля, в связи с этим проблема переработки и утилизации отходов углеобогащения стоит особенно остро.

Экологическая напряженность и массовое отчуждение земель создаются в результате хранения твердых продуктов сжигания углей на обширных площадях. Твердые золошлаковые частицы разносятся вследствие ветровой эрозии на большие расстояния и оказывают негативное воздействие на окружающую среду.

Зола и шлаки, образующиеся после сжигания Кузнецких углей, содержат большое количество минеральных компонентов – соединений железа, алюминия, хрома, никеля, марганца, стронция, ванадия, галлия, циркония, а также промышленно значимые концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ). Таким образом, золошлаковые материалы (ЗШМ) представляют собой ценное сырье для дальнейшей переработки [1, 2].

В работе предложена схема обогащения ЗШМ методом пенной флотоэкстракции с целью получения концентратов соединений металлов.

На первом этапе партии шлаков (крупные куски) измельчали до крупности – 0,2 мм на планетарной микромельнице FRITSCH pulverisette 7. Образцы зол для дальнейшей переработки использовались без дополнительного измельчения.

Элементный анализ золы уноса проводился методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500 DUO по стандартной методике. Результаты анализа представлены в табл. 1.

Высокое содержание оксидов алюминия и кремния позволяет широко использовать золошлаковые отходы в производстве строительных материалов [3].

После проведения магнитной сепарации измельченных фракций золы с использованием неодимового магнита остается большое количество магнитной фракции. Из общей массы навески золы уноса

Кемеровской ГРЭС – 28,91 г, доля магнитной фракции составила около 85% (24,49 г).

Таблица 1– Образец угольной золы (зола уноса Кемеровской ГРЭС)

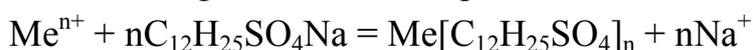
Название	Содержание, %	Название	Содержание, %
SiO ₂	63,5±0,1	Sr	1,1·10 ⁻¹
TiO ₂	0,64±0,03	Zr	2,3·10 ⁻⁴
Al ₂ O ₃	23,5±0,1	Nb	7·10 ⁻⁴
Fe ₂ O ₃	3,3±0,6	Ga	9·10 ⁻⁴
MnO	0,018±0,001	Y	1,4·10 ⁻³
CaO	5,3±0,3	Mo	8,7·10 ⁻⁴
MgO	0,86±0,08	Au	1,2·10 ⁻⁴
Na ₂ O	0,97±0,06	Ag	–
K ₂ O	1,1±0,1	Eu	6,8·10 ⁻⁵
P ₂ O ₅	0,29±0,06	La	1,9·10 ⁻³
Ba	0,28±0,06	Pr	7·10 ⁻⁴
		Sm	1,5·10 ⁻⁴
		V	5,3·10 ⁻³

Полученный железный концентрат имеет значительно более низкую стоимость по сравнению с полученным из руды и является товарным продуктом для нужд металлургической, химической и других отраслей промышленности.

Для дальнейшего обогащения была использована ионная флотоэкстракция для извлечения редких, рассеянных и РЗЭ различными типами ПАВ из зол и измельченных шлаков после их магнитной сепарации.

Флотацию проводили в лабораторной флотомашине ФЛ-240 в течение 5, 10, 15 минут. В качестве органической фазы использовался изооктиловый спирт (2-этилгексанол технический C₈H₁₈O), в качестве ПАВ и реагента-собирателя – додецилсульфат натрия (C₁₂H₂₅SO₄Na), так как он является наиболее ионоселективным [4].

Флотоэкстракцию осуществляли при pH 7,5-8,5 и соотношении органической и водной фаз 1:20-1:40 по реакции:



В растворе катионы металлов образуют с додецилсульфатом натрия прочные гидроксокомплексы, которые вследствие гидрофобности алкильных радикалов переходят в органическую фазу – изооктиловый спирт.

После обработки пенные продукты собирали, высушивали и прокаливали при температуре 1000 °С в течение двух часов до получения концентратов, содержащих оксиды редких, рассеянных и редкоземельных металлов, пригодных для дальнейшей переработки (табл. 2).

Таблица 2 – Содержание редких, рассеянных редкоземельных элементов в концентратах

Название	Содержание элементов в концентрате, %/г/т
Sr	$2,7 \cdot 10^{-1}/2700$
Zr	$1 \cdot 10^{-1}/100$
Nb	$9 \cdot 10^{-3}/90$
Ga	$5 \cdot 10^{-3}/50$
Mo	$3 \cdot 10^{-2}/300$
V	$2 \cdot 10^{-1}/2000$
Σ РЗЭ	$8,5 \cdot 10^{-2}/850$

Рассматривая золошлаки Кузбасса как ценное сырье для их комплексной переработки, необходимо разрабатывать и совершенствовать технологии извлечения, в частности, дорогостоящих РЗЭ, что существенно повысит рентабельность угольной отрасли за счет получения как редких металлов, так и функциональных материалов на их основе. Кроме того, сложная экологическая обстановка в Кемеровской области, перегруженной отходами угледобывающих предприятий, делает особенно актуальной проблему глубокой переработки сырья с целью улучшения качества жизни населения региона [5].

Литература

1. Салихов В.А. Геолого-экономическая и экономическая (стоимостная) оценка цветных и редких металлов, содержащихся в углях и золошлаковых отходах углей / В. А. Салихов // Вестник Томского государственного университета. Экономика – 2014. – № 1 (25). – С. 123–138.
2. Гамов, М.И. Металлы в углях: учеб.пособие / М.И. Гамов, Н.В. Грановская, С.В. Левченко – Ростов- на-Дону: ЮФУ, 2012. – 45 с.
3. Ларионова Н.А. Возможности и перспективы использования золошлаковых отходов для производства строительных материалов / Н.А. Ларионова, С.Д. Воронкевич // Вестн. Белгород. ГТУ. – 2005. – №10. – С. 145–148.
4. Джевага Н.В. Термодинамическое описание извлечения и разделения редкоземельных элементов методами ионной флотации и экстракции в виде додецилсульфатов дис. канд. хим. наук. / Н.В. Джевага. – Санкт-Петербург, 2012. – 161 с.
5. Cherkasova T.G. Rare and Rare-Earth Metals in Coal Processing Waste / T.G. Cherkasova, E.V. Cherkasova, Tikhomirova A.V., Bobrovnikova A.A., Gorynova I.P. // E3S Web of Conferences, 2017. 21. 02005: IInd Innovative Mining Symposium (Devoted to Russian Federation Year of Environment).

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
И ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ОБРАЗОВАНИИ**

Обострение и глобализация экологических проблем (загрязнение и разрушение элементов окружающей среды, нехватка ресурсов и др.) представляют угрозу основе жизни и возможностям развития. Это связано также и с тем, что одним из основных элементов экономической деятельности является добыча, переработка, транспортировка и использование нефти и газа. Международные организации МАВ (Man and the Biosphere) и UCEP (The UNESCO Cousteau Ecotechnie Programme) отмечают, что одна из проблем в анализируемой области связана с планированием краткосрочных экономических выгод без должного учета потерь, обусловленных необходимостью решения экологических задач в отдаленной перспективе, а также с проектированием и эксплуатацией химико-технологических производств (ХТП) [1].

В общем плане разработка (синтез) ХТП, отвечающих требованиям установленных стандартов по охране окружающей среды, сопровождается необходимостью учета очень многих условий и требований и осуществляется нередко эвристическим методом. Для оптимизации структуры ХТП необходимо формализовать высказывания с учетом условий присутствия или отсутствия каждого технологического оператора и каждого материального потока. Эти условия должны учитывать также зависимости операторов и потоков не только друг от друга, но и от заданных значений показателей качества выпускаемой продукции, рыночных цен на ресурсы, степени наукоемкости проектируемого производства, возможных штрафных санкций за нарушение требований установленных экологических стандартов. Таким образом, речь идет о «соединении» технологии, экономики и экологии [2].

С другой стороны, оперативное управление экологической обстановкой в зоне территориальных химико-технологических комплексов сильно затруднено из-за автономности материальных потоков и различной ведомственной подчиненности предприятий, расположенных на данной территории, а также (часто) из-за узкой квалификационной специализации руководящих кадров этих предприятий, замкнутости их на ведомственные, как правило, коммерческие интересы. В этих обстоятельствах трудно рассчитывать на согласованные оперативные и оптимальные действия дежурного инженерного персонала разных

предприятий в условиях отклонения технологических ситуаций от номинального режима. Трудно ориентироваться и ответственному должностному лицу, принимающему персональные решения, в большом объеме разрозненной и часто противоречивой информации, поступающей по телефону или в устной форме от подчиненных. В связи с этим неопределимую помощь в подготовке соответствующего персонала могут оказать обучающие и/или контролирующие компьютерные программные средства, моделирующие и анализирующие всевозможные ситуации.

В основе системы обучения и повышения квалификации специалистов, связанных с химическими технологиями и/или природоохранной деятельностью, наряду с формированием мировоззрения должно лежать также управляемое формирование у обучаемого целостной ориентировки в восприятии информации, целях и условиях выбора и исполнения профессиональной деятельности. Одним из эффективных решений задачи является создание и использование компьютерных программных средств, в максимальной степени соответствующих и требованиям коммерческих, и требованиям образовательных продуктов [3, 4].

Мы исходим из того, что создание и использование компьютерных программных средств для анализа и синтеза ХТП, выполняемых на основе системного подхода и с учетом требований экологической безопасности, с одной стороны, и для подготовки и повышения квалификации специалистов в области промышленной экологии – с другой, следует отнести к числу важнейших в области разработки и внедрения инновационных технологий в теорию и практику реализации политики охраны окружающей среды и экологической безопасности населения в соответствии с международными стандартами и нормами.

Информационные технологии, основанные на использовании программных и инструментальных средств визуализации и динамизации процессов, значительно повысили эффективность использования моделей. Мультимедиа, 3D-изображения, графический интерфейс лежат в основе большого числа программных средств, разработанных и используемых в БГТУ для решения задач в области экологии и в экологическом образовании.

Например, с целью формализации процедуры принятия решения о требуемом количестве источников информации для описания загрязнения территории культурно-промышленного комплекса с заданной точностью, а также для вычисления координат их рационального размещения предлагается рассматривать некоторую замкнутую область S , задаваемую массивом пар смежных точек границы области $M = [(x_i, y_i)]$, $i = 1, n$. Область S может представлять собой, например, контур карты

города, что позволяет визуально соотносить участки области S с местоположением конкретных транспортных магистралей, промышленных или культурных объектов на территории города. На начальном этапе создания методики необходимо располагать математическими моделями загрязнения территории города рассматриваемыми веществами $Z_j = f(F_1, F_2, \dots, F_k)$, которые имитировали бы процесс измерения качества воздуха в приземном слое атмосферы в любой заданной точке области S . Для получения модели необходимо построить информационную сеть, в узлах которой нужно поместить данные многолетних наблюдений в зависимости от календарного времени, погодных условий, ветрового режима и других факторов F_1, F_2, \dots, F_k .

В основу разработанных и используемых в БГТУ и ряде ВУЗов Беларуси и других стран СНГ средств положены: принципы построения компьютерной экспертной системы оценки воздействия промышленного объекта на окружающую среду [5]; методический подход, основанный на автоматическом формировании систем дизъюнктивных линейных неравенств и уравнений по формализации задачи, связывающих технологические операторы и материальные потоки с требованиями к системе [3]; методы нейросетевого моделирования (применяемые также в другой области исследования [6]), теория проективных геометрий и полей Галуа, что позволяет получать ортогональные таблицы и трансформировать их в информационные сети с любым числом факторов, варьируемых на любом числе уровней.

