



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ГКНТ
ПО НАУКЕ И ТЕХНОЛОГИЯМ



ОАО ГИАП

НЕФТЕХИМИЯ – 2020

МАТЕРИАЛЫ

**III Международного научно-технического
форума по химическим технологиям
и нефтегазопереработке**

**2–3 декабря 2020 г.
Минск, Республика Беларусь**



PETROCHEMISTRY – 2020

PROCEEDINGS

**III International Scientific and Technical
Forum on Chemical Technologies
and Oil and Gas Processing**

**December 2–3, 2020
Minsk, the Republic of Belarus**



Министерство образования
Республики Беларусь



Белорусский государственный
технологический университет



Белорусский государственный концерн
по нефти и химии

ГКНТ

Государственный комитет
по науке и технологиям



Национальная академия наук Беларуси

НЕФТЕХИМИЯ – 2020

МАТЕРИАЛЫ

**III Международного научно-технического
форума по химическим технологиям
и нефтегазопереработке**

**2–3 декабря 2020 г.
Минск, Республика Беларусь**

PETROCHEMISTRY – 2020

PROCEEDINGS

**III International Scientific and Technical
Forum on Chemical Technologies
and Oil and Gas Processing**

**December 2–3, 2020
Minsk, the Republic of Belarus**

УДК 665.7
ББК 65.305.14
Н58

НЕФТЕХИМИЯ – 2020 : материалы III Междунар. науч.-техн. форума по хим. технологиям и нефтегазоперераб., Минск, 2–3 декабря 2020 г. – Минск : БГТУ, 2020. – 257 с. – ISBN 978-985-530-863-9.

Сборник составлен по материалам докладов III Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке «НЕФТЕХИМИЯ – 2020».

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.

ISBN 978-985-530-863-9

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2020

Приветственное слово



**Уважаемые участники, гости
и организаторы
III Международного научно-
технического форума
по химическим технологиям
и по нефтегазопереработке
«НЕФТЕХИМИЯ-2020»!**

Сегодня химическая и нефтехимическая промышленность играет ключевую роль в развитии экономики нашей страны. Последние геополитические события, а также тренды в мировой экономике и энергетике заставляют нас обратить особое внимание на тенденции и перспективы развития белорусской нефтегазохимической индустрии, адекватно оценить те вызовы, которые стоят перед ней, и пути их преодоления.

Химические и нефтегазоперерабатывающие производства – это не только основа промышленности Беларуси сегодня, но и один из ключевых ресурсов для обеспечения экономического роста республики в дальнейшем. Международный научно-технический форум по химическим технологиям и по нефтегазопереработке «НЕФТЕХИМИЯ-2020» проводится не впервые, и я рад приветствовать его участников в стенах университета.

Рассматриваемая в рамках мероприятий Форума проблематика является чрезвычайно актуальной как для мирового сообщества, так и для Республики, а сам форум – это мероприятие, в рамках которого создаются условия для выработки новых предложений по развитию отечественных нефтехимических предприятий в русле мировых тенденций.

Считаю, что форум «НЕФТЕХИМИЯ-2020» также 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!

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



Прежде всего, позвольте еще раз от себя лично и от имени Белорусского государственного технологического университета поприветствовать всех вас поприветствовать на III Международном научно-техническом форуме по химическим технологиям и по нефтегазопереработке «НЕФТЕХИМИЯ – 2020» и поблагодарить за участие.

БГТУ В ОБЛАСТИ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ И ПРОИЗВОДСТВ

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» (далее – 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.

Среди более 75 000 выпускников университета есть 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.

В 2019 году сотрудниками университета выполнялось 584 научно-исследовательские работы (НИР): 373 по хоздоговорам, 150 НИР финансировались республиканским бюджетом, в том числе по государственным научно-техническим программам – 13 НИР; выполнялись

исследования по 9 грантам аспирантов, магистрантов, студентов; по Фонду фундаментальных исследований – 9 НИР, по государственным программам научных исследований (ГПНИ) НАН Беларуси – 111 НИР, 61 НИР выполнялись профессорско-преподавательским составом, аспирантами и студентами за счет второй половины рабочего дня. Завершены исследования по 295 НИР, в том числе по 285 хоздоговорным.

Общий объем финансирования НИР по договорам составил 4 068,7 тыс. руб., в том числе за счет средств Минобразования – 1174,84 тыс. руб., по хозяйственным договорам - 1 982,97 тыс. руб. Фактическое поступление средств в 2019 г. составило 4 126,78 тыс. руб., в том числе 2 117,60 тыс. руб. – по хоздоговорам.

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.

В 2019 году в качестве головной организации-исполнителя продолжено выполнение подпрограммы «Полимерные материалы и технологии» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», тематика которой выполняется в сотрудничестве с профильными предприятиями.

Развитие производственных отраслей республики невозможно без серьезного научно-технического сопровождения. Химическая и нефтехимическая отрасли являются одними из наиболее наукоемких, и их эффективная работа не может быть организована без привлечения ведущих профильных технических вузов и институтов Национальной академии наук Беларуси, отраслевых институтов и профильных научных центров.

Одним из шагов повышения эффективности научных исследований и качества подготовки инженерных кадров, а также рационального использования дорогостоящего и уникального оборудования в БГТУ стало создание и развитие отраслевых лабораторий. В университете для их слаженного функционирования и обеспечения

научно-технического сопровождения развития предприятий был создан Республиканский научно-практический центр нефтехимических технологий и производств (РНПЦ).

В настоящий момент имеется опыт успешного научно-технического взаимодействия БГТУ с предприятиями отрасли в том числе через отраслевые лаборатории, работа которых организована, в частности, на ОАО «Полоцкстекловолокно» и ОАО «Белишина».

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:

- НИР «Влияние борсодержащих компонентов на технологический процесс получения и свойства непрерывного волокна»;
- НИР «Применение колеманита в производстве непрерывного стекловолокна».
- НИР «Проведение химического анализа сырья и материалов в производстве стекловолокна».
- НИР «Оптимизация состава стекла типа Е для производства ровингов со сниженным содержанием оксида бора».

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 «Белишина».

В настоящее время в ОЛШП выполняются проекты:

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

– НИР «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»;

– НИР «Определение основных физико-химических характеристик ингредиентов резиновых смесей с целью установления влияния их качественных характеристик на свойства эластомерных композиций».

Совместные работы с предприятиями концерна «Белнефтехим» позволяют наладить планомерную работу по углублению интеграции между университетом и предприятиями отрасли с целью создания новых импортозамещающих производств и видов продукции.

Кроме выполняющихся в рамках отраслевых лабораторий научно-исследовательских работ совместно с предприятиями концерна «Белнефтехим» ученые университета принимали участие в выполнении целого ряда важных научно-технических проектов для ОАО «Гомельский химический завод», ОАО «Крион» и другие. Также специалисты РНПЦ принимали участие в других мероприятиях, направленных на научное сопровождение деятельности отрасли:

– организация II-го Международного научно-технического и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке «Нефтехимия-2019»;

– проведение семинара по современным технологиям в нефтепереработке совместно с концерном «Белнефтехим», ОАО «Нафтан», ОАО «Мозырьский НПЗ» и компанией “KBR”;

– участие в рабочей группе по приемке работ, выполняемой компанией ООО «Эрнст энд Янг – оценка и консалтинговые услуги»;

– разработке и актуализации стратегии развития нефтехимического комплекса РБ до 2030 г.;

– проработке вопросов по перепрофилированию мощностей по производству МЭЖК в ОАО «Могилевхимволокно»;

Уверен, что в ближайшие годы отраслевые лаборатории и Республиканский научно-практический центр нефтехимических технологий и производств внесут 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»

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

УДК 678.4.049

Гайле А.А., Клементьев В.Н., Воробьёва А.Р.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ
ПЛАСТИФИКАТОРОВ ДЛЯ ШИННОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКОЙ ТЯ-
ЖЁЛОГО АРОМАТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ
ОТ КАНЦЕРОГЕННЫХ ПОЛИЦИКЛОАРЕНОВ

Необходимость очистки ароматических масел-мягчителей, применяющихся в шинной промышленности, обусловлена тем, что при движении автомобилей истертые в мелкую пыль продукты износа шин попадают в окружающую среду и в лёгкие людей. При повышенном содержании канцерогенных полициклоаренов в маслах-мягчителях повышается риск заболеваемости раком лёгких. В соответствии с экологическими требованиями Евросоюза, вступившими в силу с 2010 г., введены жесткие ограничения по допустимому содержанию канцерогенных углеводородов в пластификаторах для шинной промышленности (таблица 1).

Таблица 1 – Современные экологические требования к пластификаторам каучука и резины

Наименование показателя	Метод определения	Значение
Содержание экстракта ПАУ, % мас., не более	IP 346	3.0
Содержание бензо(а)пирена, мг/кг (ppm), не более	EN 16143/2013	1
Содержание суммы 8 канцерогенных ПАУ: бензо(а)пирен, бензо(а)антрацен, хризен, бензо(б)флуорантен, бензо(д)флуорантен, бензо(к)флуорантен, бензо(е)пирен, дибензо(а,г)антрацен, мг/кг (ppm), не более	EN 16143/2013	10

На заводе холдинга «Оргхим» в Нижегородской области для экстракционной очистки тяжёлого ароматического сырья от канцерогенных углеводов используется диметилсульфоксид (ДМСО). Недостатки этого экстрагента – низкая термическая стабильность (температура начала разложения 140°C), осложняющая его регенерацию ректификацией, невысокая растворяющая способность и, как следствие, повышенное массовое отношение к сырью (2–4:1). В качестве селективных растворителей для этой цели предложены также пропиленкарбонат, N-метилпирролидон (N-МП) с 2 % мас. воды, растворы ацетанилида в диметилформамиде или диметилсульфоксиде, фурфурол, фенол [1,2]. Однако пропиленкарбонат еще менее стабилен, чем диметилсульфоксид, ацетанилид имеет очень высокие температуры плавления и кипения (114.3 и 304°C соответственно), что осложнит его применение и регенерацию; фурфурол имеет низкую термоокислительную стабильность, фенол проявляет низкую селективность по отношению к полициклоаренам и высокотоксичен. Более эффективен N-метилпирролидон, однако добавление к нему всего 2% мас. воды недостаточно для обеспечения высокого выхода очищенного масла-мягчителя. Повышение же содержания воды в N-метилпирролидоне приводит к образованию янтарной кислоты, вызывающей коррозию оборудования.

Нами в качестве экстрагента для получения экологически чистых пластификаторов предложено использовать смеси N-метилпирролидона с 10–20 % мас. этиленгликоля (ЭГ) или 1,2-пропиленгликоля [3].

В таблице 2 приведены результаты экстракционной очистки смеси тяжелого вакуумного газойля (ТВГ) и экстракта деасфальтата, взятых в массовом отношении 1:1, противоточной четырехступенчатой экстракцией диметилсульфоксидом и предложенным смешанным экстрагентом при 45 °С. Для снижения вязкости системы и увеличения выхода рафината во всех опытах использовали прямогонную бензиновую фракцию 64–150 °С при массовом соотношении к сырью 0.4:1.

Как следует из представленных результатов, использование предложенного смешанного экстрагента N-метилпирролидон–этиленгликоль состава 90/10 % мас. позволяет добиваться более высокой степени извлечения канцерогенных полиароматических углеводов (ПАУ) при меньшем соотношении к сырью по сравнению с диметилсульфоксидом – 0.7:1 и 1:1 (мас.) соответственно. О более эффективном удалении ПАУ при экстракции смесью N-метилпирролидон–этиленгликоль свидетельствуют и меньшие показатели преломления, плотности полученных рафинатов.

Аналогичные результаты, свидетельствующие о большей эффективности предложенного смешанного экстрагента N-метилпирролидон–этиленгликоль при меньшем соотношении по сравнению с диметилсульфоксидом, получены при экстракционной очистке сырья, используемого на заводе холдинга «Оргхим» – смеси нефтяного вакуумного газойля и остаточного экстракта (таблица 3).

Компоненты смешанного экстрагента имеют более высокую термическую стабильность (для основного растворителя – N-метилпирролидона начало разложения составляет 320 °С), что позволяет упростить их регенерацию ректификацией вместо каскада вакуумных испарителей при регенерации диметилсульфоксида.

Таблица 2 – Характеристика рафинатов, полученных четырехступенчатой противоточной экстракцией смеси ТВГ и экстракта деасфальтизата диметилсульфоксидом и смесью N-МП-этиленгликоль в присутствии бензиновой фракции

Наименование показателей	Сырьё	ДМСО (1:1)	N-МП+ЭГ (90/10 % мас.)		
			0.5:1	0.7:1	1:1
Выход рафината, % мас.	100	88.0	91.8	85.7	75.6
Показатель преломления, n_D^{50}	1.5350	1.5305	1.5290	1.5265	1.5175
Плотность при 60 °С, кг/м ³	922.6	919.7	914.1	909.5	903.4
Кинематическая вязкость, мм ² /с:					
при 50 °С	163.2	161	144	140	138
при 80 °С	30.3	31.6	29.4	32.4	27.1
Содержание серы, % мас.	4.193	4.06	3.83	3.51	3.00
Содержание экстракта ПЦА, % мас.	7.5	4.1	4.4	4.0	1.5
Степень извлечения ПЦА, % мас.	–	51.9	46.2	54.3	84.9
Сумма 8 канцерогенных углеводов, мг/кг	37.9	3.6	7.0	1.84	0.7
в том числе:					
Бензо(а)пирен	3.0	0.2	0.5	0.16	<0.1
Бензо(е)пирен	14.8	1.2	2.7	0.56	0.2
Бензо(а)антрацен	2.8	0.2	0.6	0.19	<0.1
Хризен	8.7	0.7	1.6	0.28	0.2
Бензо(б)флуорантен+Бензо(ј) флуорантен	5.5	0.4	0.8	0.31	0.1
Бензо(к) флуорантен	0.7	0.1	0.1	<0.1	<0.1
Дибензо(а,һ)антрацен	2.4	0.8	0.7	0.36	0.2
Степень извлечения 8 канцерогенных ПАУ, % мас.	–	91.6	83.0	95.8	98.6

Таблица 3 – Содержание канцерогенных полиароматических углеводородов в сырье и рафинатах четырехступенчатой противоточной экстракции, мг/кг

Наименование показателя	Сырьё	Рафинат при экстракции		
		ДМСО (1:1)	N-МП – ЭГ (90:10 % мас.)	
			0.97:1	0.68:1
Сумма 8 канцерогенных углеводородов, мг/кг в том числе:	34.1	2.90	0.74	2.14
Бензо(а)пирен	2.9	0.26	0.06	0.15
Бензо(а)антрацен	1.0	0.54	0.17	0.29
Хризен	12.0	0.51	0.18	0.55
Бензо(б)флуорантен	4.4	0.46	0.14	0.36
Бензо(і) флуорантен	1.6	<0.1	<0.1	0.10
Бензо(к) флуорантен	1.2	0.19	<0.1	0.06
Бензо(е)пирен	9.5	0.79	0.16	0.56
Дибензо(а,һ)антрацен	1.5	0.14	0.03	0.07

Литература

1. Бенабиди Б., Гайле А.А., Кузичкин Н.В. Получение экологически безопасных масел-мягчителей каучука и резины // Изв. СПбГТИ(ТУ). – 2015. – №30(56). – С. 42-48.
2. Заглядова С.В., Антонов С.А., Маслов И.А. и др. Технологии производства экологически безопасных масел пластификаторов // Нефтехимия. – 2017. – № 6. – С. 726 – 736.
3. Гайле А.А., Флисюк О.М., Рахматов М.А., Колесов В.В., Деконов Р.С., Клементьев В.Н. Способ получения пластификатора: Пат. РФ 2709514; заявл. 26.10.2019., опубл. 18.12.2019.

УДК 544.3:54.057

Гюльмалиев А.М.

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

Кондратьев А.Г., Жагфаров Ф.Г.

(РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина)

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА 1,3-БУТАДИЕНА ИЗ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

В последнее время особое внимание нефтехимиков уделено получению ценных химических продуктов на основе диметилового эфира (ДМЭ), который является одним из основных продуктов процесса

синтеза оксигенатов из синтез-газа по Фишеру-Тропшу. В таблице 1 приведены продукты термического разложения ДМЭ. Термодинамический расчет равновесного состава проведен при исходных количествах молей компонентов C_0 . При $T=370^\circ\text{C}$ и $P=40$ атм в равновесной смеси содержится $C_p = 5,10 \cdot 10^{-2}$ моль 1,3-бутадиена.

Таблица 1 – Термодинамика реакции превращения ДМЭ в 1,3-бутадиен.

Молекула	C_0 , исходное число молей	C_p , равновесное число молей при $T=370^\circ\text{C}$ и $P=40$ атм
ДМЭ	1	$5,88 \cdot 10^{-10}$
ЭС	0	$4,76 \cdot 10^{-5}$
CH_2O	0	$2,20 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (ацетальдегид)	0	$5,77 \cdot 10^{-1}$
CH_4	0	$6,30 \cdot 10^{-1}$
C_2H_4	0	$4,55 \cdot 10^{-3}$
H_2	0	$1,09 \cdot 10^{-5}$
H_2O	0	$4,21 \cdot 10^{-1}$
C_4H_6 (1,3-бутадиен)	0	$5,10 \cdot 10^{-2}$
Итого	1	1,69

На рисунках 1 и 2 приведены температурные зависимости равновесного числа молей компонентов при двух давлениях: $P=1$ и $P=40$ атм. Как следует из приведенных данных, при $P=1$ атм выход 1,3-бутадиена максимален в области температур $T=600\text{--}800^\circ\text{C}$. С ростом давления область максимального выхода смещается в сторону высоких температур.

Результаты термодинамических расчетов показывают, что при выборе соответствующих каталитических систем из ДМЭ можно синтезировать 1,3-бутадиен.

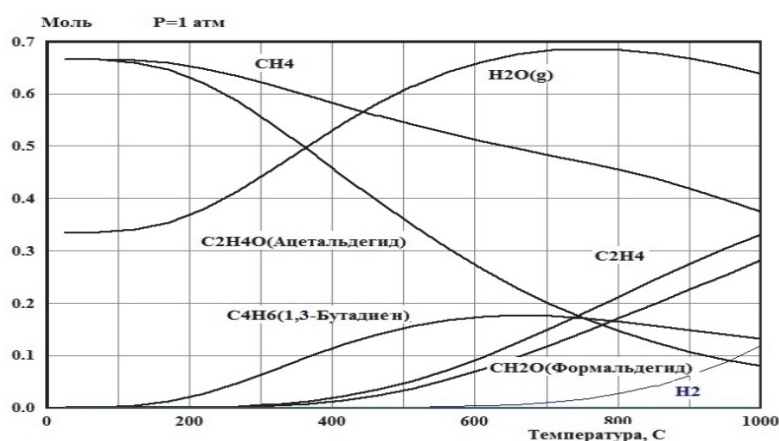


Рисунок 1 – Температурная зависимость равновесного состава продуктов превращения диметилового эфира с образованием 1,3-бутадиена при давлении $P=1$ атм

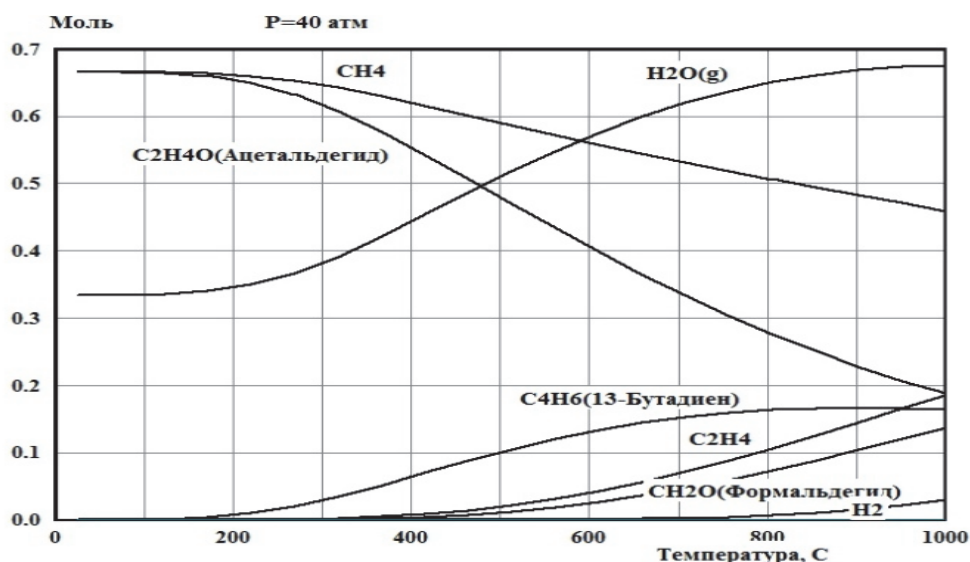


Рисунок 2 – Температурная зависимость равновесного состава продуктов превращения диметилового эфира с образованием 1,3-бутадиена при давлении P=40 атм

Литература

1. Гюльмалиев А.М., Кадиев Х.М., Жагфаров Ф.Г. Термодинамика синтеза оксигенатов по Фишера-Тропшу // Химия и технология топлив и масел. 2020. № 1. С. 11–14.

УДК 631.84(083.94)(470.63)

**Дауди Д. И., Хакимов А.Р,
Ишмурзин А.А, Кодряну Н.П.**

(Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина)

ПРОЕКТ КОМПЛЕКСА ПО ПРОИЗВОДСТВУ МЕТИОНИНА НА ОСНОВЕ ПРЕДПРИ- ЯТИЯ «НЕВИННОМЫССКИЙ АЗОТ»

Основная цель представленной нами работы – создание проекта химического комбината по производству метионина – незаменимой аминокислоты, которая используется в качестве добавки в птицеводстве, скотоводстве, а также экономическое обоснование проекта. По мере выполнения работы выполнялись задачи по созданию моделей технологической линии от подачи сырья до конечного продукта с получением материальных данных для проведения экономического расчёта.

Метионин является важным продуктом не только для роста животных, но и для человека. Доказано, что недостаток метионина в организме человека пагубно влияет на продолжительность жизни [1]. В России в настоящее время большую часть метионина импортируют [2], как и не менее важную аминокислоту – лизин. Учитывая наличие хорошей базы для развития сельского хозяйства и скотоводства в Ставропольском крае – на чернозёмном юге России [3] было принято решение по разработке данного проекта для предприятия «Невинномысский азот», так как оно находится в этом регионе и производит требуемые вещества для комбината. По нашему мнению, строительство комплекса по производству аминокислоты сможет оказать стимулирующее воздействие на развитие сельского хозяйства и химической промышленности в рассматриваемом нами регионе.

Ещё одной целью нашего проекта являлось импортозамещение экономически важной аминокислоты.

Для выполнения поставленных целей нами использовалась программа Aspen Hysys, которая применяется для моделирования различных процессов в нефтегазовой отрасли и нефтехимии. Было принято решение использовать для проектирования комплекса сырьё, которое используется и на «Невинномысском Азоте» с последующим производством важных полупродуктов не только для производства метионина, а также акролеина и диметилсульфида. Основная реакция производства метионина основана на синтезе Штреккера [4], одним из видов сырья в котором является углекислый газ, что придаёт данному процессу большую экологичность за счёт уменьшения эмиссии углекислого газа. Были предложены также варианты по усовершенствованию самого предприятия с добавлением технологических линий для производства цианида и синильной кислоты. Таким образом, создание данного проекта положительно скажется и на самом предприятии «Невинномысского Азота», так как увеличит разнообразие его продукции.

В качестве оптимальной производительности по метионину нами было выбрано значение 36,5 тыс. тонн/год. С учетом спроса в России на метионин в настоящее время данная производительность полностью покрывает нужды Российской экономики в аминокислоте. В результате проделанной работы были смоделированы и предложены три модели (см. рис. 1, 2, 3), составляющие полную технологическую линию сырья-продукт.

По полученной данным рассчитаны экономические показатели данного проекта. Продумана также система логистики между предприятием и поставщиками сырья, внесены предложения по автоматизации

и роботизации комбината, предложена схема партнёрства между аграрными предприятиями и R&D партнёрами.

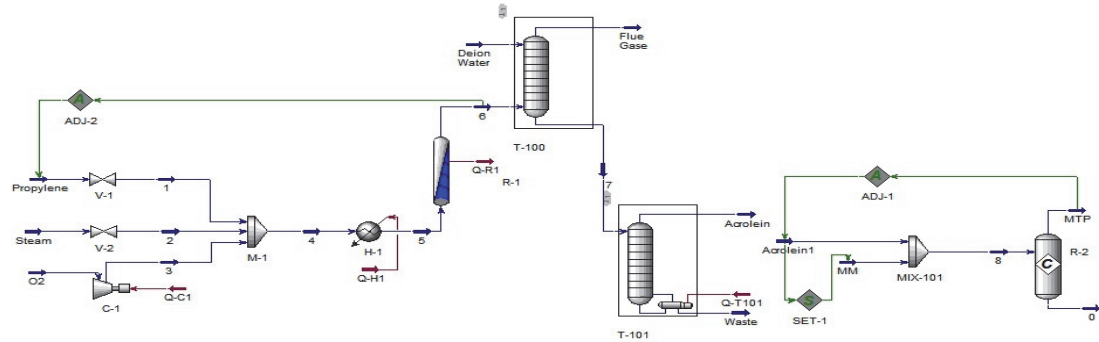


Рисунок 1-Модель получение акролеина и метилтипропаналя

Установки синтеза сероводорода и получения метилмеркаптана

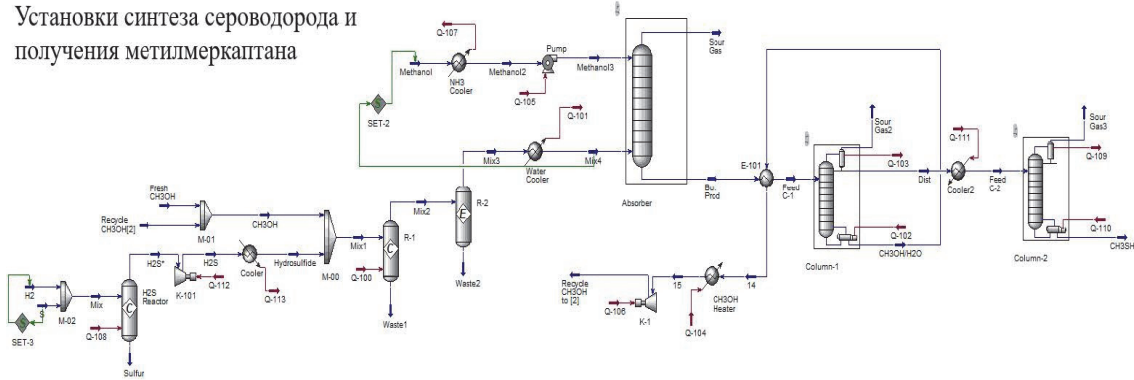
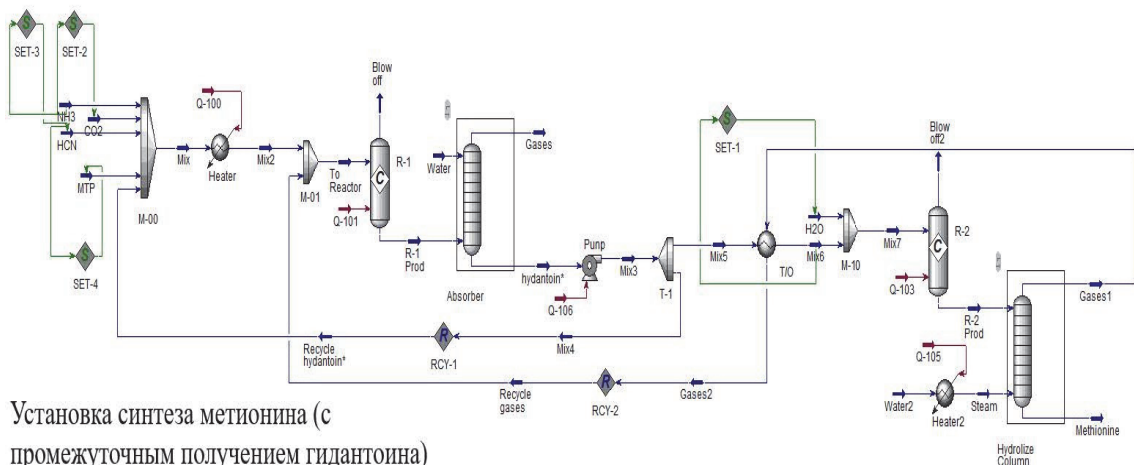


Рисунок 2-Модель синтеза сероводорода и метилмеркаптана



Установка синтеза метионина (с промежуточным получением гидантоина)

Рисунок 3-Модель получение метионина с промежуточной гидратацией гидантоина

В перспективе планируется работа над проектом в направлении его детальной проработки с получением конструкторских и энергетических

данных, дающих более полную информацию для реализации данного проекта на практике.

Литература

1. Lee, Byung Cheon. Methionine restriction and lifespan control : [англ.] / Byung Cheon Lee, Alaattin Kaya, Vadim N. Gladyshev // Annals of the New York Academy of Sciences : журн. — 2016. — Vol. 1363 (January). — P. 116–124. — doi:10.1111/nyas.12973. — PMID26663138. — PMC 5008916

2. Федеральная таможенная служба Российской Федерации. [сайт]. — URL: <https://customs.gov.ru/folder/521>.

3. Цховребов В.С., Фаизова В.И. Почвы и климат Ставрополя // Вестник АПК Ставрополя, Спецвыпуск №2, 2015.

4. Drauz, Karlheinz; Grayson, Ian; Kleemann, Axel; Krimmer, Hans-Peter; Leuchtenberger, Wolfgang; Weckbecker, Christoph (2006). "Amino Acids". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. doi:10.1002/14356007.a02_057.

УДК 662.831.322:665.6

Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г.

(Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)
имени И.М. Губкина)

ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЕ ПРЕДПРИЯТИЯ РОССИИ – ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ ДЛЯ НЕФТЕГАЗОХИМИИ. ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ РЕШЕНИЯ

Природный газ – ценнейший источник топлива в России. Добыча природного газа в России в 2019 г. составила 738 млрд. куб. м, увеличившись на 1,7% или 12,4 млрд. куб. м по сравнению с 2018 г. Три года подряд Россия обновляла исторический максимум добычи. Пик добычи в советский период – 643 млрд. куб. м в 1991 г. Добыча попутного нефтяного газа в 2019 г. составила 95 млрд. куб. м, для сравнения в 1990 г. было добыто 40 млрд. куб. м или 6,3% общей добычи. Приведённые данные иллюстрирует рисунок 1.

Доли различных компаний в суммарной добыче газа в России приведены на рисунке 2.

К числу основных направлений переработки российского природного газа можно отнести следующие: очистка от механических примесей, осушка, очистка от сероводорода, диоксида углерода и других

кислых компонентов с получением товарного газа, стабилизация конденсата и выработка из него моторных топлив, производство сопутствующих продуктов, таких как сера (процесс Клауса), одорант, широкие фракции легких углеводородов, пропан-бутановая смесь, технический углерод, получение сжиженного гелия.



Рисунок 1 – Динамика добычи природного газа в России в 1985-2019 гг. [1].