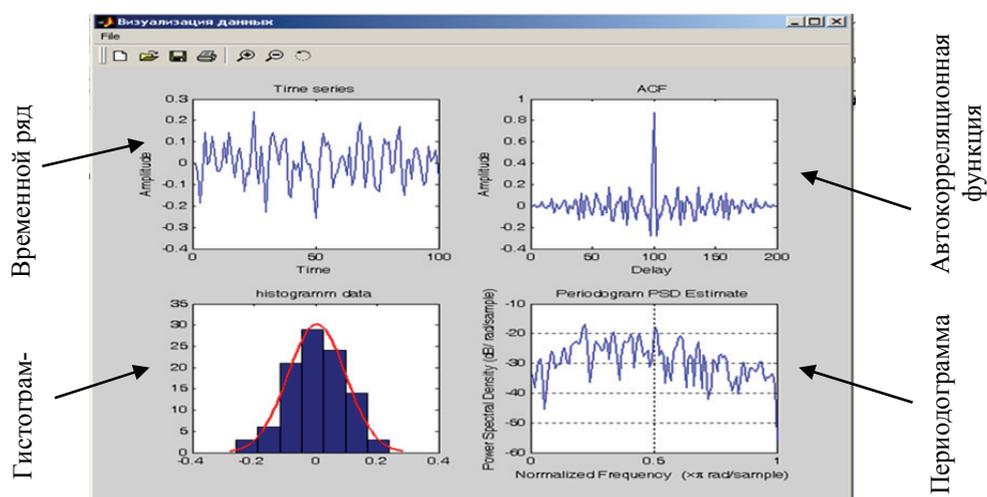


Рисунок 1 – Диалоговое окно программного модуля «Prognoz»

Созданные программные средства охватывают весь диапазон вопросов, принимаемых во внимание при решении проблемы охраны окружающей среды от вредных выбросов предприятий: проектирова-

ние экологически безопасных предприятий – их эксплуатация и импактный экологический мониторинг территории – оценка загрязнения территории (поиск и наказание виновных).

Понятно, что важнейшим блоком реализованных алгоритмов является анализ данных, в том числе, основанный на технологии data mining [7]. Для примера на рис. 1 представлен пример диалогового окна модуля «Prognoz» с визуализацией результатов экспресс-анализа данных прогноза временных рядов (используются нормированные исходные данные). Нормировка осуществляется, как показано в следующем примере.

Пусть задан некоторый временной ряд на интервале времени 60 суток с дискретностью наблюдения параметра 12 часов. Количество дискретных отсчетов равно 120. По графикам можно дать предварительное заключение о наличии тренда и периодичности в исходном временном ряде.

Литература

1. USEP and MAB// www.unesco.org/mab/usep/usepmab.html.
2. Brakovich A. Mathematical foundations of complex desirability function for evaluation of the product quality in the relationship with anthropogenic impacts on the environment / Andrei Brakovich , Vitaliy Kolesnikov , Pavel Urbanovich // IAPGOŚ. – 2012. – 4a. – P. 36–38.
3. Колесников, В. Л. Компьютерное моделирование и оптимизация химико-технологических систем: учеб. пос. для студ. вузов / В.Л. Колесников, И.М.Жарский, П.П.Урбанович. – Минск : БГТУ, 2004. – 533 с.
4. Колесников, В. Л. Компьютерное моделирование в химической технологии. Курсовое и дипломное проектирование: уч. пособие для студентов вузов / В. Л. Колесников, И. М. Жарский, П. П. Урбанович. – Минск : БГТУ, 2008. – 333 с.
5. Урбанович, П. П. Принципы построения компьютерной экспертной системы оценки воздействия промышленного объекта на окружающую среду / П. П. Урбанович, В. Н. Марцуль, И. Г. Сухорукова // Труды Белорусского государственного технологического университета. Вып. VIII. Физ.-мат. науки и информатика. – Минск : БГТУ. – 2000. – С.139–145.
6. Плонковски, М. Криптографическое преобразование информации на основе нейросетевых технологий / М. Плонковски, П. П. Урбанович // Труды БГТУ. Серия VI. Физико-математические науки и информатика. – Минск : БГТУ. – 2005. – Вып. XIII. – С.161-164.
7. Kolesnikov, V. L. Data mining for industrial facilities / V.L. Kolesnikov, P.P. Urbanovich, A.I. Brakovich // 8th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation” – NEET’2013, Zakopane, Poland, June 18 – 21, 2013. – P. 145.

Секция V

**АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ.
ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕПЛООБМЕННОЙ
АППАРАТУРЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.
ЦИФРОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**

УДК 621.928; 66.011

Вайцехович П.Е., Левданский Э.И., Волк А.М.
(Белорусский государственный технологический университет)

**ЦЕНТРОБЕЖНЫЕ СЕПАРАТОРЫ
ДЛЯ МАССООБМЕННЫХ АППАРАТОВ**

Массообменные аппараты широко используются в химической и нефтехимической промышленности. Одной из основных проблем этих аппаратов является капельный унос жидкой фазы. Межтарельчатый унос снижает эффективность массопередачи, а унос между аппаратами нарушает работу технологических установок в целом. Для снижения уноса используются различные типы сепарационных устройств. Это, преимущественно, пакет металлической сетки в верхней части колонны или выносной гравитационный сепаратор в виде емкости, в которой снижается скорость газа (пара). Первый из них характеризуется низкой эффективностью, второй – обладает тем же недостатком и имеет большую металлоемкость.

Проблемы уноса в массообменных аппаратах могут быть успешно решены при использовании центробежных сепарационных устройств. Основным силовым фактором в них является инерционная центробежная сила, значительно превышающая силу тяжести, что предопределяет их высокую эффективность. Кроме того, из-за высоких допустимых скоростей газа они компактны и менее металлоемки.

Центробежные сепарирующие устройства включают центробежные патрубки, установленные на общей тарелке. В нижней части они снабжены завихрителем газового потока, в верхней – устройством для отделения жидкой фазы. Центробежные сепарационные элементы работают в режиме восходящего прямотока. Завихрители чаще всего выполняются лопастными или в виде тангенциальных прорезей. Устройства для отделения жидкостей – колпачек, боковые прорези, сетчатая поверхность.

Авторами данной работы накоплен огромный опыт разработке, исследованию и внедрению центробежных сепарационных устройств [1, 2]. Влияние технологических и конструктивных параметров основательно изучены при выполнении диссертационных работ [3, 4].

Общим подходом для всех работ является то, что движение капельной жидкости в сепарационном элементе с учетом геометрических и гидродинамических параметров в достаточно точной степени можно рассчитать по уравнениям (1)

$$\begin{cases} m_a \left(\frac{dV_r}{dt} - \frac{V_\phi^2}{r} \right) = F_r - F_\Pi, \\ m_a \left(\frac{dV_\phi}{dt} + 2 \frac{V_\phi V_r}{r} \right) = F_\phi, \\ m_a \frac{dV_z}{dt} = m_a g + F_z - F_A. \end{cases} \quad (1)$$

Данная система уравнений описывает движение частицы в закрученном газовом потоке. Принимается, что частицы имеют сферическую форму радиуса a , плотностью ρ_a , массой m . Скорость частицы обозначается через V , а скорость газового потока через W .

Входящие в уравнение движения силы описаны в работе [5].

1. Сила воздействия внешних силовых полей – сила тяжести

$$\vec{F}_g = m_a g = \rho_a V_a \vec{g}. \quad (2)$$

2. Силы, обусловленные неравномерным распределением давления по поверхности частицы при ее движении в сплошном потоке, сила Архимеда

$$\vec{F}_A = \rho_0 V_a \vec{g}. \quad (3)$$

3. Сила гидродинамического воздействия $\vec{F} = F_r \vec{e}_r + F_\phi \vec{e}_\phi + F_z \vec{e}_z$ потока, движущегося с некоторой скоростью относительно частицы, будет:

$$\vec{F} = \zeta \cdot \frac{1}{2} \rho_\Gamma |\vec{W} - \vec{V}| (\vec{W} - \vec{V}) \pi a^2. \quad (4)$$

Коэффициент сопротивления ζ зависит от режима движения частицы и определяется числом Рейнольдса:

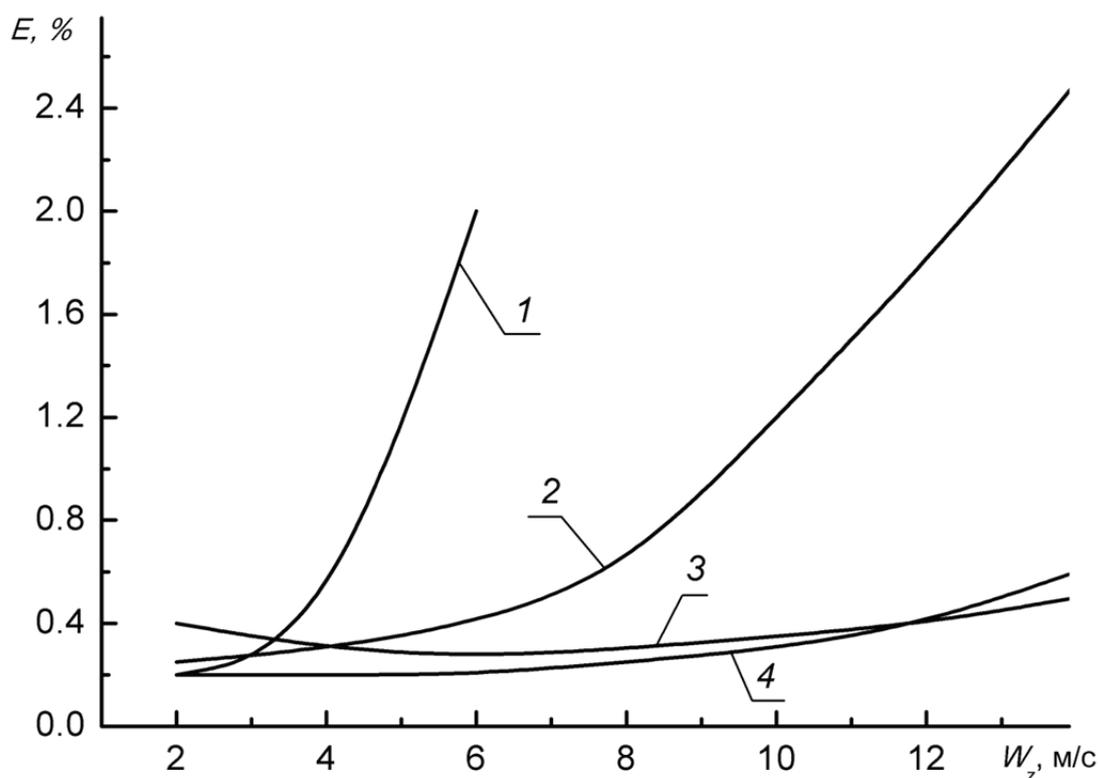
$$\text{Re}_a = |\vec{W} - \vec{V}| \frac{2a}{\nu}. \quad (5)$$

Для нахождения коэффициента сопротивления более удобной является зависимость

$$\zeta = \frac{24(1 + 0,17 \text{Re}_a^{2/3})}{\text{Re}_a}. \quad (6)$$

Полученный анализ сил позволил рассчитать траекторию движения жидких частиц в газовых потоках и оценить эффективность сепарации.

Основательные теоретические и экспериментальные исследования [1, 5] позволили установить оптимальные технологические и конструктивные параметры центробежных сепарационных устройств и рассчитать эффективность процесса сепарации.



1 – сетчатый сепаратор, 2 – циклон ЦН-15;
 3 – центробежный сепаратор элементного типа с отбойными колпачками;
 4 – центробежный сепаратор с патрубками из фильтровальной сетки

Рисунок 1 – Результаты сравнительных испытаний сепараторов

Сепарационные устройства характеризуются своими основными показателями: эффективностью разделения газожидкостных потоков, производительностью и гидравлическим сопротивлением. Но не менее важными являются надежность работы, диапазон изменения

нагрузок, металлоемкость капитальные и эксплуатационные затраты. Выполненный анализ эффективности газоцентрибежных разделителей, сетчатого сепаратора и циклона представлен на рис.1.

Сетчатый сепаратор изготавливался из сетки в виде проволочного рукава с диаметром нержавеющей стальной проволоки 0,2 мм. Рукав сматывался в рулон диаметром 300 мм. Два рулона плотно устанавливались друг на друга, и их общая высота составляла 140 мм.

Анализ приведенных данных показывает, что при скоростях газа до 5 м/с эффективность всех конструкций отличается незначительно. Наибольшую эффективность имеет сепаратор из фильтровальной сетки (унос 0,1%), наименьшую – сепаратор с отбойными колпачками (унос 0,4%). Унос из циклона составил 0,3%, а из сетчатого сепаратора – 0,15%. Но при скоростях газа выше 5 м/с сетчатый сепаратор прекращает работать, в нем наблюдается полный унос жидкости, а эффективность циклона существенно снижается.

Газоцентрибежные сепараторы обеспечивают унос не более 0,6% при скорости газа 12 м/с, что более чем в два раза ниже по сравнению с циклоном.

Конечно, с повышением эффективности увеличивается и гидравлическое сопротивление. Задача исследователей заключается в достижении минимально возможных затрат при максимальном эффекте.

В целом авторы считают, что использование центробежных сепарационных устройств позволит решить многие производственные проблемы без дополнительных материальных затрат.

Литература

1. Левданский А. Э., Левданский Э. И. Высокоэффективные процессы и аппараты. – Мн.: БГТУ, 2001. – 235 с.
2. Волк А. М. Закономерности процесса разделения суспензий с использованием закрученного газового потока: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Волк Анатолий Матвеевич. – Мн. : БТИ им. С. М. Кирова, 1990. – 124 с.
3. Марков В. А. Разделение фаз в тепломассообменных аппаратах: дис. ... докт. техн. наук: 05.17.08 / Марков Владимир Алексеевич. – Мн.: БГТУ, 1996. – 333 с.
4. Вайцехович П. Е. Разработка и исследование вихревых массообменных аппаратов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Вайцехович Петр Евгеньевич. – Мн.: БТИ им. С. М. Кирова, 1982. – 211 с.
5. Волк А. М. Разделение многофазных систем в полях массовых сил / А. М. Волк, В. А. Марков. – Мн.: БГТУ, 2006. – 216 с.

УДК 54.062:004.032.26

Васильева Е.В., Черкасова Т.Г., Неведров А.В., Папин А.В.
(Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева)

Субботин С.П.
(Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева, ПАО «Кокс»)

НЕЙРОСЕТЕВОЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИ ПРОГНОЗИРОВАНИИ ВЫХОДА ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ ИЗ УГЛЕЙ КУЗНЕЦКОГО БАССЕЙНА

В условиях ухудшающейся сырьевой базы коксования, а также недостатка и дороговизны коксующихся углей возрастает роль прогнозирования выхода химических продуктов в современной коксохимической промышленности. Нестабильность и разнородность сырьевой базы коксования по технологическим свойствам, неравномерность поставок углей влияет как на качество кокса, так и на выход химических продуктов коксования. В этих условиях возрастает значение оценки ресурсов химических продуктов коксования в углях и шихтах [1].

Целью работы является разработка нового научно обоснованного метода прогноза выхода химических продуктов коксования из углей, применяемых для производства кокса.

В ходе исследований кафедрой химической технологии твердого топлива института химических и нефтегазовых технологий Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева совместно с центральной заводской лабораторией ПАО «Кокс» проведены исследования параметров качества и выхода химических продуктов коксования для 48 образцов углей и угольных концентратов сырьевой базы ПАО «Кокс» г. Кемерово, так как ввиду его географического положения, сырьевая база предприятия ориентирована в основном на угли Кузнецкого бассейна. Для возможности применения полученных математических зависимостей выхода химических продуктов коксования от показателей качества исходных углей в практике промышленных производств, для исследований применялись стандартные методы определения показателей технического анализа углей, спекаемости, элементного и петрографического анализов. Математический анализ проводился методами кластерного, канонического, корреляционного и регрессионного анализов, математическое моделирование – методом нейронных сетей. Математический анализ и моделирование проводилось совместно с кафедрой прикладных информационных технологий института информа-

ционных технологий, машиностроения и автотранспорта Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева. Результаты исследований представлены в [1, 2].

В виду сложности связи между выходом продуктов коксования и параметрами угольной шихты, для решения задачи прогнозирования особый интерес представляет сеть Ворда и сети на ее основе. Она схожа с многослойным персептроном, но нейроны в ней сгруппированы и используются различные передаточные функции, что позволяет находить более сложные зависимости [3].

Нейронные сети отлично подходят для решения задачи прогнозирования, однако в данный момент нет универсального инструмента на их основе. Опираясь на результаты статистического анализа, который показал нелинейность связи входных и выходных данных, было принято решение разработать собственную реализацию сети Ворда. Топология полученной нейронной сети для выходного параметра «Кокс» представлена на рис. 1. Аналогично были получены нейронные сети для прогноза выхода основных химических продуктов, таких как каменноугольная смола, сырой бензол и коксовый газ [4]. На основе результатов исследований создано приложение «Интеллектуальная информационная система прогнозирования выхода продуктов коксования» [5].

Рассмотрим математическую модель для выходного параметра «Кокс». Введем обозначение h_{ij} – значение на выходе из нейрона; i – номер слоя; j – номер нейрона в слое; k_{ij} – сумма значений веса синапса, умноженных на выходное значение из нейрона. Нумерацию слоев начнем с 0. Обозначим: $x_1 - V^d$; $x_2 - y$; $x_3 - \sum OK$; $x_4 - C^{daf}$.

Для нейронов входного слоя:

$$\begin{cases} h_{01} = \frac{x_1 - 16,3}{22,9}; \\ h_{02} = \frac{x_2 - 8,0}{37,0}; \\ h_{03} = \frac{x_3 - 4,0}{83,0}; \\ h_{04} = \frac{x_4 - 82,14}{8,32}. \end{cases} \quad (1)$$

Для нейронов скрытого слоя (один скрытый слой):

$$\begin{cases} k_{11} = 1,5626 + h_{01} \cdot (-2,2624) + h_{02} \cdot (-0,3274) + h_{03} \cdot (3,1655) + h_{04} \cdot (2,6417); \\ k_{12} = -0,3394 + h_{01} \cdot (-1,8028) + h_{02} \cdot (0,3844) + h_{03} \cdot (1,2557) + h_{04} \cdot (2,1212); \\ k_{13} = -1,0034 + h_{01} \cdot (3,5804) + h_{02} \cdot (1,2303) + h_{03} \cdot (-2,7116) + h_{04} \cdot (-3,5915); \\ k_{14} = 1,0889 + h_{01} \cdot (1,5953) + h_{02} \cdot (1,8364) + h_{03} \cdot (-1,0231) + h_{04} \cdot (-2,0928); \\ k_{15} = -0,4499 + h_{01} \cdot (-0,5127) + h_{02} \cdot (-0,4656) + h_{03} \cdot (0,0835) + h_{04} \cdot (0,2645). \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} h_{11} = \frac{e^{2k_{11}-1}}{e^{2k_{11}+1}} = \text{TANH}(k_{11}); \\ h_{12} = \frac{e^{2k_{12}-1}}{e^{2k_{12}+1}} = \text{TANH}(k_{12}); \\ h_{13} = \frac{e^{2k_{13}-1}}{e^{2k_{13}+1}} = \text{TANH}(k_{13}); \\ h_{14} = \frac{e^{2k_{14}-1}}{e^{2k_{14}+1}} = \text{TANH}(k_{14}); \\ h_{15} = \frac{e^{2k_{15}-1}}{e^{2k_{15}+1}} = \text{TANH}(k_{15}). \end{cases} \quad (3)$$

Для нейрона выходного слоя:

$$k_{21} = -0,9448 + h_{11} \cdot 1,9450 + h_{12} \cdot 1,7387 + h_{13} \cdot 1,4989 + h_{14} \cdot 0,7857 + h_{15} \cdot 2,9700; \quad (4)$$

$$h_{21} = e^{k_{21}} = \text{EXP}(k_{21}). \quad (5)$$

Преобразование значения в исходный диапазон:

$$y = 19,05 \cdot h_{21} + 66,53. \quad (6)$$

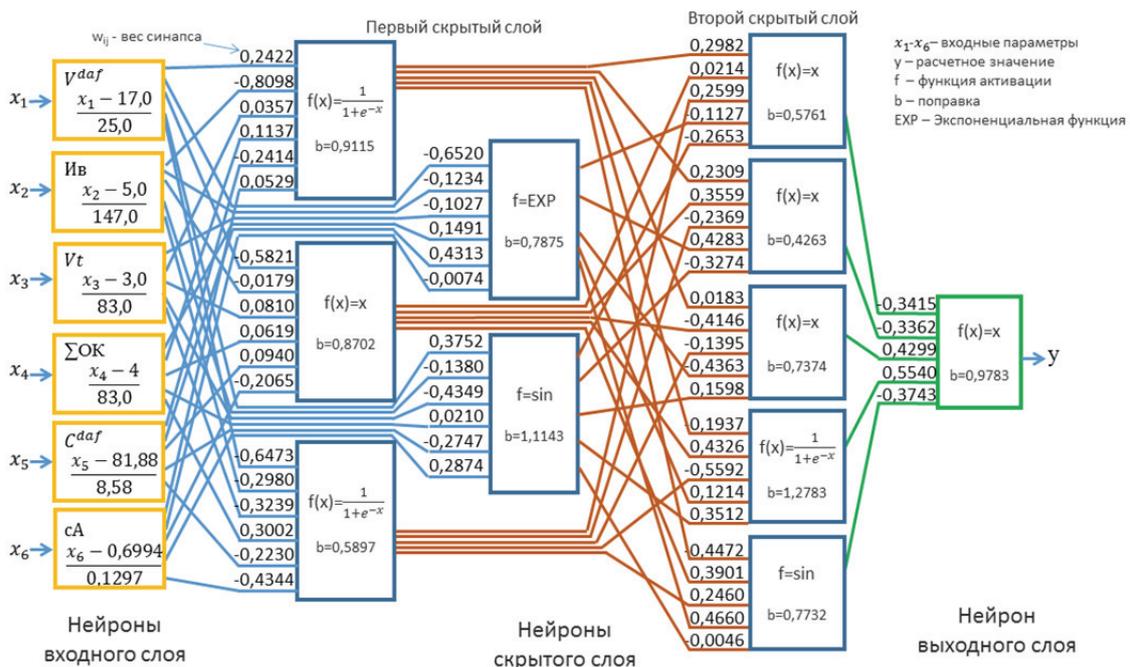


Рисунок 1 – Топология нейронной сети для выходного параметра «Кокс»

Относительная ошибка прогнозирования составляет для параметра «кокс» – $0,64 \pm 0,23$ %, «каменноугольная смола» – $19,53 \pm 5,25$ %, «сырой бензол» – $10,02 \pm 2,83$ %, «коксовый газ» – $5,11 \pm 1,34$ %.