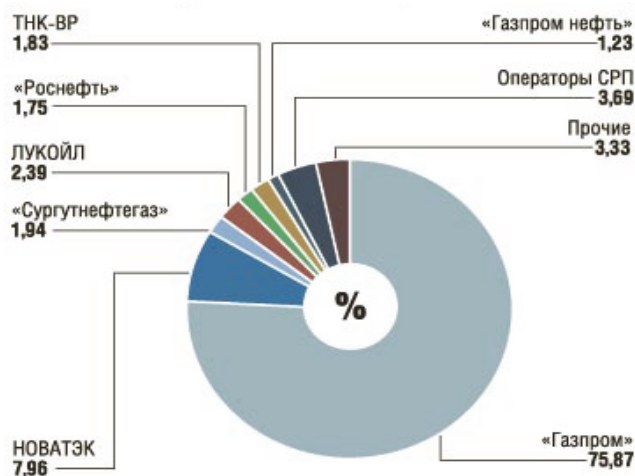


Рисунок 2 – Структура добычи природного газа в России в 2019 году [2]

В современной России переработка природного газа (газа газовых и газоконденсатных месторождений, попутных нефтяных газов) – одна из самых успешных отраслей. Такой ее делают богатые запасы этого полезного ископаемого и широкое внедрение в производство инновационных технологий. Основным компонентом этого энергоресурса – метан – является одним из самых экологичных видов топлива, существующих на данный момент. Его используют также для производства

аммиака, полиэтилена, ацетилена, метанола и пр. Однако отрасли присущи некоторые проблемы.

На сегодняшний день использование газового потенциала в России минимально. Россия, входя в число ведущих мировых обладателей запасов газа, а также его производителей и экспортеров, имеет в своем арсенале лишь 30 газоперерабатывающих заводов (ГПЗ). Глубокая переработка газа находится в начале своего пути, в России недостаточно используются ценные компоненты природного газа, а страна в больших объемах импортирует химические товары из-за рубежа. С неоправданно высоким содержанием этана Россия поставляет природный газ за рубеж, предоставляя возможность другим странам получать дополнительную прибыль.

Рассмотрим основные проблемы ГПЗ России.

Большая часть оборудования для газопереработки в России была установлена в 70–80-е годы прошлого века и уже выработала свой ресурс. Часть оборудования в настоящее время не подлежит ремонту, другая – требует постоянных ремонтов. Многие сняты с производства либо не соответствуют действующим нормам и правилам промышленной безопасности. От этого страдают не только процесс и качество выпускаемой продукции, но и окружающая среда. Заслуживает внимания тот факт, что некоторые российские заводы начали процесс по модернизации производства. Правительство поставило задачу полного импортозамещения нефтегазовых подводных добывающих комплексов, а еще через пять лет – вполовину снизить долю ввозимого из-за рубежа оборудования для освоения российских арктических месторождений нефти и газа

Еще одна проблема – недостаточное использование сырьевой базы. Особенно это касается попутного нефтяного газа, содержащего массу ценных примесей. Технологии глубокой переработки и соответствующее этому оборудование в России используются крайне мало. Большая часть товарного газа, получаемого на российских заводах, не соответствует экологическим нормам по степени очистки.

Конкуренция со стороны СПГ из других стран еще одна проблема. Дешевый в добыче газ – важнейшее преимущество российского СПГ. Сейчас наша страна обеспечивает 20% поставок СПГ на глобальном рынке. За прошедший год объёмы отгрузки сжиженного газа через российские морские порты выросли на 41,6%. Однако отсутствие собственных технологий сжижения и производства необходимого сопутствующего оборудования приводит к тому, что значительная часть стоимости экспортируемого СПГ возвращается на зарубежные рынки в виде оплаты за оборудование для его производства.

Автоматизация. В России на 10 000 рабочих приходится только 3 промышленных робота, тогда как в среднем по всему миру – 69, а в странах, лидирующих по уровню цифровизации, – более 100. Аналогично по доле станков с числовым программным управлением: в Японии она составляет более 90%, в Германии и США – более 70%, в Китае – около 30%, а в России в 2016 году была лишь 10%.

Проблемы транспорта газа. Газовая отрасль России характеризуется не только наличием значительных ресурсов газа, но и высокой степенью их концентрации в отдалённых от потребителей регионах страны, в основном на севере Западной Сибири (75 % этих запасов сосредоточено на 21 крупном месторождении). Это обостряет проблему транспортировки газа. Необходима замена газопроводов (норматив службы 33 года), строительство новых газопроводов.

Проблемы с компрессорными станциями. При проектировании компрессорных станций необходимо сокращение сроков работ на пять-шесть месяцев и затрат на 10–30%. При строительстве КС, с учетом применения типовых решений, – сокращение сроков работ на десять месяцев. При проведении монтажа и пусконаладки ГПА необходима экономия еще как минимум двух месяцев. И это помимо снижения затрат собственно на производство ГПА, сокращения сроков поставки и транспортных расходов. Всё это говорит о том, что унификация газоперекачивающего оборудования полностью оправдана и, соответственно, эта работа будет продолжаться.

Одним из попутных продуктов природного энергоресурса является сера. Необходимо совершенствование процесса аминовой очистки сернистых природных газов (пенообразование в абсорбере, деструкция аминовых растворов при регенерации, осмоление и загрязнение аминовых растворов, коррозия аппаратуры, высокие энергозатраты при регенерации аминовых растворов, утилизация отработанного аминового раствора), модернизация процесса Клауса, оптимизации состава кислых газов, направляемых на получение газовой серы и др. Для газоперерабатывающей промышленности остро стоит вопрос утилизации серы, важен поиск путей ее эффективного использования.

Отсутствие на многих ГПЗ установок по выделению этана из газа и его переработки. Этан – ценный компонент природного газа, его выделение из газа и переработка необходимы. При отсутствии вблизи ГПЗ газохимического комплекса на заводе можно реализовать: создание пиролизной установки этановой фракции и производства полиэтилена. строительство завода по переработке пластмасс. Это планируется, например, на Астраханском ГПЗ.

Низкий уровень производства товаров высоких переделов. Стратегия развития химической промышленности до 2030 года предусматривает снижение доли импорта в структуре потребления продукции химкомплекса глубокой переработки с 46 % до 28 %, увеличение доли экспорта в структуре выпуска продукции глубокой переработки с 21% до 45%.

Развиваясь как мировая энергетическая держава, Россия должна стремиться выстраивать полноценную цепочку – от добычи до сбыта углеводородов. При этом важным видом деятельности является глубокая переработка добываемого природного и попутного нефтяного газа.

Несмотря на перечисленные проблемы, газоперерабатывающая промышленность России сегодня сделала огромный шаг на своем пути развития: в последние годы практически все компании, имеющие газоперерабатывающие предприятия, проводят техническое перевооружение, реконструкции и модернизацию производств для повышения их эффективности [4]. Некоторые компании, в первую очередь ПАО «Сибур Холдинг», обеспечили химическую переработку ценных углеводородов, выделенных на газоперерабатывающих предприятиях. В нашей стране газохимия только набирает обороты: на химическую переработку поступает всего 2% добываемого газа, в то время как в США – до 70%. Но при этом чётко прослеживаются определённые положительные тенденции, которые вселяют надежду на то, что газопереработка в России начнёт стремительно развиваться в ближайшее время.

Химическая промышленность России в 2019 г. имела ряд достижений в производстве многих ключевых продуктов. Так, абсолютные максимумы за всю историю были достигнуты в производстве серной кислоты, аммиака, минеральных удобрений, метанола, пластмасс, лакокрасочных материалов, моющих средств. Анонсированный проект в Амурской области – важное свидетельство позитивного сдвига в российской газохимии. Необходимо также отметить будущие проекты по производству СПГ российских нефтегазовых компаний.

Литература

1. Официальный сайт ПАО «Газпром» <https://www.gazprom.ru/>
2. Росстат. Информация о социально-экономическом положении России, 2019 г.
3. Голубева И. А., Дашкина А.В., Шульга И. В. Актуальные проблемы аминовой очистки природных газов, анализ и пути решения. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. №1. С. 51–56.
4. Голубева И. А., Рахметов К. Х., Родина Е. В. Реконструкции и перспективы развития газоперерабатывающих предприятий России // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. № 6. С. 30–36.

**Якубовский С.Ф., Булавка Ю. А.,
Шульга Е.А., Вашкова Н.С.**
(Полоцкий государственный университет)

СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРЫ ДЛЯ БЕТОННОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА

Увеличение объемов производства этилена и других низших непредельных углеводородов термическим пиролизом углеводородного сырья определяет проблему разработки эффективных схем переработки образующихся побочных продуктов – жидких продуктов пиролиза, в особенности тяжелой смолы пиролиза (ТСП). Вопрос ее дальнейшего рационального использования особенно актуален в связи с приближающейся реконструкцией и модернизацией завода «Полимир» ОАО «Нафтан», одной из целей которой является увеличение мощности данного предприятия, что неизбежно приведет к увеличению количества ТСП и обострению проблем, связанных с её сбытом и отсутствием процессов, связанных с ее дальнейшим рациональным использованием.

Тяжелая смола пиролиза углеводородного сырья является побочным продуктом пиролиза углеводородного сырья, представляют собой смесь различных групп углеводородов с температурой кипения выше 160°C. В настоящее время рационального применения не находит, в большинстве случаев используется как компонент котельного топлива. Только в России производство тяжелой смолы пиролиза доходит до 325 000 тонн в год. В Беларуси на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» объемы выработки тяжелой смолы пиролиза составляют 12000...16000 тонн в год [1-3].

Благодаря высокому содержанию нафталина, одним из возможных направлений использования ТСП может стать производство пластификаторов для бетонных смесей. В связи с широким применением технологий монолитного строительства зданий и сооружений, остро стоит вопрос о повышении качества бетона и регулировании его свойств вовлечением пластификаторов. Пластификаторы в настоящее время активно используются для получения цементных систем, используемых в строительной отрасли, благодаря тому, что повышают долговечность бетонов при существенном снижении водоцементного отношения. Пластификаторы, вводимые в небольших замедляют процессы гидратации и твердения цемента, прежде всего вследствие экранирования его зерен адсорбционными слоями. По химическому составу пластификаторы, делят на полученные сульфированием меламиноформальдегидных; конденсацией нафталиносульфоукислоты и формальдегида; модифицированием лигносульфонатов [4, 5].

Для синтеза наиболее широко применяемого суперпластификатора С-3 используют нафталинсульфоокислоты, получаемые из каменноугольной смолы. Коксохимический нафталин является ценным и дорогостоящим сырьевым ресурсом для химической промышленности. В связи с отсутствием коксохимической промышленности в Республике Беларусь актуальной задачей является поиск альтернативного сырья для синтеза суперпластификатора С-3.

Целью данного исследования анализ возможности использования нафталинсодержащей фракции тяжёлой смолы пиролиза производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» в качестве сырьевого компонента для получения суперпластификатора.

Синтез суперпластификатора осуществляли путем сульфирования серной кислотой при нагревании до 160°C в течении получаса тяжёлой смолы пиролиза с алкилбензолами C₁₀₊ произведенными ОАО «Нафтан», с последующей конденсацией образующихся сульфоокислот с формальдегидом и нейтрализацией полученного продукта раствором гидроксида натрия до рН 8. Содержание нафталина в отобранном образце тяжёлой смолы пиролиза составляло 18% масс.

В таблице 1 приведены данные по показателю расплыва конуса бетонной смеси по ГОСТ 10181 для различных сульфорируемых фракций тяжёлой смолы пиролиза. Объёмное соотношение компонентов на сульфирование ТСП: алкилбензолы C₁₀₊: H₂SO₄ соответственно 10:5:12.

Таблица 1 – Анализ подвижности бетонной смеси по расплыву

Сульфорируемая фракция ТСП	Показатель расплыва конуса бетонной смеси для 0,4% масс. суперпластификатора в бетонной смеси, мм
Широкая фракция ТСП	85x70
Фракция ТСП 180 – 210°C	50x50
Фракция ТСП 210 – 220°C	52x55
Фракция ТСП 210 – 230°C	70x65
Пластификатор С-3	87x65

Параметр расплыв конуса бетонной смеси показывает насколько расплывется отформованная бетонная смесь после снятия стандартного конуса и характеризует подвижности бетонной смеси.

Влияние последовательности добавления компонентов реакционной смеси на свойства пластифицирующей добавки по показателю расплыва конуса бетонной смеси представлена в таблице 2.

Объёмное соотношение компонентов на сульфирование аналогичное ТСП: алкилбензолы C₁₀₊: H₂SO₄ соответственно 10:5:12.

Таблица 2. – Влияние последовательности добавления компонентов в реакционную смесь на показатель расплыва конуса бетонной смеси

Последовательность добавления компонентов	Показатель расплыва конуса бетонной смеси в мм для суперпластификатора в бетонной смеси содержанием	
	0,2% масс.	0,4% масс.
Компоненты реакционной смеси смешаны одновременно	35x40	60x50
Алкилбензолы и ТСП предварительно смешаны и нагреты до 160°C, затем добавлена серная кислота	38x35	70x80

Из таблицы 2 видно, что при добавлении серной кислоты в уже нагретую реакционную смесь улучшаются свойства полученной пластифицирующей добавки, а показатель расплыва конуса бетонной смеси сопоставим с результатами подвижности образца для промышленного аналога суперпластификатора С-3.

В процессе получения пластифицирующей добавки наряду с реакцией сульфирования идут процессы полимеризации, которые наиболее интенсивно протекают при высоких температурах, однако снижению данного эффекта способствует медленный нагрев до температуры реакции и поддержание температуры с отклонением не более 5°C.

Проведенные исследования показали, что наиболее эффективно повышает подвижности бетонной смеси широкая фракция тяжёлой смолы пиролиза и полученное значение сопоставимо с промышленным аналогом (пластификатором С-3), таким образом, оптимальный результат по подвижности бетонной смеси характерен для синтеза суперпластификатора из исходной ТСП с вовлечением алкилбензолов C₁₀₊ при объёмном соотношении компонентов на сульфирование ТСП: алкилбензолы C₁₀₊: H₂SO₄ соответственно 10:5:12.

Таким образом, тяжёлая смола пиролиза производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» может использоваться как потенциальный сырьевой источник для получения суперпластификатора, получаемого конденсацией нафталиносulфоkислоты и формальдегида. Предлагаемый способ рационального использования побочного продукта нефтехимического производства – тяжёлой смолы пиролиза и получение на её основе технических материалов, таких как суперпластификаторы для бетонной смеси положительно скажется на эффективности процесса переработки тяжелой смолы пиролиза, и, как следствие, позволит повысить рентабельность этиленовых производств.

Литература

1. PGO Processing with azeotropic rectification to extract naphthalene / Y.A. Bulauka, S.F. Yaku-bouski// Topical Issues of Rational Use of Natural Resources 2019- Litvinenko (Ed) , 2020 Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-0-367-85720-2, CAT# 349509 <https://doi.org/10.1201/9781003014638>, .-Volume 2 - P.495-501.

2. Сравнительная оценка растворяющей способности углеводов и спиртов по отношению к нафталину/Якубовский С.Ф., Булавка Ю.А., Казак Е.В.//Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. - 2016. - № 3. - С. 160-163.

3. Инновационный подход к переработке тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья /Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф., Хохотов С.С., Ляхович В.А.// Сборник трудов XII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России». – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. –С.23-26.

4. Развитие технологии получения пластификатора бетонных смесей на основе тяжелых жидких продуктов пиролиза /Шведов А.П., Якубовский С.Ф.// Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В: Прикладные науки. 2006. № 3. С. 45-49.

5. Состав углеводородного сырья и особенности технологического процесса получения пластифицирующих добавок в бетонные смеси / Шведов А.П., Якубовский С.Ф. //Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. 2014. № 8. С. 72-79.

УДК:665.3.620.197.3

Исмаилов Т.А., Сулейманова С.С., Асадова С.Б.

Тагирова Ф.Ф., Гафарова М.Э

(Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА)

СИНТЕЗ АМИДОВ И СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ РАСТИ- ТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПРОТИВ СЕРО- ВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ

Одной из важнейших задач при разработке нефтегазовых месторождений и транспортировке углеводородного сырья является долговечность и надежность работы промышленного оборудования и трубопроводных систем. Агрессивность коррозионных сред в значительной степени связана, с присутствием в них агрессивных

соединений (H_2S , CO_2 , $NaCl$) [1]. Одним из наиболее разрушительных видов коррозии является сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением при сероводородной коррозии (H_2S) [2]. Выделенные продукты коррозии – сульфиды и оксиды железа – вызывают засорение, попадая в насосное оборудование, что приводит к уменьшению продуктивности нефтеносных пластов [3].

В настоящее время большое внимание уделяется проблеме продления срока работы технологического оборудования на нефтяных месторождениях. Решением этой проблемы является применение высокоэффективных ингибиторов против сероводородной коррозии в нефтегазоводобывающей промышленности. Для создания высокоэффективных ингибиторов используются в качестве сырья некоторые растительные масла. Реакцией подсолнечного, кукурузного и хлопкового масла с диэтаноломином синтезированы амиды, после сульфированием получены соли и комплексные соединения. Затем подготовлен 10%-ный раствор этих соединений и исследованы на стальных пластинках в трех средах против сероводородной коррозии. Определено, что эти соединения эффективны как ингибиторы. Из них самый эффективный моно- и диэтаноламинный комплекс: при концентрации 50-100 мг/л защитный эффект составляет 95-100%.

Литература

1. Можаров А.В. Универсальность действия ряда ингибиторов в условиях углекислотной и сероводородной коррозии и наводороживания углеродистой стали // дисс. канд. хим. наук: 05.17.03 Александр Викторович Можаров, Тамбов, 2005, с.181.

2. Моисеева Л.С. Биокоррозия нефтегазопромыслового оборудования и химические методы ее подавления // Защита металлов, 2005, Т. 41, № 4, 417-426 с.

3. Моисеева Л.С., Пушина О.И. и др. Защита стали в водных нефтепромысловых средах комбинированными ингибиторами коррозии // Коррозия: материалы, защита, 2004, № 8, с. 6-10.

УДК 665.652.2

**Юсевич А.И., Трусков К.И., Осипенок Е.М.,
Куземкин Д.В., Шашок Ж.С.**

(Белорусский государственный технологический университет)

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО КАТАЛИЗА НА ВЫХОД И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЯЖЕЛОЙ ПИРОЛИЗНОЙ СМОЛЫ

Тяжелая пиролизная смола (ТПС) является побочным продуктом высокотемпературного пиролиза углеводородного сырья при

производстве этилена и пропилена. Она характеризуется большим содержанием ненасыщенных алифатических и винилароматических углеводородов [1]. За счет их полимеризации из ТПС получают т. н. нефтеполимерные смолы (НПС), которые находят применение в составе различных композиционных материалов, например, используются в эластомерных композициях в качестве мягчителей и повысителей клейкости [2].

НПС можно синтезировать методами радикальной полимеризации (термически или с применением инициаторов) либо ионной полимеризации (с использованием катализаторов) [3]. При этом катализаторы не только ускоряют полимеризацию, но также влияют на молекулярную структуру и физико-химические свойства НПС, что в ряде случаев может благоприятно сказываться на эксплуатационных характеристиках получаемых смол. В качестве катионных катализаторов при синтезе НПС наиболее широко используют кислоты Льюиса, например, $AlCl_3$, BF_3 и их комплексы с различными электронодонорными органическими соединениями [4].

Целью представляемой работы было изучение влияния катионного катализа при полимеризации непредельных углеводородов ТПС на выход и свойства получаемых продуктов: НПС и нафталина.

В качестве сырья использовали тяжелую пиролизную смолу завода «Полимир» ОАО «Нафтан», характеристика которой представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика ТПС

Показатель	Значение
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,030
Температура перегонки 3 % объема, °С	180
Доля отгона при 340 °С, мас. %	61,5
Содержание серы, мас. %	0,04
Йодное число, г I ₂ /100 г	74,2

Синтез НПС осуществляли термически и каталитически.

Термическую полимеризацию проводили при оптимальных условиях, установленных ранее [5], в автоклаве на 1 л с лопастной мешалкой, электронагревательной рубашкой и встроенной петлей водяного охлаждения для точного поддержания температуры. По завершении процесса реакционную смесь перегоняли при остаточном давлении 10 мм рт. ст. и конечной температуре 220°С, отбирая дистиллят, богатый нафталином, и получая в кубе нефтеполимерную смолу.

В качестве кислотного катализатора в исследовании использовали хлорид алюминия в частично гидратированной форме. Вода выполняла

функцию катионогена – промотора кислоты Льюиса, необходимого для инициирования процесса полимеризации. Катализатор вводили в ТПС в количествах 1 и 5 мас. %. Синтез осуществляли в химическом стакане на 600 мл с верхнеприводной рамной мешалкой. Навеску ТПС помещали в стакан и нагревали до 50°C. Расчетное количество хлорида алюминия загружали небольшими порциями при постоянном перемешивании в течение 30 мин, после чего температуру реакционной смеси повышали до 100°C и продолжали перемешивание. О завершении процесса судили по ИК-спектру реакционной смеси, на котором к моменту окончания синтеза отсутствовали полосы реакционноспособных олефинов. Далее реакционную смесь охлаждали, растворяли в толуоле и промывали последовательно 0,1 н. раствором NaOH и водой для удаления хлорида алюминия. Затем от промытой реакционной смеси отгоняли толуол при атмосферном давлении и дистиллятные фракции под вакуумом, получая в кубе нефтеполимерную смолу.

Результаты синтезов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Условия и результаты синтеза НПС методами термической и катионной полимеризации

Условия синтеза			Выход продуктов, мас. %			Температура размягчения НПС, °С	Йодное число, г I ₂ /100 г
Температура, °С	Продолжительность, ч	Катализатор	НПС	Дистилляты	Потери		
260	7	–	64,3	32,7	3,0	100	46,8
50–100	2	1% AlCl ₃	63,6	34,9	1,5	109	41,5
50–100	2	5% AlCl ₃	77,7	18,1	4,2	141	13,6

Очевидным преимуществом синтеза НПС при катализе хлоридом алюминия по сравнению с термическим методом синтеза является снижение температуры и времени реакции, а также возможность получения более высокого выхода нефтеполимерной смолы. При этом с ростом концентрации катализатора выход и температура размягчения НПС увеличиваются, а йодное число снижается.

Существенным недостатком каталитического метода является трудность удаления хлорида алюминия из реакционной смеси из-за образования стойких эмульсий при промывке, а также большое количество сточных вод.

Полученные НПС были испытаны в качестве мягчителей и повысителей клейкости резиновой смеси на основе каучука СКИ-3 в сравнении с коммерческой стирол-инденовой смолой (СИС), используемой в ОАО «Белшина» (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты испытаний НПС в резиновой смеси 20Бел3300 для каркаса грузовых шин ОАО «Белшина»

Свойство резиновой смеси	Показатель для резиновой смеси, содержащей 2,9 мас. % смолы		
	СИС	НПС (термич.)	НПС (1% AlCl ₃)
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	64	63	64
Когезионная прочность, МПа	0,40	0,40	0,39
Клейкость, МПа	0,315	0,329	0,315
Прочность вулканизата при разрыве (н.у.), МПа	21,5	21,5	21,4
Относительное удлинение вулканизата при разрыве (н.у.), %	500	500	480

Как видно из представленных в таблице 3 данных, свойства образцов резиновой смеси, содержащих НПС, весьма близки по своим показателям к образцу, содержащему коммерческую СИС. При этом, однако, НПС, полученная каталитическим синтезом, обеспечивает несколько большую вязкость и меньшую клейкость резиновой смеси, а также меньшую прочность и эластичность вулканизата по сравнению с НПС, полученной термическим способом.

Еще одним имеющим практическую значимость продуктом, который может быть получен при переработке тяжелой пиролизной смолы, является нафталин. Поэтому в рамках представляемой работы изучали также влияние способа полимеризации ТПС на выход и чистоту кристаллического нафталина, выделяемого фильтрованием из дистиллятов, отогнанных от реакционных смесей после полимеризации.

Из данных, приведенных в таблице 4, следует, что предварительная термическая или термокatalитическая обработка тяжелой пиролизной смолы, сопровождающаяся полимеризацией реакционноспособных непредельных соединений, позволяет увеличить степень извлечения нафталина методом кристаллизации и повысить содержание основного вещества в нем, что, по-видимому, должно уменьшить затраты на последующую доочистку нафталина до требований ГОСТ 16106.

Таблица 4 – Влияние способа полимеризации ТПС на выход и чистоту кристаллического нафталина

Способ полимеризации ТПС	Выход нафталина в расчете на ТПС, мас. %	Степень извлечения нафталина из ТПС, %	Концентрация основного вещества в нафталине, мас. %
Термический ¹	4,3	42,3	92,3
Каталитический ¹ (5% AlCl ₃)	2,2	22,1	91,8
Исходная ТПС ²	1,7	16,7	83,7

¹) Нафталин выделяли из суммарного дистиллята (н.к.–340 °С);

²) Нафталин выделяли из фракции 200–230 °С дистиллята.

Следует отметить, что термическая полимеризация тяжелой пиролизной смолы приводит к большему выходу попутно выделяемого нафталина по сравнению с каталитической полимеризацией ТПС в присутствии $AlCl_3$. Обусловлено это, вероятно, тем, что хлористый алюминий является активным катализатором реакции Фриделя-Крафтса и способствует частичному алкилированию нафталина непредельными соединениями в условиях синтеза НПС.

Литература

1. Юсевич А.И., Трусов К.И., Осипенок Е.М., Куземкин Д.В. Изучение реакционной способности компонентов тяжелой пиролизной смолы в процессе синтеза нефтеполимерной смолы // Технология органических веществ : материалы 84-ой науч.-технич. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 3–14 февраля 2020 г. – Минск : БГТУ, 2020. – С. 143–145.

2. Пичугин, А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. – М.: Машиностроение, 2008. – 383 с.

3. Zohuriaan-Mehr V.J., Omidian Et. H. Petroleum Resins: An Overview // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. – 2000. – С40(1). – P. 23–49. DOI: 10.1081/MC-100100577.

4. Лесняк В.П., Гапоник Л.В., Шиман Д.И., Костюк С.В., Капущкий Ф.Н. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст./под ред. О. А. Ивашкевича. – Минск, 2008. – Вып. 3. – С. 204–245.

5. Юсевич А.И., Трусов К.И., Осипенок Е.М., Куземкин Д.В. Оптимизация условий термической полимеризации тяжелой пиролизной смолы с целью получения нефтеполимерных смол – мягчителей резиновых смесей // Труды БГТУ. Сер. 2. Хим. технол., биотехнол., геоэкол. – 2020. – №2 (235). – С. 56–61.

УДК 544.478

В.И. Грачек, А.П. Поликарпов

(Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

В.В. Боброва, Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук

(Белорусский государственный технологический университет)

НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ

Кислородосодержащие борорганические соединения применяются как термостабилизаторы, замедлители горения, фунгицидные

присадки полимерных материалов, в качестве катализаторов полимеризации пропилена, при получении полиамидов для прядения волокон [1]. Однако для получения растворимых олиго- и полиимидов в качестве катализаторов химической имидизации использование борорганических соединений в научной и патентной литературе не обнаружено.

Известно получение растворимых полиимидов при введении в их макромолекулы феноксизаменителей, но это трудоемкий и дорогой процесс [2]. Известно получение растворимых полиимидов в м-крезоле, который одновременно является и катализатором процесса, но при этом требуется высокая температура – 200°C и продолжительность процесса от 3 до 6 часов. Кроме того, не все исходные вещества для синтеза полимеров растворимы в м-крезоле.

Авторами [2] проведено исследование возможности получения растворимых полиимидов химической циклизации поли [9,9'-бис(4-аминофенилфлуорен)]циклогексанамидокислоты в растворе диметилформамида с использованием в качестве катализатора смеси уксусного ангидрида с третичными аминами. В качестве аминов использовались N-диметиланилин, N-диэтиланилин и пиридин. Но, во-первых, используемые третичные амины являются катализаторами полимеризации имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот и применение их приводит к гелеобразованию и плохой растворимости получаемых продуктов в органических растворителях. Во-вторых, время реакции в зависимости от температуры колеблется от 30 мин при температуре 100 °C до 20 ч – 20 °C. В-третьих, степень имидизации при использовании 4,4'-диаминодифенилоксида не превышает 50%. Кроме того, используются большие количества третичных аминов (мольное соотношение уксусный ангидрид: третичный амин составляет 1:1), которые являются токсичными соединениями и требуют осторожного обращения.

Данное исследование направлено на изыскание новых эффективных катализаторов получения растворимых полиимидов, которые позволили бы уменьшить продолжительность химической имидизации, снизить температуру процесса, при этом увеличить степень превращения и термостойкость получаемых олиго- и полиимидов.

Поставленная цель была достигнута тем, что для получения растворимых олиго- и полиимидов в качестве катализатора имидизации в данной работе использовано комплексное соединение бора – бис(пирокатехин)борат пиперазина (БПП) (рис.1).

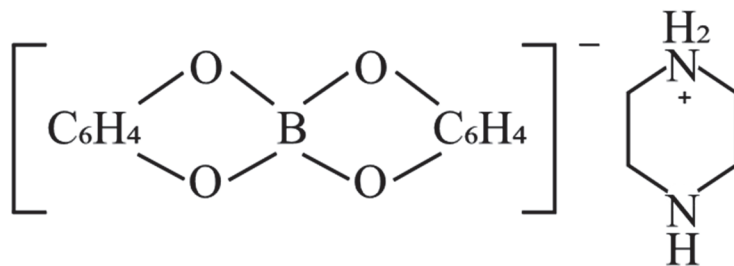


Рисунок 1 – Формула бис(пирокатехин)бората пиперазина

Получение комплексного соединения бис(пирокатехин)бората пиперазина (БПБП) проводили следующим образом: в горячий прозрачный раствор 3,2 г (0,05 г-моль) борной кислоты и 11 г (0,1 г-моль) пирокатехина в 100 мл воды, находящийся в колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой, вносили при перемешивании 0,05 г-моль пиперазина в 30 мл воды. При интенсивном перемешивании смесь кипятили в течение 20-30 мин. Образовавшееся масло обрабатывали эфиром, после чего выпавшие кристаллы отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из хлороформа. Температура плавления полученного соединения БПБП 183-184 °С. Выход 78%.

Результаты элементного анализа:

найдено, %: С 61,01; Н 6,03; N 8,87; В 3,49;

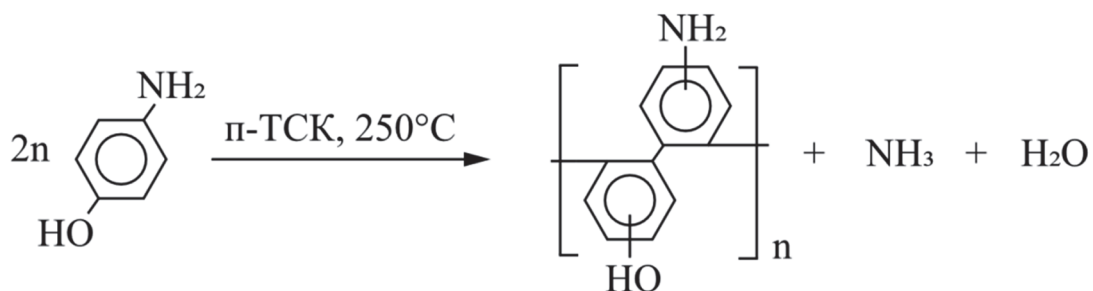
вычислено, %: С 61,11; Н 6,09; N 8,82; В 3,45 соответствовали формуле соединения $C_{16}H_{19}O_4N_2B$.

Результаты исследований термических и деформационно-прочностных свойств полученных пленок полиимидов без катализатора и в присутствии БПБП показали, что синтезированный нетоксичный катализатор БПБП, получаемый простым одностадийным способом из доступных реагентов, работает в узких пределах концентраций: при содержании его в количестве 0,5% от массы ПАК не происходит увеличение степени имидизации ПАК, а добавка БПБП в количестве более 5% вызывает образование нерастворимого структурированного осадка полимера. Введение добавки БПБП в форполимер в пределах 1-5% от массы ПАК приводит к протеканию процесса низкотемпературной химической имидизации ПАК за 5-15 мин при температуре 20 °С. При этом степень имидизации составляет 58-68%. Кроме этого, повышается термостойкость получаемого полиимида: температура 5-ной потери массы образцов пленок увеличивается с введением борорганического соединения на 35 °С, а 10-ной потери массы – на 50 °С по сравнению с образцами полиимидных пленок, не содержащих БПБП. Введение в ПАК добавок БПБП в количестве

1-5 мас. % практически не изменяет прочностные свойства полиимидных пленок, сохраняя их на уровне 110-115 Н/м², при относительном удлинении при разрыве 20 %.