Прогноз значений показателей выхода химических продуктов по данной модели производился без учета влияния технологических условий процесса коксования. Поэтому дальнейшие исследования планируется направить на изучение их влияния на выход химических продуктов, что, возможно, позволит снизить величину относительной ошибки прогноза. Получение адекватной модели при этом затруднено большим количеством влияющих факторов и их различностью в пределах коксовой батареи и коксохимического завода.

Авторы выражают благодарность коллективу ПАО «Кокс» за оказание помощи и сотрудничество при проведении научных исследований.

Литература

1. Васильева, Е.В. Прогнозирование выхода кокса на основе определения выхода химических продуктов коксования углей / Е.В. Васильева, Т.Г. Черкасова, С.П. Субботин, А.В. Неведров, А.В. Папин, Н.Г. Колмаков, Е.А. Кошелев // Кокс и химия. – 2015. – № 11. – С. 14–19.

2. Васильева, Е. В. Разработка метода прогноза выхода химических продуктов коксования с применением математического анализа экспериментальных данных / Е.В. Васильева, А.Б. Пилецкая, В.С. Дороганов, Т.Г. Черкасова, А.Г. Пимонов, С.П. Субботин, А.В. Неведров, А.В. Папин, Н.Г. Колмаков // Кокс и химия. – 2017. – № 9. – С. 26–31.

3. Арнис. Нейронные сети для начинающих. Часть 1 [Электронный ресурс] // Хархабр. – 2006. –Режим доступа: <https://habrahabr.ru/post/312450/>.

4. Васильева, Е. В. Метод прогноза выхода химических продуктов коксования на основе нейросетевой математической модели / Е.В. Васильева, А.Б. Пилецкая, В.С. Дороганов, Т.Г. Черкасова, А.Г. Пимонов, С.П. Субботин, А.В. Неведров, А.В. Папин, Н.Г. Колмаков, Е.А. Кошелев // Кокс и химия. – 2019. – № 2. – С. 23–30.

5. Свид. 2017662199 Российская Федерация. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ. Интеллектуальная информационная система прогнозирования выхода продуктов коксования / Е.В. Васильева, А.Б. Пилецкая, В.С. Дороганов, Т.Г. Черкасова, С.П. Субботин, А.В. Неведров, Е.А. Кошелев, Н.Г. Колмаков. Заявл. 04.09.2017; опубл. 01.11.2017, реестр программ для ЭВМ. 1 с.

Мацюсь М. Ю., Кешин А. В., Жилинский В. В.
(Белорусский государственный технологический университет)

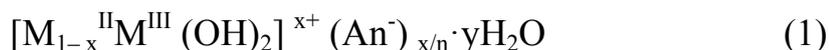
КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АД 31

Алюминий применяется практически во всех отраслях промышленности. Развитие потребления обусловлено высокой прочностью в сочетании с малой плотностью и удовлетворительной коррозионной стойкостью, хорошим формоизменением путем литья, давления и резания. Всё это в сочетании с большими запасами алюминия в земной коре, делает применение рациональным и перспективным. Свойства сплавов алюминия можно улучшать введением в их состав других элементов, для изменения заданных качеств. Например, увеличения коррозионной стойкости, что позволит в дальнейшем уменьшить затраты на использование элементов конструкций и оборудования, повысить рентабельность и производительность на предприятиях Республики Беларусь.

Большинство алюминиевых сплавов имеют высокую коррозионную стойкость в естественной атмосфере, морской воде, растворах многих солей и химикатов и в большинстве пищевых продуктов. Благодаря данному свойству при монтаже можно избежать наружной изоляции труб из алюминия, широко применяемых для монтажа разных трубопроводов в химической и нефтяной промышленности. По сравнению со стальными, алюминиевые трубы имеют невысокий коэффициент шероховатости, поэтому, благодаря такой характеристике, пропускная способность у них выше, что позволяет применять трубы небольшого диаметра. Существует опыт алюминиевых подземных трубопроводов, в котором сплавы алюминия обладают высокой стойкостью к почвенной коррозии. В 1951 году на Аляске был построен трубопровод длиной 2,9 км. После 30 лет работы не было обнаружено ни одной протечки или серьёзного повреждения из-за коррозии.

Потенциал использования структур на основе слоистых двойных гидроксидов (LDH - Layered Double Hydroxide) вызвал большой интерес как область теоретических исследований, так и промышленного использования. Это обусловлено широкими возможностями их модификации и получением различных матриц с заданными параметрами в ходе синтеза

Общая химическая формула слоистых двойных гидроксидов представляет собой,



где M^{II} представляет собой ион двухвалентного металла, например Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} и т.д.; M^{III} ион трехвалентного металла, например Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , и т.д. [1].

Благодаря слоистой структуре СДГ легко подвергаются модификации, которая может включать в себя замену двухвалентных катионов, таких как Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и т.д., на трехвалентные, например Cr^{3+} или Fe^{3+} , что создает избыточных положительных заряд компенсирующийся анионами, которые занимают межслойные пространства. Это может изменить конечные свойства СДГ, например, придать большую коррозионную устойчивость к воздействию внешней среды, повысить механическую прочность или снизить химическую активность [2].

Целью исследований было изучить коррозионное поведение поверхности алюминия после осаждения слоистых двойных гидроксидов на основе нитрата никеля (II).

В исследованиях использовали образцы круглой формы диаметром 40 мм и толщиной 1 мм. Образцы предварительно механически подготавливались согласно ГОСТ 9.402–2004.

Процесс формирования на поверхности покрытия Ni-Al проводился в рабочих растворах гексагидрата нитрата никеля и гексагидрата нитрата аммония (0,025 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,01 М $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) при предварительном нагреве раствора 60–80°C и доведении до pH близкому к 7 буферным раствором аммиака, избегая образования нерастворимого осадка, и последующего горизонтального внесения подготовленного образца алюминия для синтеза в серии экспериментов от 1 до 5 часов.

С помощью метода электрохимической частотной модуляции (EFM) с последующим геометрическим усреднением при помощи расчётных алгоритмов были получены значения скорости коррозии образцов (рисунок 1), и поляризационные сопротивления (рисунок 2).

Экспериментальные данные представлены в таблице 1. Как видно из представленных данных уменьшении скорости коррозии при синтезировании на образцах алюминия из маточного раствора на основе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с течением времени, наилучший показатель был получен при 5-ти часовом синтезе, его скорость коррозии более чем в 4 раза меньше в сравнении с образцом с получаемым покрытием в течении 1 часа.

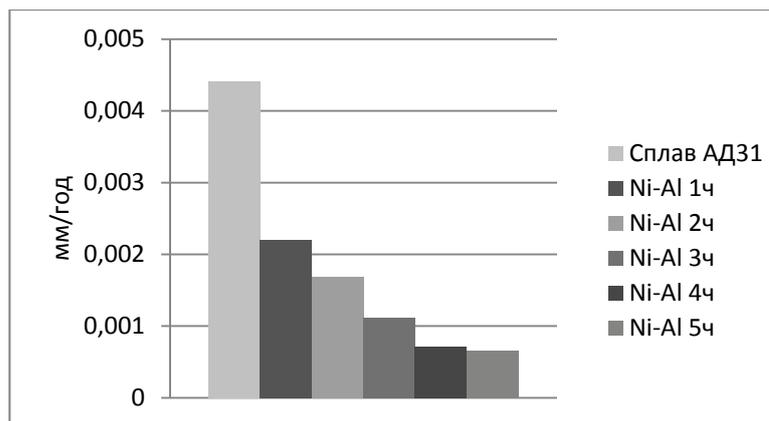


Рисунок 1 – График коррозионной скорости слоистых двойных гидроксидов на основе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в 3,5% растворе NaCl , получаемых от 1 до 5 часов на поверхности сплава АД 31, в виде диаграмм

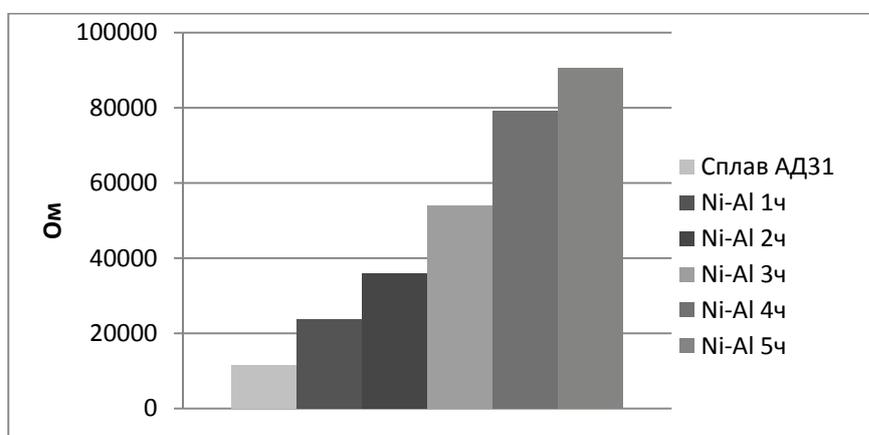


Рисунок 2 – График поляризационного сопротивления слоистых двойных гидроксидов на основе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в 3,5% растворе NaCl , получаемых от 1 до 5 часов на поверхности сплава АД 31, в виде диаграмм

Образцом получаемым в течение 5-ти часов были показаны наименьшие токи коррозии $0,15637 \text{ мкА/см}^2$, что положительно скажется на его характеристиках при использовании.

Таблица 1 – Результаты электрохимической частотной модуляции слоистых двойных гидроксидов на основе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в 3,5% растворе NaCl , получаемых от 1 до 5 часов на поверхности сплава АД 31

Время получения Ni – Al СДГ, часов	Коррозионная скорость, мм/год	Поляризационное сопротивление, Ом	Токи коррозии, мкА/см^2
1	0,00219	23841,6	6,388
2	0,00168	35892,1	5,352
3	0,00111	53973,8	0,2219
4	0,00071	79185,7	0,1939
5	0,00066	90594,2	0,15637

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что слоистые двойные гидроксиды, полученные в ходе гидротермического синтеза на поверхности алюминиевого сплава АД31, даже без последующей обработки и модификации обеспечивают рост коррозионной устойчивости.

Литература

1. A.A. Sertsova, E.N. Subcheva, E.V. Yurtov, Synthesis and study of structure formation of layered double hydroxides based on Mg, Zn, Cu, and Al, Russ. J.Inorg. Chem. 60 (2015) 23–32.

2. Leuteritz A, Kutlu B, Meinel J, Wang D, Das A, Wagenknecht U, Heinrich G. Layered double hydroxides (LDH): a multifunctional versatile system for nanocomposites. 2012;556:107-16.

УДК 519.688

Павлечко В.Н., Высоцкий И.А.

(Белорусский государственный университет)

СРАВНЕНИЕ ОПЫТНЫХ И РАСЧЕТНЫХ ДАВЛЕНИЙ НЕКОТОРЫХ ВЕНТИЛЯТОРОВ ЦАГИ

При выборе вентиляторов определяющими параметрами являются производительность и создаваемое давление. Давление радиального вентилятора создается реакцией лопастей его рабочего колеса в результате преодоления ими силы инерции среды и центробежной силой, возникающей при вращении среды. При анализе воздействия лопастей колеса на среду получены зависимости для определения динамического и статического давлений [1]. При этом сила воздействия лопастей на среду разделена на тангенциальную и радиальную составляющие. Первая из них действует в направлении окружной скорости колеса, повышает скорость движения среды и создает динамическое давление P_u , вторая направлена в радиальном направлении, практически мало изменяет скорость движения среды и создает статическое давление P_r . Центробежная сила, направленная радиально и вызванная вращением среды в межлопастном пространстве, также создает статическое давление $P_{ц}$. Полученные в [1] зависимости отражают теоретические аспекты работы вентилятора.

В реальных вентиляторах имеется некоторое сопротивление потоку среды на входном, выходном участках и в проточной части коле-

са (в межлопастном пространстве. Кроме того, сопротивление потоку среды может изменяться и вне вентилятора (в трубопроводах, запорной или регулирующей арматуре). В результате скорость движения среды в может значительно отличаться от теоретической, что существенно повлияет на расчетные параметры вентилятора. В работе [2] проведен анализ скоростей движения среды и давления вентилятора при наличии сопротивления потоку и получены соответствующие расчетные зависимости для определения давления, создаваемого машиной. Степень снижения фактической радиальной скорости среды по отношению с расчетной предложено учитывать коэффициентом депрессии φ . При этом со снижением радиальной скорости возрастает скорость движения среды в тангенциальном направлении с учетом коэффициента депрессии. Соответствующим образом изменятся также составляющие давления вентилятора.

Предложенные в работе [2] зависимости были использованы для сравнения расчетных и опытных параметров радиальных вентиляторов.

Среда перед рабочим колесом не закручивается в связи с чем начальная тангенциальная скорость среды имеет нулевое значение. Отсутствует также движение среды под действием центробежной силы. Кроме того, перед колесом принято отсутствие каких-либо нагнетательных устройств. Поэтому радиальная составляющая перед колесом принята равной нулю.

Расчетное давление вентилятора на выходе из рабочего колеса определяли по формуле

$$P = P_{u2} + P_{r2} + P_{ц2}, \quad (1)$$

где P_{u2} – динамическое давление, Па; P_{r2} – часть статического давления, создаваемого лопастями, Па; $P_{ц2}$ – часть статического давления, создаваемого центробежной силой, Па.

Перечисленные давления выходе из колеса рассчитывали по формулам

$$P_{u2} = \rho u_2^2 \left[1 + (1 + \operatorname{ctg} \beta_2) \operatorname{ctg} \beta_2 (1 - \varphi) \right] \frac{\sin^2 \beta_2}{1 + \sin \beta_2 \cdot \cos \beta_2}; \quad (2)$$

$$P_{r2} = \rho u_2^2 \varphi \frac{\cos^2 \beta_2}{1 + \sin \beta_2 \cdot \cos \beta_2}; \quad (3)$$

$$P_{ц2}^2 = \rho \frac{u_2^2 \varphi^2}{2} \left(\frac{\sin^2 \beta_2}{1 + \sin \beta_2 \cos \beta_2} \right)^2, \quad (4)$$

в которых ρ – плотность рабочей среды, кг/м³; u_2 – окружная скорость колеса, м/с; β_2 – угол наклона лопастей на выходе из колеса, град (рад); φ – коэффициент депрессии, показывающий степень снижения фактической радиальной скорости среды по отношению с расчетной.

Окружную скорость колеса находили по формуле

$$u_2 = \pi d_2 n / 60, \quad (5)$$

где d_2 – наружный диаметр колеса, м; n – частота вращения колеса, об/мин.

Скорость воздуха на выходе из рабочего колеса и в нагнетательном патрубке вентилятора рассчитывали, исходя из его фактического расхода:

$$c_{2\text{роп}} = \frac{V_{\text{оп}}}{\pi d_2 b_2}; \quad (6)$$

$$v_{\text{н}} = \frac{V_{\text{оп}}}{LB}, \quad (7)$$

где $V_{\text{оп}}$ – объемный расход воздуха, м³/с; b_2 – ширина выходной щели колеса, м; L и B – ширина и длина нагнетательного патрубка, м.

Коэффициент депрессии находили по формуле

$$\varphi = \frac{c_{2\text{роп}}}{c_{2\text{расч}}}. \quad (8)$$

Разность расчетных и опытных значений давления, создаваемого вентилятором,

$$\Delta P = P - P_{\text{оп}}. \quad (9)$$

Коэффициент сопротивления рассчитывали, приняв за определяющую фактическую скорость потока в нагнетательном патрубке:

$$\zeta = \frac{\Delta P}{\rho v_{\text{н}}^2}. \quad (10)$$

Для сравнения параметров из справочника [3] выбраны вентиляторы ЦАГИ, имеющие постоянный угол наклона лопастей по радиусу колеса или близкие его значения на входе и выходе из колеса. Лопасти наклонены в сторону, противоположную направлению вращения колеса, и выполнены из плоских изогнутых листов. Диаметры колес выбранных вентиляторов изменяются от 0,315 до 1,0 м, частота вращения колеса – от 725 до 2900 об/мин. Количество лопастей z колеблется от 6 до 16. В качестве рабочей среды приняли воздух плотностью

$\rho = 1,2 \text{ кг/м}^3$. Значения коэффициента сжимаемости воздуха принимали равным единице. Краткая характеристика выбранных вентиляторов приведена в таблице.

Первоначально из характеристик вентиляторов, приведенных в [3], находили опытные значения давления и расхода воздуха и по вышеприведенным формулам рассчитывали соответствующие величины, в частности, значения коэффициента депрессии φ . Затем определяли коэффициент сопротивления одного типа вентилятора при различных диаметрах колеса и частотах его вращения. Далее для каждого типа вентилятора рассчитывали коэффициенты сопротивления ξ , их среднее значение и отклонения от него, которое не превышало 10%. Эти отклонения были обусловлены, в основном, погрешностями определения опытных значения напора и расхода, которые находили из графической характеристики вентилятора.

Результаты вычислений полученных значений коэффициентов депрессии φ и сопротивления ξ приведены в таблице.

Значения коэффициента депрессии показывают, что фактическая скорость воздуха при расходах, отмеченных на графической характеристике [3] каждого вентилятора кружком, в 2-3 раза меньше расчетной и только для вентилятора Ц 6-12 она на порядок меньше.

Результаты расчетов показывают, для каждого типа вентилятора коэффициент сопротивления имеет определенное значение, которое обусловлено конструктивными особенностями машины. Рабочие колеса вентиляторов Ц 3-81, Ц 4-57 и Ц 6-12 имеют по 6 лопастей с малыми входными и выходными углами наклона лопастей. Сечение для прохода воздуха у них несколько пережато. Вероятно, вследствие этого указанные вентиляторы имеют высокие значения коэффициента сопротивления. Повышенное значение ξ для вентилятора Ц 6-12, возможно, обусловлено пережатым входным сечением, а также относительно большой длиной 16 лопастей, что обуславливает их повышенное сопротивление движению воздуха в межлопастном пространстве.

Таблица – Краткая характеристика и результаты расчета вентиляторов

Тип вентилятора	β_1 , град	β_2 , град	Кол-во лопастей z	b_2/d_2	L/d_2	B/d_2	φ	ξ
Ц 3-81	18	18	6	0,28	0,7	0,8	0,513	30,74
Ц 4-50	29	34	16	0,15	0,45	0,6	0,448	4,673
Ц 4-57	26,3	25	6	0,23	0,5	0,7	0,365	25,43
Ц 4-61	36,8	40	16	0,13	0,372	0,7	0,472	5,668
Ц 4-62	16	44,67	12	0,15	0,6	0,7	0,403	2,597
Ц 4-66	25	44,67	12	0,2	0,7	0,7	0,346	3,427
Ц 4-70	16	44,67	12	0,25	0,7	0,7	0,351	5,152

Окончание таблицы

Тип вентилятора	β_1 , град	β_2 , град	Кол-во лопастей z	b_2/d_2	L/d_2	B/d_2	φ	ξ
Ц 4-73	10,5	26,6	6	0,32	0,7	0,75	0,343	20,62
Ц 5-29	60	60	12	0,045	0,35	0,35	0,250	1,634
Ц 5-31	45	45	10	0,05	0,2	0,5	0,394	4,172
Ц 5-34	40	50	16	0,068	0,3	0,4	0,325	4,653
Ц 5-36	40	40	16	0,105	0,3	0,5	0,314	8,863
Ц 5-40	40	40	12	0,068	0,5	0,5	0,457	1,545
Ц 6-12	60	60	16	0,03	0,08	0,3	0,104	15,01
Ц 6-18	40	50	12	0,02	0,12	0,03	0,359	3,943
Ц 6-24	40	50	16	0,04	0,25	0,3	0,321	3,399

Таким образом, использование коэффициента сопротивления для расчета давления, создаваемого радиальным вентилятором, вполне допустимо, т. к. расчетные зависимости приводят к величинам, близким к опытным данным.

Литература

1. Павлечко, В.Н. К вопросу о теоретическом давлении радиального нагнетателя / В.Н.Павлечко, С.К.Протасов // ИФЖ. 2014. Том 87, № 6. С. 1448–1454.
2. Павлечко, В.Н. Давление радиального нагнетателя при изменении сопротивления потоку среды / В.Н.Павлечко, С.К.Протасов // Химическая промышленность, 2016, том 89, №. С. .
3. Соломахова, Т.С. Центробежные вентиляторы. Аэродинамические схемы и характеристики: Справочник / Т.С.Соломахова, К.В.Чебышева // – М.: Машиностроение, 1980. С. 60–107.

УДК 620.193.8

Франкевич В.С., Романовский В.И., Козловский В.И

(Белорусский государственный технологический университет)

Силипицкий Р.А.

(Транспортно-экспедиционная компания «Белспецагротранс» (B.S.A.T.)

КОРРОЗИЯ ЕМКОСТНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПЕРЕВОЗКИ ЖИДКИХ СРЕД

Транспортировка жидких материалов на определенные расстояния посредством их помещения в специально созданные для этого автомобильных цистерн занимает значительную часть от общего количества грузоперевозок автотранспортом.

Каждый вид вещества имеет свои особенности для перевозки и хранения. Именно поэтому каждый вид наливного груза требует особые виды транспортных средств с особым образом оборудованными под это условия. В связи с этим стоимость автомобильных цистерн весьма высока и выход их из строя весьма дорогостоящая проблема.

Одной из причин снижения надежности и долговечности автомобильных цистерн – коррозия металла, из которого они изготовлены. Поэтому в случае возникновения коррозии металла необходимо понимать ее конкретные причины возникновения, и немедленно предпринять эффективные шаги для ее предотвращения. В противном случае данная цистерна весьма быстро выйдет из строя.

С проблемой коррозии автомобильных цистерн столкнулась одна из крупнейших транспортно-экспедиционной компаний «Белспецгротранс» (В.С.А.Т.).