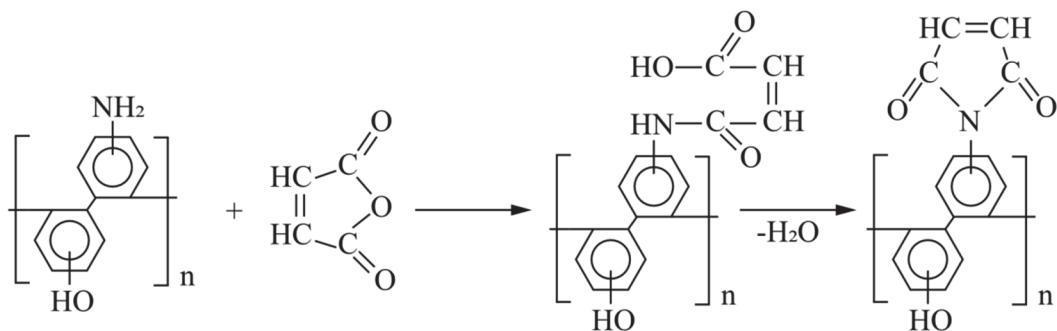
Таким образом, применение бис(пирокатехин)борат пиперазина в качестве катализатора имидизации полиамидокислоты позволяет существенно сократить время проведения процесса химической имидизации с 20 часов при температуре 20 °С до 5-15 минут, тем самым значительно упростить процесс химической имидизации и повысить термостойкость получаемых полиимидных материалов, при сохранении деформационно-прочностных свойств пленок на их основе.

Важно, что каталитическое действие БПБП проявляется и в процессе химической имидизации амидокислот олигогидроксиаминофениленов, которые получали трехстадийным способом. На первой стадии синтезировали олигогидроксиаминофенилен из п-аминофенола в расплаве в присутствии каталитических количеств п-толуолсульфокислоты по схеме:



следующим образом: в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, загружал свежеперекристаллизованный п-аминофенол, 7 мас. % от его количества п-толуолсульфокислоты. Реакцию проводили в расплаве при 250°C в течение 6 часов в токе инертного газа. Полученный олигомер выделяли из реакционной массы экстракцией ДМФА с последующим переосаждением в диэтиловый эфир, многократно промывали 10 %-ным водным раствором аммиака, затем дистиллированной водой для окончательного удаления непрореагировавшего п-аминофенола. Полученный олигомерный продукт в виде порошка черного цвета выдерживали в вакууме в сушильном шкафу при температуре 60 °С до постоянной массы. Выход олигомера составлял 75-80 %.

На второй стадии осуществляли взаимодействие олигогидроксиаминофенилена с малеиновым ангидридом с получением соответствующей олигоамидокислоты, которую на третьей стадии подвергали последующей химической циклодегидратации:



Для этого синтезированный на первой стадии процесса олигогидроксиаминофенилен растворяли в ДМФА до получения 10 %-ного раствора. Затем при перемешивании прибавляли к раствору расчетное количество малеинового ангидрида, реакцию проводили в течение не менее 2 часов при охлаждении до 10-15°C. К образовавшемуся раствору приливали имидизирующую смесь, состоящую из уксусного ангидрида и катализатора БПБП. Продолжительность имидизации при комнатной температуре 5-6 часов. По завершении имидизации реакционную смесь осаждали в дистиллированную воду, многократно промывали, отфильтровывали и сушили в вакууме при температуре 100 °С. Продолжительность имидизации сокращалась почти вдвое по сравнению с известным методом получения олигогидросималеимидофенилена [2, 3].

Литература

1. Грачек В.И., Лукашик А.Н. ЖПХ. – 2006. – Т.79. – № 5. – С. 830-834;
2. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э.Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Н.Р. Прокопчука. – Минск: БГТУ, 2002. – 303 с.
3. Синтез и свойства олигомерных аминоксифениленов / Я.М. Паушкин [и др.] // Доклады АН БССР. – 1974. – Т. 18, № 6. – С. 530–533.

УДК 665.775.4

Степанович Ю. А., Шрубок А. О.

(Белорусский государственный технологический университет)

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ ПРИ ХРАНЕНИИ

Введение различных полимеров в нефтяные битумы позволяет придать вяжущим улучшенные прочностные свойства и увеличить их срок службы. Однако такие полимерно-битумные гетерофазные

системы характеризуются невысокой стабильностью при хранении и склонностью к расслоению. В связи с этим, важным вопросом при производстве полимерно-битумных вяжущих является выбор такого соотношения компонентов, при котором битум и полимерный компонент хорошо совместимы и стабильны при хранении, транспортировке и использовании в асфальтобетонной смеси [1].

Стандартным методом определения стабильности модифицированных битумов при хранении является метод выдерживания образца битума при температуре $(160-180)\pm 5^\circ\text{C}$ в вертикальном положении, т.е. в условиях, симулирующих хранение битума в резервуаре [2]. Этот метод позволяет непосредственно наблюдать изменения, вызванные разделением фаз, и является надежным. При длительном хранении может наблюдаться изменение качественных характеристик и потеря агрегативной устойчивости вяжущих, поэтому при проведении испытаний на стабильность при хранении целесообразно учитывать не только изменение температуры размягчения по высоте образца битума, но и его структурно-группового состава.

В данной работе для анализа стабильности полимерно-битумных вяжущих при хранении предложено использовать метод ИК-спектроскопии для оценки распределения полимера и изменения структурно-группового состава в объеме полимерно-битумного вяжущего.

В качестве объектов исследования были изучены полимерно-битумные вяжущие, полученные смешением нефтяного битума марки БНД 70/100 производственного унитарного предприятия «Нефтебитумный завод» и комбинированного модификатора на основе полимерного отхода – низкомолекулярного полиэтилена в смеси с сополимером этилена и винилацетата (Evathene UE 638-04) в соотношении 1 : 1. Исследования по оценке однородности битумов, модифицированных таким комбинированным модификатором, показали, что все полученные образцы являются однородными (визуальный метод оценки с помощью стеклянной палочки). Полученные полимерно-битумные вяжущие были изучены на стабильность в соответствии с требованиями ГОСТ EN 13399-2013. Для каждого образца были определены температура размягчения ($T_{\text{разм}}$) и структурно-групповой состав его нижней и верхней части. Для оценки изменения структурно-группового состава снимали ИК-спектр поглощения и рассчитывали спектральные коэффициенты: ароматичности ($C_{\text{ар}}$), алифатичности ($C_{\text{ал}}$), карбонильный индекс ($C_{\text{карб}}$), сульфоксидный индекс ($C_{\text{сул}}$) в соответствии с [3] (таблица 1).

Таблица 1 – Стабильность полимерно-битумных вяжущих при хранении

Показатель	БНД 70/100	Содержание модификатора, мас. %							
		0		1		2		8	
		Нижний слой	Верхний слой	Нижний слой	Верхний слой	Нижний слой	Верхний слой	Нижний слой	Верхний слой
T _{разм}	47	49	49	49	50	49	49	82	53
C _{ар}	0,022	0,019	0,022	0,026	0,026	0,022	0,022	0,022	0,014
C _{алиф}	0,126	0,118	0,126	0,125	0,125	0,127	0,127	0,125	0,118
C _{карб}	0,002	0,002	0,001	0,004	0,004	0,002	0,002	0,003	0,014
C _{сул}	0,004	0,003	0,002	0,005	0,004	0,005	0,006	0,005	0,007

Согласно представленным в таблице 1 данным, при концентрации модификатора до 2 мас. % температура размягчения и структурно-групповой состав верхнего слоя полимерно-битумного вяжущего соответствует аналогичным показателям нижнего слоя, что позволяет говорить о стабильности модифицированных битумов при длительном хранении. В случае введения 8 мас. % и более модификатора в нефтяной битум качественные показатели для верхнего и нижнего слоя полимерно-битумного вяжущего заметно отличаются. Анализ полученных спектральных коэффициентов свидетельствует о наличии в верхнем слое большого количества карбонильных групп, которые представлены в основном винилацетатными звеньями, содержащимися в комбинированном модификаторе. Это свидетельствует о том, что в верхнем слое вяжущего содержится больше полимерного компонента, а значит, в ходе испытания на стабильность происходит расслоение полимер-битумной системы. Данный факт также подтверждается высокой разностью температур размягчения верхнего и нижнего слоя полимерно-битумного вяжущего.

Таким образом, применение ИК-спектроскопии для анализа стабильности полимерно-битумных вяжущих при хранении позволяет определить изменение в структурно-групповом составе вяжущего и оценить распределение полимера в объеме битума.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научного проекта № Т19М-049 «Разработка принципов создания битумно-полимерных композиционных материалов повышенной стабильности».

Литература

1. Гуреев, А. А. Нефтяные вяжущие материалы / А.А. Гуреев. – М. : Издательский дом «Недра», 2018. – 239 с.
2. Битумы и битуминозные вяжущие. Определение стабильности модифицированных битумов при хранении: ГОСТ EN 13399-2013. – Введ. 01.04.2016. – Минск: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2016. – 8 с.
3. Иванова, Л. В. ИК-спектметрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л. В. Иванова, Р. З. Сафиева, В. Н. Кошелев // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13, № 4. – С. 869–874.

УДК 665.775.4

Хаппи Вако Б. Ж., Шрубок А. О.

(Белорусский государственный технологический университет)

МОДИФИКАЦИЯ БИТУМОВ ВТОРИЧНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОМ

Повсеместное использование полиэтилентерефталата (ПЭТ) в производстве упаковки, пластиковых изделий приводит к накоплению большого количества полимерных отходов. В Республике Беларусь ежегодно возрастает количество собранных отходов ПЭТ-тары, однако вовлечение данного типа отходов в переработку составляет не более 15–20 %. Так на крупнейшем предприятии-переработчике отходов ПЭТ «РеПлас-М» (г. Могилев) производится порядка 7200 т/г ПЭТ-отходов, которые используются для производства полиэфирных волокон и ПЭТ-пленки обвязочной ленты [1].

Несмотря на то, что вторичный ПЭТ обладает практически такими же высокими прочностными и физико-механическими свойствами, как и первичный ПЭТ, возможность замены его на ПЭТ-отходы не всегда возможно из-за наличия в их составе различных полимерных и неполимерных примесей. Применение ПЭТ-отходов в строительной и дорожной отраслях допускает присутствие примесей, что сокращает процесс переработки вторичного ПЭТ [2].

В связи с вышеизложенным, использование вторичного ПЭТ для модификации нефтяных битумов представляет интерес, как с научной, так и с практической точек зрения.

В данной работе были изучены различные варианты введения вторичного ПЭТ в нефтяной битум. Исследования показали, что непосредственное введение ПЭТ в битум сопряжено с рядом проблем:

необходимость использования высоких температур при смешении ПЭТ с битумом способствует ускорению окисления углеводородов нефтяного битума, низкая совместимость ПЭТ с мальтеновой частью битума не позволяет получить однородное вяжущее. В связи с этим, создание стабильных ПЭТ-битумных композиций возможно при использовании растворителей или предварительной химической или термической переработке ПЭТ-отходов (рисунок 1).

Анализ возможных схем получения ПЭТ-битумных вяжущих показал, что одним из эффективных и малозатратных способов введения вторичного ПЭТ в нефтяной битум является использование растворителей и добавок, улучшающих совместимость полимерного модификатора с нефтяным битумом.



Рисунок 1 – Способы подготовки ПЭТ-отходов перед использованием для модификации битумов

Для приготовления полимерно-битумных вяжущих измельченные ПЭТ-отходы смешивали с низкотоксичным органическим растворителем в течение 5 мин при температуре 130-150°С в соотношении от 1 : 1 до 1 : 3, вводили полученную смесь в пластификаторе и смешивали с нефтяным битумом. Для полученных вяжущих были определены следующие показатели: однородность, температура размягчения, пенетрация, температура хрупкости, термоокислительная стойкость, стабильность полимерно-битумного вяжущего при хранении.

Установлено, что предложенный способ введения ПЭТ-отходов в нефтяной битум позволяет получать однородные и стабильные при хранении полимерно-битумные вяжущие. По своим эксплуатационным характеристикам модифицированные битумы соответствуют требованиям действующих стандартов.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научного проекта № Т19М-049 «Разработка принципов создания битумно-полимерных композиционных материалов повышенной стабильности».

Литература

1. Бурая, П. Ф. Переработка отходов пластмасс в Республике Беларусь / П. Ф. Бурая, Г. И. Морзак // Сборник материалов 74-й студенческой научно-технической конференции [Электронный ресурс] : секция «Инженерная экология», 16 мая 2018 г. / под общ. ред. И. А. Басалай. – Минск : БНТУ, 2018. – С. 20-26.
2. Шайерс, Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технология, практика / Дж. Шайерс. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. 640 с.

УДК 658.1:691

И. С. Ивановская, В. В. Ивановский

(Белорусский государственный технологический университет)

РЕГИОНАЛЬНЫЕ ЦЕПОЧКИ ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТИ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Торговля промежуточными товарами представляет сегодня приоритетное направление развития экономики, особенности ее глобализации и транснационализации.

Фрагментация технологических процессов и переделов на составляющие части путем размещения вспомогательных производств в различных странах способствует оптимизации налогообложения и издержек. Участие стран в глобальных цепочках добавленной стоимости позволяет торговать продукцией промежуточных технологических переделов и найти свое место в международном разделении труда, стать участниками «глобальной фабрики».

Концепция цепочек добавленной стоимости получила широкое распространение в научной и практической литературе и стала применяться для выявления конкурентных преимуществ компании и оценки эффективности их деятельности на мировом рынке. Впервые термин «цепочка добавленной стоимости» был предложен в 1960–1970 гг. Этот вопрос подробно рассмотрен М. Портером в его работе «Конкурентное преимущество». Под такой цепочкой М. Портер понимал «совокупность различных видов деятельности компании, направленных на разработку, производство, маркетинг, доставку и обслуживание своих продуктов».

Концепцию глобальных цепочек добавленной стоимости развивали такие исследователи как К. Беккер, Г. Дженеретф, Р. Кулмана,

Д. Вомак, Д. Джонс, Э. Пенроуз, Э. Каплински, П. Гиббон, Е. И. Шакирзянова, А. А. Быков, Е. Давыденко.

Международные организации, включая ОЭСР, ЮНКТАД и ВТО, активно используют тематику ГЦС для продвижения идей в сфере СМР, утверждая, что ГЦС предоставляют развивающимся странам уникальные возможности продвижения вверх «по лестнице» добавленной стоимости, позволяя экспортировать не только продукции высоких технологических переделов, но и промежуточные товары, доля которых составляет свыше 60%. ОЭСР и ВТО разработали совместную международную методологию по торговле добавленной стоимостью (Trade in Value-Added (TiVA)).

Участие в глобальных цепочках имеет как свои недостатки, так и преимущества, среди которых использование для экономического роста ресурсов и рынков сбыта стран-партнеров, получение доступа к технологиям и интеллектуальному потенциалу стран, что позволяет улучшить структуру экономики стран, принимающих звенья ГЦДС; использование своих сравнительных преимуществ для развития национальной промышленности без необходимости создания вертикально интегрированных отраслей, экономия времени и ресурсов на создание национальных производств, создание новых рабочих мест.

Удельный вес Республики Беларусь в мировой добавленной стоимости обрабатывающей промышленности колеблется от 0,11 до 0,16 %, это выше, чем у стран-соседей по СНГ, но существенно меньше, чем у стран вне СНГ. Республика Беларусь вошла в XXI в. с открытой и ориентированной на экспорт экономикой. Около 60% ее ВВП органично связано с внешними рынками, что определяет высокую зависимость страны от мировых тенденций экономического развития (табл. 1). [1].

Таблица 1 – Удельный вес отдельных стран в мировой добавленной стоимости обрабатывающей промышленности, %

Страна	2000	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Азербайджан	0,00	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02
Беларусь	0,14	0,13	0,15	0,14	0,14	0,14	0,11
Казахстан	0,05	0,16	0,19	0,2	0,21	0,19	0,16
Российская Федерация	0,87	1,88	2,01	2,15	2,18	1,82	1,17
Китай	6,57	18,48	20,20	22,06	24,18	24,58	25,80
США	26,61	17,61	16,56	17,06	17,07	17,32	18,85
Япония	17,57	10,68	9,88	9,91	7,95	7,41	7,04
Германия	6,89	6,56	6,70	6,24	6,36	6,61	6,00

Доля экспорта промежуточных товаров в общем объеме экспорта составляет 61,1%, в то же время доля промежуточных товаров

в импорте 63,9%, в том числе доля энергетических товаров в импорте порядка 26,4%. [1]

Наличие внутриотраслевых связей не противоречит мировым тенденциям по формированию внутреннего аутсорсинга. Это особенно характерно для Китая, где химическая промышленность получает 90% промежуточных товаров из отраслей внутри страны, образующих отчетливые химические кластеры. Китай отличается одним из самых высоких показателей протяженности глобальных цепочек добавленной стоимости.

Исследователями была рассчитана величина доли национальной добавленной стоимости в экспорте Республики Беларусь на основе методики, предложенной Koopman R., Wang Z. (2008) и Chen X. (2009), удельный вес в 2017 г. составил 81.8%. Схожую с Беларусью долю добавленной стоимости в экспорте имела Латвия, а у ряда государств Центральной и Восточной Европы, и особенно Венгрии и Словакии, она была существенно ниже. Это является одним из факторов, указывающим на относительно невысокий уровень вертикальной специализации и участия Беларуси в международных цепочках добавленной стоимости [2].

Многими исследователями отмечается возможность восстановления внутриотраслевой и межотраслевой кооперации в рамках ЕАЭС, что поможет не только встраиванию в глобальные цепочки корпораций с сырьевыми продуктами или продукцией низких технологических переделов, но и в первую очередь созданию таких цепочек в рамках Евразийского экономического союза [4]. Развитие кооперации между странами будет происходить при помощи разработки и реализации совместных проектов в приоритетных видах экономической деятельности, повышения уровня локализации действующих производств по сборке продукции, а также развития субконтрактации. В частности, высокая доля реального сектора (промышленности) во всех экономиках – это поле для восстановления промышленного производства, в том числе кооперации в сфере НИР и НИОКР, включая соответствующую подготовку кадров исследователей и инженерно-технического персонала. Воспроизведение перечисленных выше факторов на территории государств ЕАЭС, в том числе и Беларуси, вероятно, представляет собой необходимое условие для импортозамещения [4].

Ситуация, сложившаяся в последние три года на основных рынках реализации продукции предприятий белорусской промышленности, привела к существенным изменениям в структуре источников формирования добавленной стоимости. Жесткая конкуренция на

рынке стран СНГ, «ценовой демпинг» на российском рынке, отсутствие проработанных каналов сбыта продукции на европейские рынки привели к падению выручки по ценовому фактору. Падение доходов населения и падение ВВП в Республике Беларусь, а также резкое падение инвестиционной активности вызвали падение выручки по фактору объема продаж. До этого момента часто поставки на экспорт были для предприятий спасительной гаванью, где можно было компенсировать потери на внутреннем рынке за счет высокого уровня цен и развитой системы сбыта продукции.

В долгосрочном плане предприятия видят надежду на восстановление рынков и увеличение объема продаж, но в ближайшие 2-3 года ситуация на рынке белорусских продаж останется убыточной. Это противоречие вызывает борьбу интересов. С одной стороны, это интерес в сохранении объемов производства и недопущении снижения своей доли рынка, в вытеснении с рынка производителей других стран. С другой стороны – моментальная реакция на сокращение объемов продаж путем остановки производства и резкое сокращение расходов за счет уменьшения численности и накладных расходов.

Доходность продукции нефтепереработки позволяет обеспечить транспортное плечо порядка 500 км, транспортировка на более далекие расстояния становится невыгодной. Продукция нефтехимии обладает большим логистическим запасом. Однако на данном пути важно найти свою нишу в линейке нефтехимических продуктов, проработать варианты организации законченных цепочек с выпуском продукции конечного потребления.

Прирост объема рынка химической продукции опережает прирост мировой экономики и остается перспективным направлением инвестиционных вложений.

Вместе с тем стоит отметить, что перейти на производство нефтехимической продукции по крупнотоннажной схеме для НПЗ практически невозможно. На данном пути необходимо выстраивание в Республике Беларусь цепочек малотоннажных производств, которые будут работать начальный период времени на привозном сырье, а затем уже постепенно с реконструкцией и переходом ОАО «Нафтан» на нефтехимическую схему будут становиться потребителями отечественных полуфабрикатов.

Такой механизм будет способствовать созданию региональных цепочек добавленной стоимости, позволит просчитать балансы потребления химической продукции в стране, произвести правильный выбор мощностей установок в ОАО «Нафтан».

Литература

1. Промышленность Республики Беларусь: статист. сб. Минск: Нац. статист. ком. Респ. Беларусь. 2018. 272 с.
2. Точицкая И. Оценка добавленной стоимости в экспорте Беларуси. [Электронный ресурс] <https://www.ipm.by/webroot/delivery/files/wp2019r03.pdf>
3. World Investment Report 2013: Global Value Chains: Investment and Trade for Development, 2013 82 p.
4. Промышленная политика ЕАЭС: от создания к первым результатам под ред. С. С. Сидорского. М.: Евраз. эконом. комис., 2015 г. 56 с.

УДК 622

Горбаченко В.С.
(БелНИПИнефть)

АЛГОРИТМ ВЫБОРА МЕРОПРИЯТИЙ ПО ЗАЩИТЕ ОТ ХЛОРИДНЫХ СОЛЕЙ НА СКВАЖИНАХ НГДУ «РЕЧИЦАНЕФТЬ»

Более 90% добывающего фонда скважин РУП «Производственное объединение «Белоруснефть» НГДУ «Речицанефть» эксплуатируются в осложненных условиях, связанных с образованием на поверхности внутрискважинного оборудования асфальтосмолопарафиновых отложений, солей, а также с негативным воздействием коррозии. Многие месторождения находятся на последней 4-й стадии разработки, которые характеризуются значительной обводненностью скважинной продукции и повышенным солеобразованием в процессе добычи нефти.

Механизированный фонд скважин РУП «Производственное объединение «Белоруснефть», осложненный образованием хлоридных солей, составляет порядка 40 %. Попутно-добываемая вода, насыщенная минеральными солями, при движении по стволу скважины от забоя к устью, несет угрозу выпадения солей в осадок при определенных термобарических условиях. Отложения хлоридных солей (рисунок 1) приводят к преждевременному выходу из строя насосного оборудования, дополнительным непроизводительным затратам, потерям в добыче нефти и требуют проведения постоянных мероприятий по защите скважин от солеотложений.



Рисунок 1 – Хлоридная соль на подземном оборудовании

Для предотвращения отказов по причине солеотложений в НГДУ «Речицанефть» применяется пресная технологическая вода или вода из системы ППД, которая закачивается или непрерывно дозируется в скважину. Для осуществления закачки/дозировки пресной воды в скважину применяются следующие способы:

1. при помощи автоспецтехники и насосных агрегатов проведение периодических обработок пресной водой в затрубное пространство скважин (рисунок 2);
2. подача воды по водоводу к добывающим скважинам от трубопровода с водой системы ППД;
3. применение дозаторных емкостей (обогреваемых/без подогрева) с пресной водой (рисунок 3);
4. применение секционного центробежного насоса (ЦНС) для раскочки воды из автоцистерны или накопительной емкости (рисунок 4).



Рисунок 2 – Схема закачки пресной воды при помощи насосного агрегата (НА) и автоцистерны (АЦ)



Рисунок 3 – Дозаторный блок (ДБ) с греющей емкостью (ЕГ) для подачи пресной воды на рассоление подземного оборудования



Рисунок 4 – ЦНС с накопительной емкостью (ЕН)

На текущий момент предложено еще одно техническое решение по закачке пресной воды в скважину, которое заключается в оптимизации насоса, которым оборудована автоцистерна. При реализации этого подхода закачка воды в скважину осуществляется плунжерным насосом автоцистерны, который позволяет производить закачку жидкости с давлением нагнетания до 50 атм, что выше давления газа в затрубном пространстве скважины (рисунок 5).

В настоящее время планирование мероприятий по борьбе с солевыми отложениями на подземном скважинном оборудовании, путем закачки в скважину пресной воды, основывается на мониторинге плотности попутной воды. При достижении удельного веса попутной воды значения 1,19 г/см³ и более требуется проведение обработки скважины пресной водой для предотвращения отложения хлоридных солей в осадок.

В большинстве случаев, при обработках пресной водой, по скважинам установлен фиксированный межочистной период (МОП), величина которого зависит и определяется рядом фактических данных

(дебит, обводненность, удельный вес попутной воды, скорость выхода на высокоминерализованную воду после обработок, наличие утечек в насосном оборудовании и пр.). С целью снижения объемов закачки пресной воды проводятся мероприятия по оптимизации (увеличению) МОП, которые не всегда имеют положительный результат и могут стать причиной заклинивания подземного насосного оборудования.

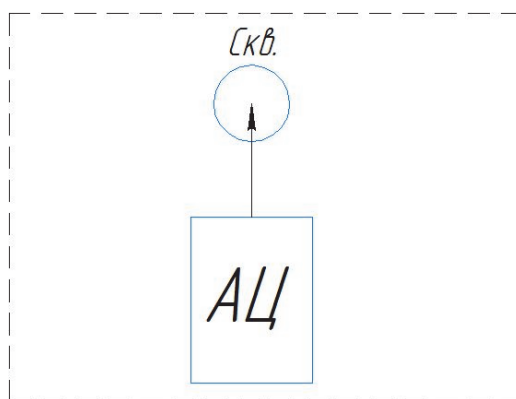


Рисунок 5 – Технологическая схема закачки пресной воды в скважину при помощи автоцистерны с плунжерным насосом

С целью определения оптимального объема и межочистного периода при обработках пресной водой в БелНИПИнефть разработана программа проведения соответствующих исследований на скважинах НГДУ «Речицанефть», осложненных хлоридными солями. Проведение данных исследований позволит выработать алгоритм действий при подборе оптимального МОП по обработкам пресной водой без рисков последующего засоления скважины.

На текущий момент основным мероприятием по предотвращению и удалению солевых отложений с поверхности скважинного оборудования является закачка/дозировка пресной воды в скважины. Выбор способа подачи пресной воды обосновывается экономической и технологической целесообразностью для той или иной скважины.

Для разработки алгоритма действия по подбору оптимального режима обработок пресной водой без рисков засоления подземного скважинного оборудования в БелНИПИнефть разработана программа проведения соответствующих исследований на скважинах НГДУ «Речицанефть», анализ результатов которой позволит определить оптимальный объем и межочистной период при обработках пресной водой. Выполнение программы исследований планируется на 2021 год.

Дегтярёв Ф.В.
(РУП «Производственное объединение «Белоруснефть»
БелНИПИнефть)

ИНГИБИРУЮЩИЙ БУРОВОЙ РАСТВОР ДЛЯ БУРЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НАДСОЛЕВОГО КОМПЛЕКСА ПРИПЯТСКОГО ПРОГИБА

Бурение надсолевых отложений Припятского прогиба часто сопровождается осложнениями:

- ухудшение свойств и показателей рабочей жидкости за счет концентрированного загущения глинистой фазой;
- наработка раствора, увеличение отходов бурения, перерасход химических реагентов;
- потери устойчивости ствола, осыпи и обвалообразования;
- сужения ствола, кавернообразования;
- сальникообразования, затяжки, посадки, проработки;
- ухудшение технико-экономических показателей бурения;
- удорожание затрат на бурение скважины.

Описанные осложнения вызваны геологическими особенностями надсолевого комплекса, а также несовершенством применяемых технологий.

К геологическим особенностям надсолевого комплекса Припятского прогиба можно отнести большую протяженность интервала (до 3550 м) и чередование по разрезу пестроцветных глин, мергелей, алевролитов, песков и песчаников [1], что дополнительно усугубляет обозначенные выше проблемы: глинистые породы при контакте с фильтратом бурового раствора склонны к сильному набуханию, неустойчивые песчаники и алевролиты могут вызывать осыпи и обвалообразования.

Решить большинство из описанных проблем позволяет использование ингибирующего бурового раствора. Основное назначение такого бурового раствора – снижение набухания и диспергации глин, минимизация влияния глинистого шлама на структурно-реологические и фильтрационные показатели раствора [2].

В научном институте БелНИПИнефть РУП «Производственное объединение «Белоруснефть» разработана рецептура ингибирующего бурового раствора (ИБР). Разработка основывалась на подборе эффективного ингибитора для конкретных образцов породы, отобранных при бурении интервала (шлам и глина, образующая сальники) [3-5]. На протяжении пяти лет данная рецептура была использована при

бурении надсолевого комплекса девяти скважин на различных месторождениях Припятского прогиба [6].

Основой ингибирующего бурового раствора является ксантановый биополимер, в качестве стабилизатора фильтрации выступает низковязкая полианионная целлюлоза, органическим ингибитором глин является реагент гликолевого ряда, а минеральным ингибитором – хлорид калия. Компонентный состав бурового раствора ИБР представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Компонентный состав бурового раствора ИБР

№	Реагент	Функция в буровом растворе
1	Вода	Основа бурового раствора
2	Бактерицид	Предотвращение биодеструкции
3	Биополимер ксантанового типа	Образование структуры
4	Калия гидроксид	Регулятор щелочности для поддержания показателя pH
5	Полианионная целлюлоза низковязкая	Снижение фильтрации
6	Калий хлористый	Минеральный ингибитор глин
7	Мел высокодисперсный	Коркообразователь, утяжелитель
8	Доломитовый наполнитель	Коркообразователь, утяжелитель
9	Реагент гликолевого ряда	Органический ингибитор глин

Буровой раствор ИБР использован при бурении надсолевого комплекса на девяти скважинах различных месторождений Припятского прогиба:

- Речицкое месторождение: скв. 332, скв. 223, скв. 219;
- Мармовичское месторождение: скв.114;
- Надвинское месторождение: скв. 39;
- Некрасовское месторождение: скв.41, скв. 35, скв. 37;
- Карташовское месторождение: скв. 22.

Собраны материалы об изменении технологических параметров ингибирующего бурового раствора в процессе бурения (условная вязкость и содержание коллоидной фазы (по тесту метиленового синего – МВТ)). Подробный анализ данных материалов позволил определить закономерности их изменения: увеличение значений параметров условной вязкости и МВТ происходит при бурении более глубоких интервалов надсолевого комплекса. Это связано в первую очередь с накоплением в буровом растворе выбуренной породы (шлама), так как эффективность работы системы очистки бурового раствора составляет не более 50%. Вследствие этого возникает необходимость в разбавлении или замещении части рабочего раствора, что в свою

очередь, приводит к увеличению времени бурения интервала и росту затрат на химреагенты.

В таблице 2 кратко представлены результаты использования ИБР на каждой скважине. За время бурения взято время непосредственно бурения, без учета времени, затраченного на спускоподъемные операции, каротаж и подготовку ствола скважины к спуску и цементированию колонны.

Таблица 2 – Результаты использования ИБР

Скважина	Интервал бурения с использованием ИБР, м	Время бурения, ч	Сокращение времени бурения, ч
114 Мармовичская	225-775	144	15
332 Речицкая	205-690	120	53
223 Речицкая	215-1455	288	17
219 Речицкая	205-655	104	69
39 Надвинская	215-775	192	-64
41 Некрасовская	290-3050	1056	324
35 Некрасовская	285-2890	1312	206
37 Некрасовская	290-2900	1173	201
22 Карташовская	360-2490	604	34
Суммарно сокращение времени бурения, ч			855

Анализируя данные приведенные в таблице 2, можно сделать вывод о том, что в целом результаты использования ингибирующего бурового раствора при бурении надсолевого комплекса Припятского прогиба на девяти скважинах удовлетворительные. На 88,8% скважин получено сокращение времени бурения интервала по сравнению с базовыми (за базовые принимались скважины со сходными характеристиками: близкое расположение, схожесть геологического строения, время строительства скважины – не старше 15 лет и т.д.). Увеличение времени бурения на скв. 39 Надвинская связано не с использованием ингибирующего бурового раствора, а в первую очередь с технологическими недостатками применяемого оборудования (недостаточная эффективность системы очистки бурового раствора, поломки оборудования буровой установки и т.д.), а также несовершенством технологий в целом.