Согласно паспорту емкости, представленной для исследования, она изготовлена из стали 316L (согласно Евронорм DIN 1.4404-EN10028-7, по ГОСТ 000X17H13M2, 03X17H14M3). Соответствие ее состава определялось методом рентгено-флюоресцентной спектроскопии. Результаты анализа состава стали, что представленная она соответствует стандарту. При этом содержание легирующих элементов (хром, никель, молибден) находится на нижнем уровне нормированного диапазона.

На рисунке 1 представлены фрагменты емкости, подверженные коррозии. Анализируя их можно сделать заключение, что большинство коррозионных дефектов можно отнести к питтинговой или ножевой коррозии.

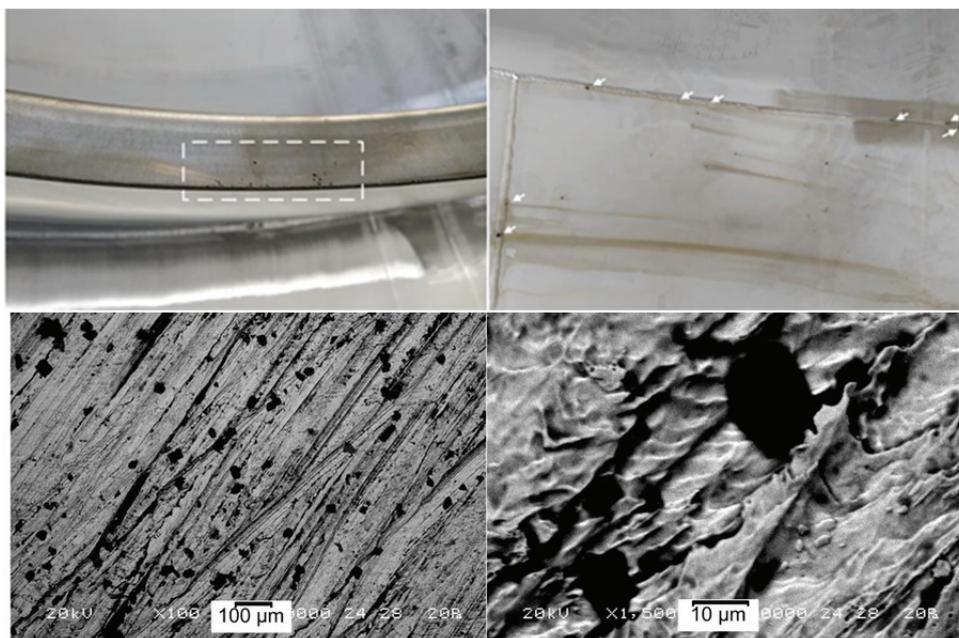


Рисунок 1 – Коррозионные дефекты емкости

В качестве основных причин возникновения данных типов коррозий можно выделить: перевозимое сырье, качество металла, из которого изготовлена цистерна, используемые моющие средства на мойке.

Анализ перечня жидких сред перевозимых внутри цистерны показал, что во всех представленных для анализа растворах сталь 316L устойчива к коррозии.

Результаты электронной микроскопии поверхности изучаемых образцов показал наличие хлора и азота в составе продуктов коррозии. Поэтому для проверки источника коррозии были также проанализированы моющие средства, используемые при мойке (образцы 1–6, таблица 1).

После проведения электрохимических исследований для исследуемых образцов были получены средние токи коррозии (таблица 1).

Из представленных данных следует, что наибольшие токи коррозии наблюдаются для образцов 1 и 3 – раствора M3140 и уксусной кислоты соответственно. Чем большие токи коррозии, тем большей коррозии подвержена сталь в той или иной среде. В образцах 5–7 происходит пассивация поверхности, о чем свидетельствуют низкие токи коррозии.

Таблица 1 – Растворы, переданные для исследований

Образец	Наименование	pH	Среднее значение тока коррозии, 10^7 А/см ²
1	M3140	1,7	5,07±0,54
2	Active From ECO	12,83	3,14±0,29
3	Уксусная кислота	1,61	5,24±0,57
4	Щелочь (8 класс)	11,26	2,87±0,37
5	Растворитель 646	–	0,02±0,00
6	Щелочь 25% URP Soft	8,0	0,362±0,02

Параллельно электрохимическим исследованиям пластинки исследуемой стали были помещены в исследуемые растворы на 6 дней (144 часа). Результаты электронной микроскопии образцов после обработки представлены на рисунке 2.

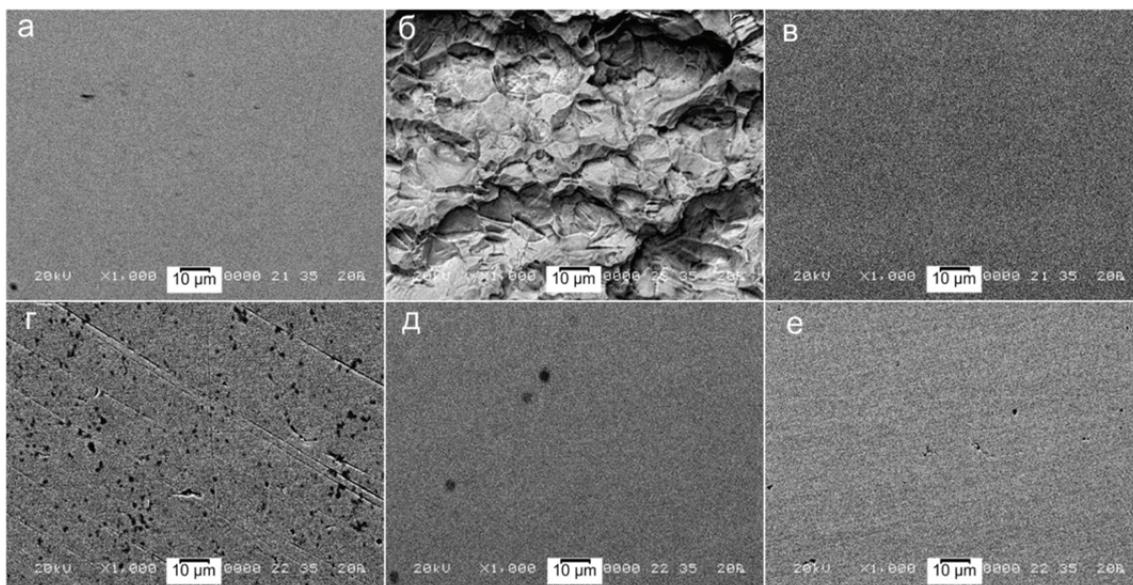
Анализируя представленные на рисунке 2 микрофотографии обработанных поверхностей можно сделать следующие выводы:

– в растворах образцов 2, 4, 6 не наблюдается, каких либо изменений, т.е. сталь пассивируется в них;

– на поверхности стали, находившейся в среде образца 1 (M3140) обнаружена сильная коррозия (в процессе нахождения стали в раство-

ре наблюдалось активное окисление с выделением газообразных продуктов);

– на поверхности стали, находившейся в уксусной кислоте появилось значительное количество точечных очагов коррозии.



а – исходная сталь, б – М3140, в – Active From ECO, г – уксусная кислота, д – щелочь (8 класс), е – щелочь 25% URP Soft

Рисунок 2 – Поверхность исследуемых сталей после 144 часов нахождения в исследуемых растворах

Нами, было сделано предположение о наличии в растворе М3140 хлоридов. Для подтверждения этого была проведена качественная реакция на хлорид-ион с использованием нитрата серебра, которая дала положительный результат.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что поскольку жидкость М3140 используется для промывки, т.е. короткое время воздействия и в разбавленном виде, то после обработки возможно локальное разрушение защитного слоя на поверхности стали с запуском механизма питтинговой коррозии [1]. В образовавшихся порах хлорсодержащие растворы могут не вымываться другими средами и продолжать реагировать. Так, например, в статье [2, 3] отмечается синергетический эффект хлоридов и уксусной кислоты на образование питтинговой коррозии. При увеличении размеров пор и вымывании из них хлоридов коррозия может продолжаться за счет растворения железа в других кислых рН.

Что касается коррозии по сварным швам и отрезным линиям, то ее значительное проявление в этих местах может быть связано с оста-

точными дефектами в кристаллической структуре после обработки, а контакт с хлорсодержащими средами активизирует коррозию в этих местах.

В Республике Беларусь цистерны для перевозки агрессивных сред покупаются уже бывшими в эксплуатации, а использование доступных растворителей, не предназначенных для промывки нержавеющей стали еще более значительно сокращают срок их службы.

Литература

1. Зайцев А.Н, Суздальцева Е.Н. К вопросу о коррозии труб горячего водоснабжения из нержавеющей стали. – Системные технологии. – 2017. – № 23. – С. 4–14.

2. Yin Z. F. et al. Pitting corrosion behaviour of 316L stainless steel in chloride solution with acetic acid and CO₂ // Corrosion Engineering, Science and Technology. – 2011. – Т. 46. – №. 1. – С. 56–63.

3. Turnbull A. et al. Corrosion and electrochemical behaviour of 316L stainless steel in acetic acid solutions // Corrosion science. – 2003. – Т. 45. – №. 5. – P. 1051–1072.

УДК 004.942

Колесников В.Л., Урбанович П.П.

(Белорусский государственный технологический университет)

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА УТИЛИЗАЦИИ ВОЛОКНИСТЫХ ОТХОДОВ

Актуальные тенденции развития химико-технологического комплекса аккумулируют в себе по-существу триединую проблему: создаваемые технологии должны быть ресурсосберегающими, экономически эффективными и экологически безопасными. Важнейшим условием решения каждой из трех указанных задач является разработка адекватных математических и имитационных моделей соответствующих производств [1,2], которые можно было бы использовать и в учебном процессе.

Далее будет проанализирован один из практических примеров разработки модели. В качестве объекта моделирования и оптимизации процессов и систем для использования в учебном процессе разработана системная математическая модель утилизации волокнистых отхо-

дов [3, 4], воспроизводящая все основные условия функционирования производственного комплекса в режиме реального времени. Эта модель объединяет режимные факторы с заказанным качеством получаемой продукции, экономикой и экологией [5, 6]. Разработанный нами программный продукт (VirtualComplex) позволяет автоматически рассчитывать текущие расходы материальных и энергетических затрат, количественно определять выбросы в атмосферу и сбросы в проточный водоем. Программа служит основным источником информации, позволяющим по заданию педагога моделировать различные проблемные ситуации, создавать обширные, многоплановые, многофакторные базы данных, представляющие собой плохо структурированные системы, отражающие климатические, коммерческие, юридические и рыночные условия для их последующего интеллектуального анализа. Программа показала свою высокую эффективность при использовании в учебном процессе.

Некоторые примеры интеллектуального анализа, плохо структурированных систем, полученные по описанной методике, приведены на рис. 1–3.

На рис. 1 и рис. 2 приведены условия и результаты использования нейронных сетей для минимизации загрязнения проточного водоема сбросами бутадиен-стирольного полимера, применяющегося в качестве упрочняющей добавки листового волокнистого материала. Рис. 1 отражает структуру полносвязной нейронной сети прямого распространения для исследования условий и результатов функционирования производственного комплекса. Удельный расход полимера требует постоянного контроля и коррекции, так как может приводить к загрязнению водоема, принимающего стоки, превышающие ПДК.