Результаты, полученные во время использования ингибирующего бурового раствора разработки БелНИПИнефть (сокращение времени бурения под первую техническую колонну в среднем на 95 ч на каждой скважине) свидетельствуют об эффективности, экономической целесообразности и востребованности подобных решений для процесса бурения.

Следующим этапом является дальнейшее внедрение в эксплуатацию ингибирующего бурового раствора на других объектах, отработка технологии эксплуатации для предотвращения значительных изменений параметров в процессе бурения, а также, при необходимости, дооснащение рецептуры реагентами для усиления ингибирующих или крепящих свойств.

Литература

1. Махнач, А.А. Введение в геологию Беларуси / А.А. Махнач; нуч.ред. А.В.Матвеев. – Мн.: Ин-т геол.наук НАН Беларуси, 2004. – 198 с.
2. Егорова, Е.В. Разработка ингибирующего бурового раствора для бурения в глинистых отложениях. Автореф. дис. канд. техн. наук. – Астрахань, 2010. – 194 с.
3. Дегтярёв, Ф.В. Создание ингибирующего бурового раствора для бурения надсолевых отложений Припятского прогиба / Ф.В. Дегтярёв [и др.] // Нефть.Газ.Новации. – 2018. – №6 (211). – С. 28–31.
4. Дегтярёв, Ф.В. Оценка воздействия минерального и органического ингибиторов на бентонитовую глину / Ф. В. Дегтярёв // Георесурсы. – 2018. – №20(4) Ч.1. – С. 355–358.
5. Дегтярёв, Ф.В. Реализация системного подхода при подборе компонентов для бурового раствора, используемого при бурении пород надсолевого комплекса Припятского прогиба / Ф. В. Дегтярёв // Нефтяник полесья. – 2019. – №2(36) – С. 58-63.
6. Дегтярёв, Ф.В. Применение ингибирующего бурового раствора для бурения глинистых отложений надсолевого комплекса Припятского прогиба / Ф. В. Дегтярёв // Neftegaz.RU. – 2020. – №9(105) – С. 114-116.

УДК 665.6

**Аль-Разуки А. А., Грушова Е. И.,
Шариф А. С., Карпенко О. В., Жолнеркевич В. И.**
(Белорусский государственный технологический университет)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ

На эффективность экстракционных процессов разделения углеводородных смесей влияет ряд факторов [1, 2], среди которых к числу основных относятся качество сырья и природа растворителя. Поэтому

разработке эффективных растворителей уделяется достаточно большое внимание.

В данной работе представлены результаты исследования новых систем растворителей следующего состава:

- изопропиловый спирт (ИПС) – толуол;
- ИПС – метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ);
- тетрагидрофуруриловый спирт (ТГФС) – толуол;
- циклогексанон – толуол;

Испытание проводили по известной методике [3, 4].

Депарафинизацию проводили при температуре -15°C и соотношении компонентов в системе растворителей 60:40. Полученные результаты сопоставляли с данными депарафинизации масляного сырья, осуществляемой в промышленной системе растворителей ацетон – толуол. Результаты эксперимента представлены в таблицах 1, 2 и на рисунках 1–3.

При депарафинизации рафинатов, выделенных из вакуумного дистиллята ВД-3 фенолом в ОАО «Нафтан» (таблица 1), наиболее эффективно процесс проходит, если в качестве растворителей используются составы ИПС – толуол (60:40) и циклогексанон – толуол (60:40). В результате возрастает выход депарафинированного масла при разделении рафината из ВД-3, выделяемый гач имеет температуру плавления на 2°C выше в сравнении с гачем, полученным по известной технологии, где растворитель состоит из ацетона и толуола. Показатели преломления депарафинированного масла меньше, чем в опытах, где растворитель ацетон – толуол. Это свидетельствует о более высокой селективности разделения в присутствии новых растворителей.

Незначительно уступает растворителям ИПС – толуол и циклогексанон – толуол по эффективности воздействия на процесс депарафинизации растворитель состава ИПС – МТБЭ.

Таблица 1 – Показатели депарафинизации рафината ($n_D^{50} = 1,4740$), выделенного из вакуумного дистиллята ВД-3 экстракцией фенолом

Растворитель	Депарафинированное масло			Гач	
	ВЫХОД, мас. %	n_D^{50}	v_{50}/v_{60}	ВЫХОД, мас. %	$t_{пл}, ^{\circ}\text{C}$
Ацетон – толуол (60:40)	91,22	1,4760	1,38	8,78	60
Изопропиловый спирт – толуол (60:40)	92,88	1,4750	1,41	7,12	62
Изопропиловый спирт – МТБЭ (60:40)	91,37	1,4744	1,47	8,63	61
Циклогексанон – толуол (60:40)	92,32	1,4725	1,46	7,68	62

Таблица 2 – Показатели депарафинизации рафината ($n_D^{50} = 1,4820$), выделенного из вакуумного дистиллята ВД-3 экстракцией N-метилпирролидоном

Растворитель	Депарафинированное масло			Гач	
	ВЫХОД, мас. %	n_D^{50}	v_{40}/v_{60}	ВЫХОД, мас. %	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$
Ацетон – толуол (60:40)	90,30	1,4842	2,56	9,70	62
Изопропиловый спирт – толуол (60:40)	90,50	1,4835	1,94	9,50	65
ТГФС – толуол (60:40)	90,75	1,4832	2,34	9,25	67
Циклогексанон – толуол (60:40)	90,21	1,4830	–	9,79	65

Аналогичные результаты получены и при депарафинизации рафината, выделенного из вакуумного дистиллята ВД-3 N-метилпирролидоном (таблица 2). Однако более эффективно процесс проходит в среде ТГФС – толуол.

На рисунках 1–3 отображены зависимости выхода депарафинированного масла и качества гача от природы перерабатываемых рафинатов для перспективных растворителей. Выход депарафинированного масла с увеличением вязкости рафинатов снижается (рисунке 1). При этом во всех случаях выход депарафинированного масла, полученного в среде нового растворителя ИПС – толуол, больше, чем по традиционной технологии. При использовании растворителя циклогексанон – толуол (рисунок 2) эта зависимость носит более сложный характер.

Новый растворитель ИПС – толуол обеспечивает более качественное выделение твердых компонентов из дистиллятов любой вязкости (рисунок 3), так как показатель $t_{пл}^1 / t_{пл}^2 > 1$, т. е. температура плавления гачей при выделении их в среде ИПС – толуол ($t_{пл}^1$) выше температуры плавления гачей при выделении их в среде промышленного растворителя ацетон – толуол ($t_{пл}^2$).

Эффективность действия новых растворителей была протестирована и подтверждена в процессе очистки вакуумных дистиллятов по «обратной» схеме, когда на первой стадии сырье подвергали депарафинизации и далее полученный депарафинированный вакуумный дистиллят очищали от низкоиндексных компонентов методом жидкостной экстракции N-метилпирролидоном.

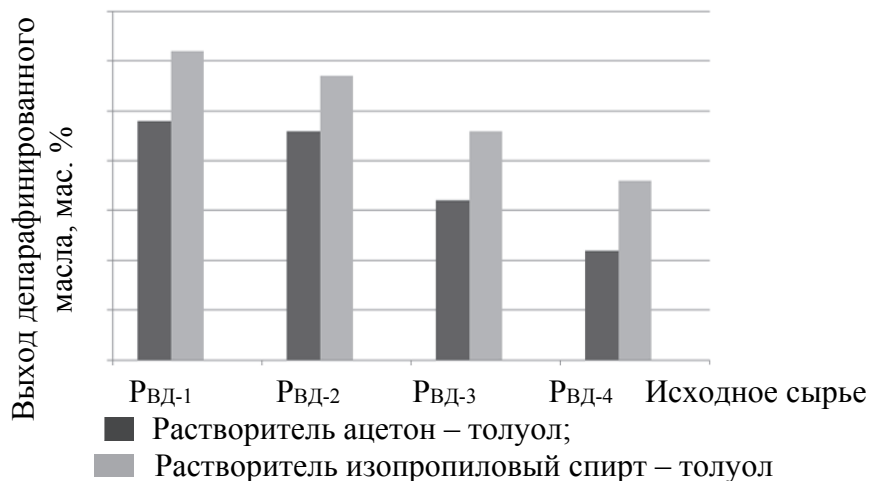


Рисунок 1 – Зависимость выхода депарафинированного масла от природы перерабатываемого рафината (RVД-i)

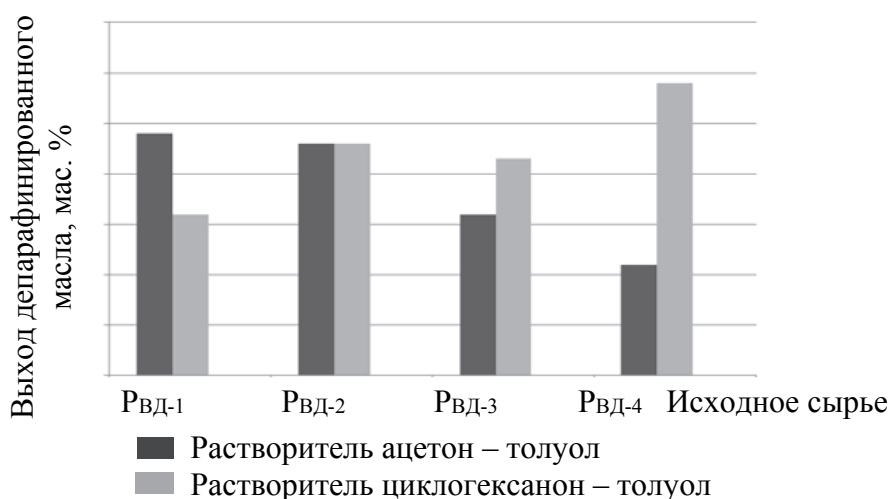
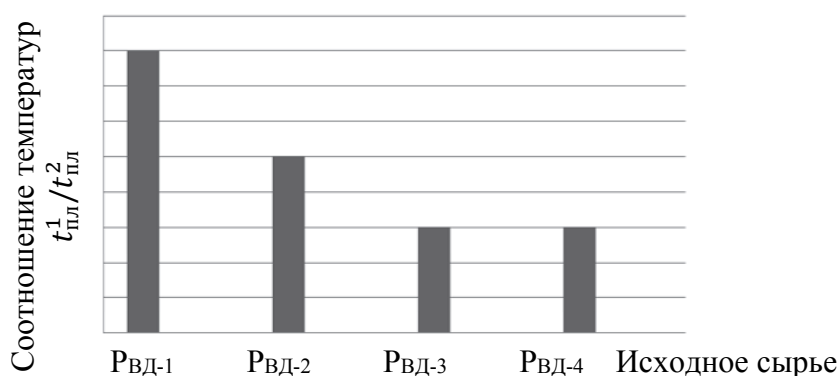


Рисунок 2 – Зависимость выхода депарафинированного масла от природы перерабатываемых рафинатов



$t^1_{пл}$ – температура плавления гача при его выделении в среде изопропиловый спирт – толуол, °С

$t^2_{пл}$ – температура плавления гача при его выделении в среде ацетон – толуол, °С

Рисунок 3 – Зависимость отношения $t^1_{пл}/t^2_{пл}$ от природы перерабатываемых рафинатов

Таким образом, среди новых испытанных растворителей для низкотемпературной депарафинизации наибольший интерес для практики представляют системы, содержащие в качестве полярного компонента изопропиловый спирт, или тетрагидрофуруриловый спирт, или циклогексанон. Однако наиболее доступными с точки зрения наличия промышленного производства являются циклогексанон и изопропиловый спирт.

Литература

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : учеб. пособие. В 4 ч. Ч. 3 : Производство нефтяных смазочных материалов // В. М. Капустин, Б. П. Тонконогов, И. Г. Фукс. – М.: Химия, 2014. – 321 с.
2. Совершенствование технологии получения базовых минеральных масел и парафинов / Е. И. Грушова, О. В. Карпенко, О. В. Лабкович, А. А. Аль-Разуки // Труды БГТУ. – 2015. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 126–128.
3. Нигматуллин, И. Р. Разработка и применение растворителя ацетон – метил-трет-бутиловый эфир для производства нефтяных масел и парафинов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / И. Р. Нигматуллин; Уфин. гос. нефтяной техн. ун-т. – Уфа, 2002. – 24 с.
4. Grushova, Evgeniya I. The Effect of Cyclohexanol in Extraction Processes in the Production of Mineral Oils / Evgeniya I. Grushova, Ahmed A. Al-Razoqi, Aymen R. Alrashedi // International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering (IJPPE). – 2017. – Vol. 3, issue 4. – P. 78–80.

УДК 338.45:665.6

В. В. Ивановский

(Белорусский государственный технологический университет)

ОБЗОР ЭКОНОМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

По оценкам экспертов до 2030 г. предполагается изменение структуры потребления химической продукции по причине совершенствования технологии строительства дорог, внесения удобрений, изменений экологических требований. Рыночные сегменты, связанные с химической продукцией на протяжении последних десяти лет активно развиваются.

Существующие в Республике Беларусь предприятия не выдерживают конкуренции с иностранными производителями в связи с устаревшим оборудованием и технологиями. Продукция, выпускаемая на таких предприятиях, не соответствует требованиям рынка. Основное сырье является импортным, при этом небольшим частным производителям приходится закупать сырье у посредников, что увеличивает себестоимость изготовления продукции.

На основе данным Национального статистического комитета Республики Беларусь за 2019 г. торговля по разделу 06 «Продукция химической и связанных с ней отраслей промышленности» была разработана таблица, представленная в таблице.

Таблица – Продукция химической и связанных с ней отраслей промышленности 2019 г. (код раздела 06)

Группа	Экспорт тыс. долл. США	Импорт, тыс. долл. США	Сальдо, т	Сальдо, тыс. долл. США
Продукты неорганической химии	56 302	254 539	-453714,5	-198237
Органические химические соединения	263 242	610 835	-165057,9	-347592,6
Фармацевтическая продукция	277 682	845 159	1573,5	-567477,1
Удобрения	3 260 738	73 549	12042671,7	3187189
Экстракты дубильные или красильные	112 737	242 898	30187,4	-130161,2
Косметические средства	150 760	316 164	-17217,4	-165404,4
Мыло; моющие средства	81 123	274 304	-83872,6	-193181,4
Белковые вещества;	25 241	51 447	-5465,5	-26205,9
Взрывчатые вещества;	10 311	8 769	4438,4	1542,8
Фото- и кинотовары	2 799	15 922	-1053,0	-13122,5
Прочие химические продукты	268 130	378 670	-75942,8	-110540
Итого	4 509 066	3 072 256		1 436 810

Анализируя данную таблицу можно сделать следующие выводы:

По всем группам химической продукции наблюдается отрицательное сальдо внешней торговли, за исключением группы «Удобрения»;

Наибольшее отрицательное сальдо наблюдается по группе «Фармацевтическая продукция» в размере 567,5 млн. долл. США.

При этом в натуральном выражении организации Республики Беларусь поставили на экспорт по группе «Фармацевтическая продукция» на 1,5 тыс. т. больше продукции чем завезли. Таким образом,

средний уровень цен импортированной в Республику Беларусь фармацевтической продукции превышает уровень цен на экспортную продукцию. Подобная ситуация характерна и по группе «Удобрения».

Среднее превышение уровня цен на импортируемую продукцию над экспортными ценами по разделу «Продукция химической и связанных с ней отраслей промышленности» составляет 70%. Можно сделать вывод, что структура потребления и структура производства по разделу 06 «Продукция химической и связанных с ней отраслей промышленности» не соответствуют друг другу. Также на рынке страны имеется большой потенциал по увеличению производства импортозамещающей продукции за счет увеличения производства соответствующей структуре потребления продукции.