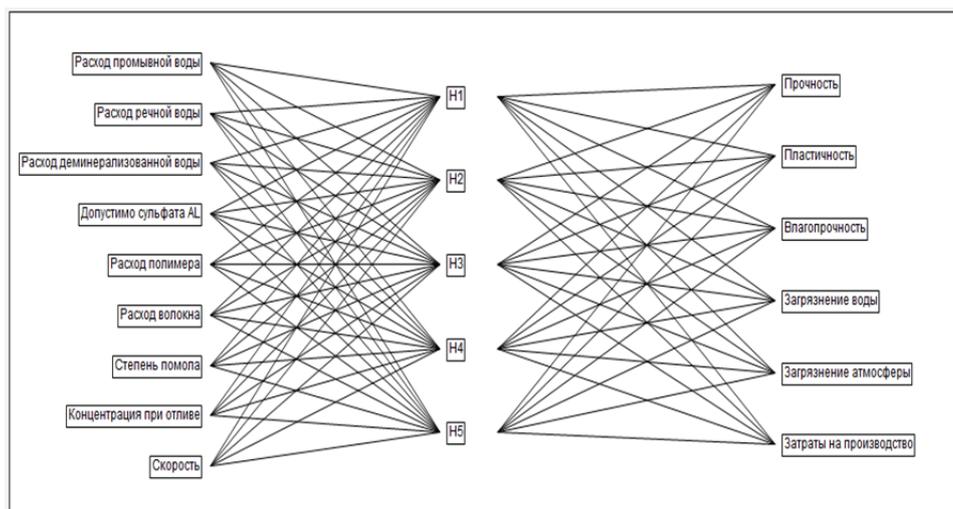


Рисунок 1 – Структура нейронной сети для графического решения описанной оптимизационной задачи

На рис. 2 показана оригинальная схема дальнейшего использования нейронной сети в соответствии со структурой на рис. 1. Это использование предполагает графическую оптимизацию условий, при которых определяются значения управляющих параметров, обеспечивающих заданные требования к качеству продукции при минимальном загрязнении проточного водоема.

Условия минимального загрязнения водоема

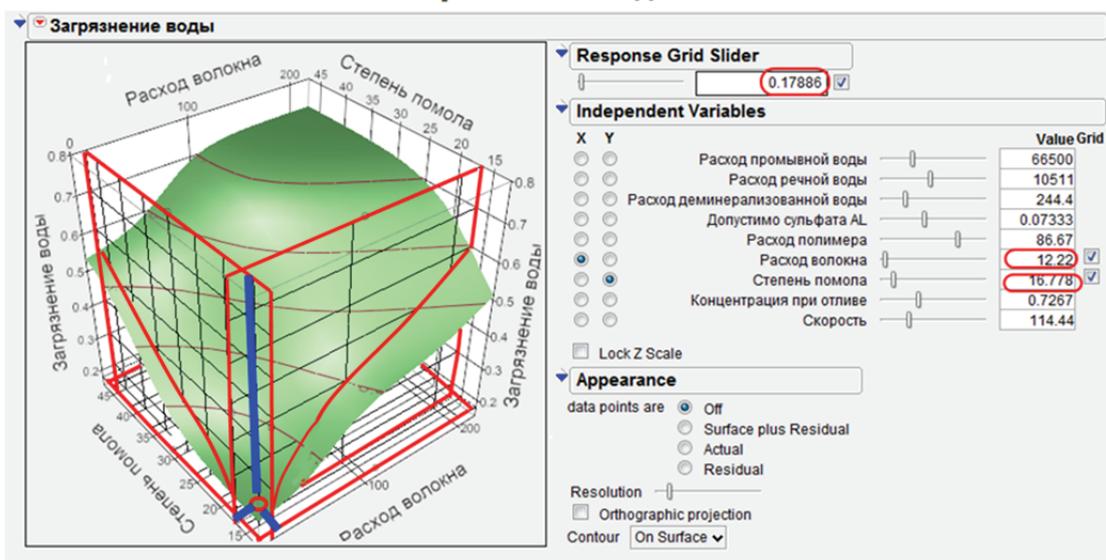


Рисунок 2 – Результат графического определения условий минимального загрязнения водоема

Указанный анализ на основе нейросетевой технологии выполнялся с помощью программного средства JMP SAS v.8. Для исследования плохо структурированных систем, о которых говорилось выше, также использовалась надстройка интеллектуального анализа системы MS SQL Server, позволяющая «управлять работой предприятия» с помощью деревьев решений. Анализуются данные, накопленные за длительное время работы приложения VirtulComplex. Большие объемы информации поступают от эмуляторов регистрирующих и регулирующих приборов, отчетных данных о работе комплекса в режиме оперативной оптимизации в различных климатических условиях, ценовой ситуации на рынке, при текущих значениях регламентированных параметров по возмещению ущерба, нанесенного окружающей среде.

Разработана оригинальная методика определения рациональной адаптации к окружению за счет использования метода деревьев решений (пример диалогового окна показан на рис. 3). Путем отсекаемых ветвей с понижающимися значениями изучаемого свойства определяется последовательность обегания узлов дерева до терминальной вершины (листа),

которая представляет собой рациональный технологический режим для адаптации работы промышленного предприятия к текущим погодным и рыночным условиям, обеспечивающий заданное минимальное загрязнение окружающей среды.

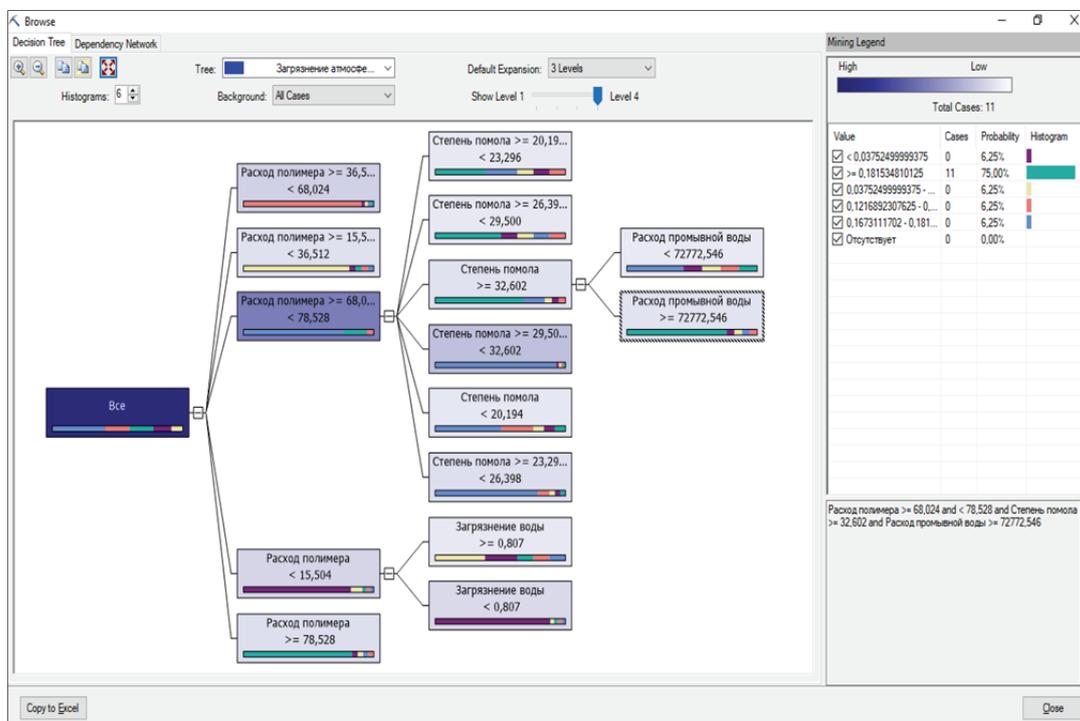


Рисунок 3 – Дерево решений для определения рационального технологического режима функционирования производственного комплекса в условиях весеннего паводка

Кроме описанных методов для интеллектуального анализа плохо структурированных систем в учебном процессе БГТУ применяются также методы кластерного и факторного анализа, которые позволяют более полно оценить функционирование объектов промышленной экологии.

Литература

1. Колесников, В.Л. Математические основы компьютерного моделирования химико-технологических систем/ В.Л. Колесников. – Минск: БГТУ, 2003. – 312 с.
2. Колесников, В.Л. Компьютерное моделирование и оптимизация химико-технологических систем/ В.Л. Колесников, И.М. Жарский, П.П. Урбанович. – Минск: БГТУ, 2004. – 532 с.
3. Kolesnikov, V. The concept of dynamic modeling and optimization of fibrous waste disposal processes / Vitaly Kolesnikov, Pavel Urbanovich, Andrei Brakovich // 9th International Conference “New Electrical and

Electronic Technologies and their Industrial Implementation” – NEET’2015, Zakopane, Poland, June 23–26, 2015. – P. 48.

4. Kolesnikov, V. Modeling and software implementation of fibrous waste disposal processes / V. Kolesnikov, P. Urbanovich, A. Brakovich // Przegląd Elektrotechniczny. – 2016. – № 8. – P. 33–35

5. Brakovich, A. I. A comprehensive assessment of product quality in the relation to anthropogenic impacts on the environment / A.I. Brakovich, V.L. Kolesnikov, P.P. Urbanovich // 7th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation” – NEET’2011, Zakopane, Poland, June 28 – July 1, 2011. – P. 148.

6. Бракович, А. И. Компьютерное обучающее интерактивное программное средство «Комплексная оценка качества выпускаемой предприятием продукции во взаимосвязи с его антропогенным воздействием на окружающую среду» / А. И. Бракович, В. Л. Колесников, П. П. Урбанович // Сахаровские чтения 2012 года: тезисы 12-й междунар. науч. конф., 17–18 мая 2012 г. – Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова. – 2012. – С. 277–278.

Содержание

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ	I
Приветственное слово Председателя Совета Республики Национального собрания Республики Беларусь <i>М.В. Мясниковича</i>	I
Приветственное слово Заместителя Премьер-министра Республики Беларусь <i>И.В. Ляшенко</i>	II
Приветственное слово Председателя Белорусского государственного концерна по нефти и химии <i>А.А. Рыбакова</i>	III
Приветственное слово Министерства образования Республики Беларусь <i>И.В. Карпенко</i>	IV
<i>Войтов И.В.</i> Научно-технологическое обеспечение развития нефтехимического комплекса Республики Беларусь	V
<i>Гайле А.А., Клементьев В.Н., Верещагин А.В.</i> Экстракционные методы получения судовых топлив и ароматических масел-мягчителей, удовлетворяющих экологическим требованиям	IX
<i>Жагфаров Ф.Г., Голубева И.А.</i> Мировые тенденции в газопереработке	XII
<i>Костюкевич В.В.</i> Производство спецволокон и нитей с функциональными свойствами в ОАО «СветлогорскХимволокно»	XIII
<i>Сиротин А.В.</i> Реализация проекта по строительству нового агрегата по производству азотной кислоты мощностью 1200 тонн в сутки в ОАО «Гродно Азот»	XIX
<i>Торосян Г.А.</i> Получение углеводов из углеродных и углеводородных отходов	XXIX
Секция I. ПЕРСПЕКТИВЫ, СТРАТЕГИЯ РАЗВИТИЯ И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ. ИНВЕСТИЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ	1
<i>Al-Razoqi A.A., Grushova E.I., Ashraf S.Shareef, Usheva O.V.</i> Intensification of petroleum oils production technological processes	1
<i>Гайле А.А.</i> Направления повышения эффективности выделения бензола и его гомологов из катализаторов риформинга и пиро-конденсатов	5
<i>Грушова Е.И., Станько М.В., Горошко М.А., Близнецов Г.Д.</i> Рациональная модификация окисляемого нефтяного гудрона	8

<i>Карпенко О.В., Грушова Е.И.</i> Создание условий для расширения линейки углеводородного сырья получения парафина нефтяного твердого методом статической кристаллизации	12
<i>Михайлов М.С.</i> Особенности извлечения углеводородов C ₁₇ – C ₃₅ методом статической кристаллизации.....	14
<i>Мозырев А.Г., Глазунов А.М.</i> Малотоннажное производство высокооктановых спортивных бензинов по директиве FIA (102)	17
<i>Пивоварова Н.А., Власова Г.В., Сальникова Т.В., Акишина Е.С.</i> Улучшение показателей процессов нефтепереработки с предварительной волновой подготовкой углеводородного сырья	20
<i>Солодов В.С., Черкасова Т.Г., Субботин С.П.</i> Анализ возможности применения брикетов из коксовой мелочи в ваграночном производстве ПАО «КОКС».....	24
<i>Цыганов А.Р., Панасюгин А.С., Павловский Н.Д., Машерова Н.П.</i> Нейтрализация паров кетонов и этилцеллозолява адсорбционно-каталитическим методом.....	28
<i>Юсевич А.И., Трусов К.И., Осипенок Е.М., Куземкин Д.В.</i> Оптимизация условий получения нефтеполимерной смолы из тяжелой смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан».....	32
<i>Юсевич А.И., Куземкин Д.В.</i> На пути к циркулярной экономике: химический рециклинг полимерных композиционных материалов.....	36
<i>Никоненко Н.А., Сутурин А.К.</i> Проблемы подготовки научных кадров высшей квалификации для нефтехимического комплекса Беларуси.....	40
<i>Кадиев Х.М.</i> О процессах глубокой переработки нефти в работах С. Н. Хаджиева	44
Секция II. ПРОБЛЕМЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ, РАЗВИТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ	48
<i>Аксёнов Д.А., Асадчев А.С.</i> Особенности перевода скважин на истощённых нефтяных месторождениях в подземные хранилища газа.....	48
<i>Антусёва А.В., Господарёв Д.А., Ткачёв Д.В., Лымарь И.В.</i> Составы для повышения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений Республики Беларусь	51
<i>Гавриленко А.И., Ткачёв Д.В., Лымарь И.В.</i> Совершенствование технологии направленного кислотного воздействия на неоднородные	

карбонатные пласты месторождений РУП «Производственное объединение «Белоруснефть»	53
<i>Ивановский В.В., Мамчик С.О.</i> Развитие нефтедобычи малыми компаниями в Республике Беларусь	55
<i>Исламов Ш.Р., Бондаренко А.В., Мардашов Д.В.</i> Лабораторные исследования составов для глушения скважин в осложнённых условиях	59
<i>Ракутько А.Г., Краснокутская Н.Н.</i> Предотвращение образования асфальто-смоло-парафиновых отложений при добыче нефти в РУП «Производственное объединение «Белоруснефть»	61
<i>Стоцкая О.А., Ракутько А.Г.</i> Борьба с солеотложениями при добыче нефти в РУП «Производственное объединение «Белоруснефть»	65
Секция III. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ	70
<i>Авдейчик С.В., Струк В.А., Сорокин В.Г., Антонов А.С., Лиопо В.А.</i> Феномен наносостояния в материаловедении полимерных функциональных композитов	70
<i>Антонов А.С.</i> Композиционные материалы на основе смесей термопластов для конструкций технологического оборудования повышенного ресурса	74
<i>Баннов А.Г., Попов М.В., Курмашов П.Б., Вишневский К.В.</i> Электрофизические свойства композиций на базе каучука с добавками углеродных материалов различной природы	78
<i>Береснева А.В., Антонов А.С., Вишневский К.В.</i> Нанокпозиционные полимерные материалы с повышенной стойкостью к термоокислительным и деструкционным процессам	81
<i>Ващенко Ю.Н., Пличко Ю.Ф., Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р.</i> Особенности технологии обработки резиновой крошки модификаторами на основе сырья растительного происхождения	85
<i>Ващенко Ю.Н., Привалова В.О., Залюбовская М.О., Долинская Р.М.</i> Изучение аминопроизводных эфиров жирных кислот в составе активирующих систем при серной вулканизации эластомеров	87
<i>Воронцов А.С.</i> Многофакторность влияния энергетических параметров технологии нанокпозиционных покрытий	88
<i>Воронцов А.С., Липницкий О.А., Антонов А.С.</i> Реконструкция установки дистилляции капролактама для роторных испарителей	92

<i>Дьякова Г.Н., Кордикова Е.И.</i> Механические свойства композиционного материала на основе вторичного полипропилена и кожевенных отходов wet-blue	97
<i>Карпович О.И., Наркевич А.Л., Васеха А.П.</i> Формуемость конструктивных элементов изделий из материалов на основе полимерсодержащих отходов	100
<i>Колодкин Д.Ю., Боброва В.В., Спиглазов А.В., Кордикова Е.И.</i> Оптимизация технологических параметров FDM-печати для улучшения прочностных характеристик изделий из АБС-пластика..	
<i>Крутько Э.Т., Глоба А.И.</i> Меламиноалкидное покрытие с повышенной твердостью и коррозионной стойкостью	105
<i>Люштык А.Ю., Каюшников С.Н.</i> Повышение конфекционных свойств бреккерных резиновых смесей ЦМК шин.....	109
<i>Можейко Ю.М., Прокопчук Н.Р., Любимов А.Г., Крауклис А.В.</i> Модификация полиэтилентерефталата углеродными нанотрубками на стадии синтеза полимера.....	111
<i>Панфилова О.А., Охотина Н.А., Долинская Р.М., Сиразетдинов А.В.</i> Свойства термопластичных вулканизатов на основе тройной смеси полимеров	113
<i>Перфильева С.А., Шашок Ж.С., Усс Е.П.</i> Динамические свойства резин с нефтеполимерными смолами.....	115
<i>Попов М.В., Баннов А.Г., Брестер А.Е., Вишневский К.В.</i> Исследование процесса получения водорода каталитическим разложением метана на Ni-содержащем стекловолокнистом катализаторе	118
<i>Прокопчук Н.Р., Долинская Р.М., Полоз А.Ю., Эбич Ю.Р.</i> Модификация эпоксидных композиций олигомерными каучуками: возможности регулирования начальных стадий процесса.....	122
<i>Солодов В.С., Ветошкина И.С., Черкасова Т.Г., Субботин С.П., Васильева Е.В., Неведров А.В.</i> Изучение возможности получения сырья для производства углеродных материалов методом термического растворения углей	125
<i>Сорокин В.Г., Авдейчик С.В., Струк В.А.</i> Методологические принципы создания высокопрочных износостойких фторкомполитов.....	127
<i>Ценев А.Н., Носов В.В.</i> Формирование устойчивого адгезионного слоя за счет химического взаимодействия изоляционного покрытия с металлом стенки магистрального газопровода для предотвращения коррозионных повреждений	129
<i>Ценев А.Н., Носов В.В.</i> Формирование устойчивого адгезионного слоя за счет химического взаимодействия изоляционного покрытия с металлом стенки магистрального газопровода для предотвращения коррозионных повреждений	133

Чемисенко О.В. Разработка нанокompозитов с различными наполнителями на основе продуктов нефтепереработки.....	136
Шрубок А.О., Хапти Вако Б.Д., Степанович Ю.А. Полимерно-битумные материалы повышенной стабильности	140
Krmela J., Krmelová V., Kasperovich A. Computational modeling of rubber composite	142
Барашко О.Г., Касперович А.В. Агрегирование информационных потоков в ERP-системах	144
Валько Н.Г., Раюнчюс С.Ю., Глоба А.И., Касперович А.В. Влияние УФ-излучения на твердость лаковых покрытий	146
Каршиев М., Баракаев Н., Шернаев А., Рахимов М. Чутбоев Ш. Определение оптимальных режимов спекания фильтрующих элементов, полученных методом многократного осаждения мелких частиц в пористую заготовку из порошка бронзы.....	149
Касперович А.В., Кротова О.А. Модификация эластомерных композиций.....	154
Лавыш Д., Валько Н., Коренной Р. Прогнозирование зависимости коррозионной стойкости ZnNi/SiO ₂ от режимов электроосаждения методом полного факторного эксперимента	156
Секция IV. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ.....	
Батурин В.В., Ващенко Ю.Н., Семенов Г.Д., Долинская Р.М. Рециклинг отходов резин на основе фторэластомеров	160
Болотов В.А. Перспективы использования сорбента на основе марганцевой руды для очистки газовых отходов металлургического производства.....	166
Медяк Г.В., Соловьев С.А., Шункевич А.А, Поликарпов А.П. Опыт практического использования установки очистки воды с волокнистыми органопоглотителями.....	169
Мытько Д.Ю., Мисюля Д.И., Гребенчук П.С. Проходимость газа в циклоне с рециркуляционным контуром	172
Тимофеев А.А., Радюк А.Н., Шаповалов В.М., Буркин А.Н., Зотов С.В. Отходы полиуретанов: проблемы и перспективы рециклинга	176
Хуснутдинов С.И., Шенк Й., Хуснутдинов С.И., Бажин В.Ю., Дубовиков О.А., Сафиулина А.Г., Заббаров Р.Р., Гаффаров А.И., Алексеева А.А., Хуснутдинов И.Ш. Переработка высокоустойчивых эмульсий методом термомеханического обезвоживания	178

<i>Черкасова Т.Г., Черкасова Е.В., Тихомирова А.В.</i> Извлечение редких, рассеянных и редкоземельных элементов из зол и шлаков кузнецких углей	178
<i>Урбанович П.П., Колесников В.Л.</i> Экологические проблемы и инновационные технологии в образовании	181
 Секция V. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕПЛООБМЕННОЙ АППАРАТУРЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. ЦИФРОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ.....	
<i>Вайцехович П.Е., Левданский Э.И., Волк А.М.</i> Центробежные сепараторы для массообменных аппаратов	185
<i>Васильева Е.В., Черкасова Т.Г., Неведров А.В., Патин А.В., Субботин С.П.</i> Нейросетевое математическое моделирование при прогнозировании выхода химических продуктов коксования из углей Кузнецкого бассейна	189
<i>Мацюсь М.Ю., Кешин А.В., Жилинский В.В.</i> Коррозионное поведение некоторых покрытий на основе слоистых двойных гидроксидов на поверхности алюминиевого сплава АД 31.....	193
<i>Павлечко В.Н., Высоцкий И.А.</i> Сравнение опытных и расчетных давлений некоторых вентиляторов ЦАГИ.....	196
<i>Францкевич В.С., Романовский В.И., Козловский В.И., Силицкий Р.А.</i> Коррозия емкостного оборудования для перевозки жидких сред.....	200
<i>Колесников В.Л., Урбанович П.П.</i> Компьютерная модель технологического процесса утилизации волокнистых отходов.....	204

Научное издание

НЕФТЕХИМИЯ – 2019

Материалы
II Международного научно-технического
и инвестиционного форума
по химическим технологиям
и нефтегазопереработке

В авторской редакции
Ответственный за выпуск *С. О. Мамчик*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко, А. А. Селиванова*
Дизайн обложки *П. П. Падалец*

Подписано в печать 10.10.2019. Формат 60×84^{1/16}.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 14,36. Уч.-изд. л. 14,52.
Тираж 130 экз. Заказ 394.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.