Организация производств на территории Республики Беларусь во многом связана с политикой импортозамещения. Однако экономически обоснованные мощности новых предприятий превосходят потребности белорусского рынка и 40–50% мощностей должны загружаться за счет экспортных поставок.

Такое положение создает дополнительные сложности для белорусских инвесторов. Можно отметить, что большинство из производителей химической продукции имеют в своем уставном фонде иностранный капитал. При этом, чаще всего участником совместных предприятий выступают предприятия из Западной Европы, которые участвуют в создании новых производств своим оборудованием и технологиями, белорусская же сторона предоставляет площади для производства и трудовые ресурсы.

Успешно входят на белорусский рынок прямые иностранные инвестиции, основанные на современных технологиях и участии правительства РБ, как заказчика импортозамещающего производства. Так у инвестора появляются гарантии загрузить производство на уровне точки безубыточности, а огромный российский рынок, в который интегрирован рынок Республики Беларусь, позволяет рассчитывать на возможность поставлять на него продукцию без таможенных преград. Возможность выхода на российский рынок удерживает инвесторов на белорусском рынке, многие репрезентативные предприятия существуют уже порядка 25 лет и прошли несколько стадий модернизации, за счет реинвестирования заработанной на белорусском рынке прибыли. Но часть инвесторов выводят капиталы в пользу открытия филиалов непосредственно в Российской Федерации. С учетом событий 2019-2020 гг. по закрытию границ из-за пандемии и релокации многих бизнесов, данная тенденция может усилиться. Таким образом можно прогнозировать сокращение иностранных инвестиций на рынок

Республики Беларусь по товарным группам, производимым из привозного сырья.

Лучше обстоят дела у тех предприятий, которые созданы инвесторами из крупных вертикально интегрированных объединений, включающих новое производство в РБ в свои цепочки создания добавленной стоимости. Тогда большинство продукции таких предприятий уходит на рынки Западной Европы. Такие инвесторы в первую очередь ищут возможность использовать относительно не дорогие трудовые ресурсы Республики Беларусь и получить инвестиционные преференции от белорусских властей. Примером может служить СООО «Манули Гидравликс Мануфактуринг Бел».

Можно сформировать два наиболее вероятных варианта сценария развития рынка химической продукции: пессимистический и инертный.

Пессимистический сценарий будет основываться на предположении медленного выхода экономик из кризиса 2020 г. вызванного пандемией. Сокращения доходов населения и как следствие ощутимым падением спроса. Ростом безработицы. В Западной Европе падение ВВП прогнозируют на уровне 12%, в Российской Федерации 3-4%.

При реализации данного сценария, могут до 2025 года сократить объемы производства предприятия, вслед за сокращением производства в машиностроении и строительстве. Сохранить объемы производства позволит рост производства сельскохозяйственной и пищевой отраслей, однако придется существенно снизить цены из-за роста ценовой конкуренции со стороны китайских производителей.

Программы реконструкции и ремонта дорог позволят сохранить и нарастить объемы производства предприятиям, производящим краски для разметки дорог.

При реализации инертного варианта развития экономической ситуации, экономики стран в течении 2021-2022 гг. восстановят темпы роста ВВП. В данном случае белорусские производители могут рассчитывать на приток дополнительных инвестиционных ресурсов, что позволит вести расширенное воспроизводство основных средств предприятий. Также ожидается изменение структуры производимой продукции. В своих программах развития многие производители указывают необходимость роста качества производимой продукции с выходом на новые ассортиментные позиции с более высокой добавленной стоимостью.

Привлечение инвестиций на белорусский рынок также будет связано с вхождением отечественных производителей в вертикально интегрированные компании. Такой вариант возможен у производителей косметических, фармакологических товаров, производителей удобрений.

Рынок Российской Федерации останется основным для белорусских производителей. По рассмотренным выше группам товаров с 2007-по 2019 г. доля российского рынка в экспортных поставках достигает 76% и сократилась за 12 лет только на 7 п.п. В свою очередь российские производители нарастили объем импорта в РБ на 3 п.п.

Белорусские производители нуждаются в инвестициях на изменение структуры производимой продукции. Рост качества и кастомизация продукции будут основными драйверами развития рынков пластмассовой, резиновой и химической продукции.

Литература

1. Промышленность Республики Беларусь: статист. сб. Минск: Нац. статист. ком. Респ. Беларусь. 2020. 272 с.

УДК 622.276.6

К.С. Карсеко

(РУП «Производственное объединение «Белоруснефть»,
БелНИПИнефть)

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПАВ-ПОЛИМЕРНОГО ЗАВОДНЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В настоящее время около 90% добычи нефти в мире осуществляется с использованием первичных и вторичных методов разработки. Количество нагнетаемой в пласт воды часто значительно превышает объем добываемой нефти. Тем не менее, средний коэффициент извлечения не превышает 50%, т.е. более 50% нефти остается в пласте. Это доказывает необходимость поиска технологий, повышающих коэффициент вытеснения и охват пласта воздействием.

Среди всех методов увеличения нефтеотдачи химические методы (закачка щелочей, ПАВ, полимеров – ASP flooding) являются наиболее эффективными. Вместе с тем, данные методы являются наиболее сложными и требуют детального изучения.

ASP представляет собой метод комплексного воздействия на пласт водными растворами щелочей, ПАВ и полимеров. Каждый из перечисленных химических агентов выполняет в этой технологии свои функции. В данной работе рассматривается оценка эффективности ПАВ-полимерного заводнения с помощью гидродинамического моделирования.

Произвести оценку эффективности внедрения ПАВ-полимерного заводнения можно только используя большое количество надежных исходных данных. Оценка целесообразности внедрения метода является комплексной задачей и включает стадии лабораторных и фильтрационных испытаний, а также этап моделирования, на котором происходит верификация, уточнение параметров и непосредственно прогнозирование возможной дополнительной добычи нефти.

Остаточная нефтенасыщенность может быть снижена за счет увеличения капиллярного числа. Возможность довытеснения нефти растворами ПАВ в основном прогнозируется на основании их способности уменьшать капиллярные силы, повышая тем самым значения капиллярного числа N_c , характеризующего соотношение между вязкими и капиллярными силами

$$N_c = \frac{\mu \cdot v}{\sigma}, \quad (1)$$

где μ – вязкость вытесняющей жидкости; v – линейная скорость фильтрации; σ – межфазное натяжение на границе нефть-вытесняющая жидкость.

На рисунке 1 представлена кривая капиллярных чисел. При достижении критического значения капиллярного числа остаточная нефтенасыщенность начинает снижаться. Большие значения капиллярных чисел приводят к повышению коэффициента вытеснения.

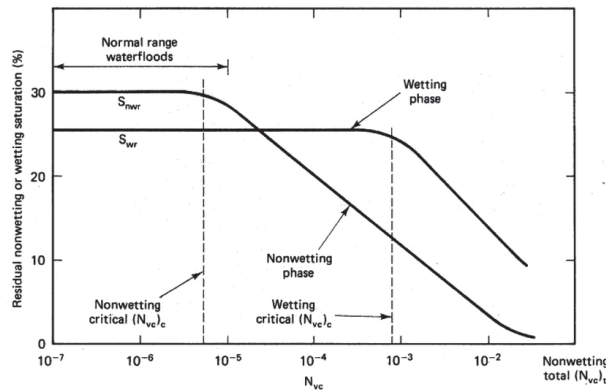


Рисунок 1 – Кривая капиллярных чисел [1]

Ось X – значения капиллярных чисел, д.е.;
ось Y – остаточная нефтенасыщенность, %.

При гидродинамическом моделировании ПАВ-заводнения данный механизм моделируется путем задания зависимости формы относительных фазовых проницаемостей от капиллярного числа (рисунок 2).

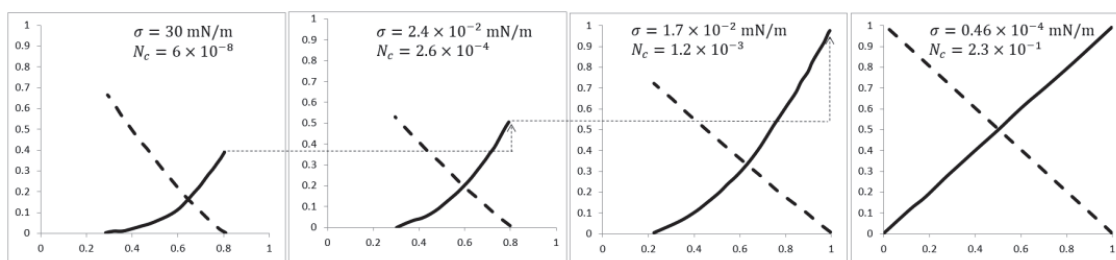


Рисунок 2 – Формы относительных фазовых проницаемостей при различных значениях капиллярных чисел и межфазных натяжений на границе нефть-вытесняющая жидкость [2]

Ось X – водонасыщенность, д.е.; ось Y – значение относительной проницаемости, д.е.; пунктирная линия – нефть; сплошная линия – вода.

На эффективность нефтеотдачи, особенно для обводненного пласта, влияет отношение подвижности вытесняющего раствора (λ_w) к подвижности вытесняемой нефти (λ_o):

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} \quad (2)$$

Нефтеотдача продуктивных пластов определяется совокупностью целого ряда факторов, из которых отношение подвижностей воды и нефти является одним из наиболее важных. Для большинства залежей нефти отношение подвижностей оказывается неблагоприятным. Относительная подвижность больше 1 может способствовать образованию так называемых «языков вытеснения» и привести к прорыву воды к добывающим скважинам, поэтому оптимальной считается величина относительной подвижности равной или же меньше 1.

Водорастворимый полимер увеличивает вязкость нефтewытесняющей жидкости, приближая ее к вязкости вытесняемой нефти. В результате повышаются эффективность вытеснения и охват пласта воздействием.

После этапа подбора оптимального состава ПАВ-полимерной композиции, наиболее эффективно работающего в условиях месторождения, следующим этапом является воспроизведение результатов фильтрационного эксперимента в гидродинамическом симуляторе с целью уточнения или определения отдельных параметров (адсорбция, эффективная вязкость, недоступный поровый объем). Чтобы произвести адаптацию фильтрационных экспериментов, были созданы 4 одномерные (1D) модели, отличающиеся количеством ячеек по оси Z. Это было сделано для того, чтобы оценить, как количество ячеек влияет на качество получаемых результатов. Результаты расчетов на моделях показали, что увеличение ячеек больше 9 в сечении не приводит

к значительному повышению точности расчетов (рисунок 3). При этом время расчета модели с 225 ячейками в сечении составляло больше 2 часов, а модели с 9 ячейками – 5 минут.

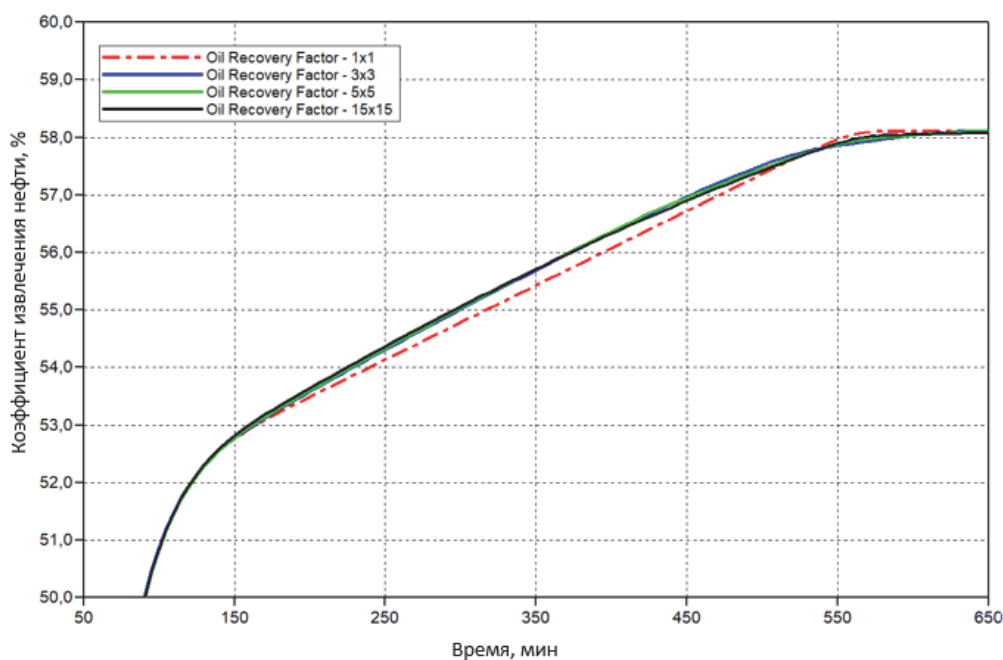


Рисунок 3 – Коэффициент извлечения нефти при использовании моделей с различным количеством ячеек в сечении

Количество ячеек в сечении: красный цвет – 1, синий цвет – 9, зеленый – 25, черный – 225

Процесс адаптации носил итерационный характер. Основными параметрами для сравнения были выход реагентов (ПАВ и полимера), коэффициент вытеснения, перепад давления. Как видно из рисунка 4, удалось достичь приемлемого уровня сходимости.

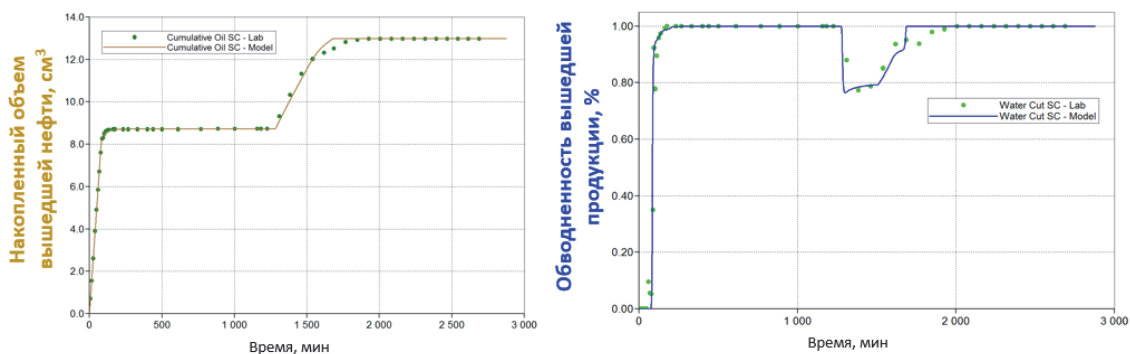


Рисунок 4 – Результаты настройки модели фильтрационного эксперимента на фактические результаты

Точки – экспериментальные данные (фактические),
линии – результаты адаптации модели.

После адаптации результатов фильтрационных исследований уточненные параметры (адсорбция, эффективная вязкость, остаточный фактор сопротивления, недоступный поровый объем) были использованы для моделирования опытного участка на полномасштабной модели с целью выбора оптимального варианта применения технологии и оценки эффективности.

Литература

1. Lake, L.W. 1989. Enhanced Oil Recovery, 43-77 Englewood Cliffs: New Jersey Prentice-Hall.

2. Van Quy, N., Labrid, J., A Numerical Study of Chemical Flooding- Comparison with Experiments, Paper SPE 10202. Presented at the 1981 SPE Annual Technical conference and Exhibition, San Antonio, Soc. Pet. Eng. J., 1983.

УДК 622.276

Н.И. Будник

(РУП «Производственное объединение «Белоруснефть»,
БелНИПИнефть)

РЕЗУЛЬТАТЫ ВНЕДРЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ЗАСОЛОНЕННЫХ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ НА БЕРЕЗИНСКОМ НЕФТЯНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ (ПРИПЯТСКИЙ ПРОГИБ)

В настоящее время на разрабатываемых месторождениях Припятского прогиба около 65 % всех остаточных извлекаемых запасов Припятской нефтегазоносной области относятся к трудноизвлекаемым. Более 50 % из которых приурочены к низкопроницаемым породам-коллекторам. Низкая проницаемость пород-коллекторов обусловлена литолого-фациальными условиями осадконакопления, тектонической активностью бассейна седиментации, а также вторичными процессами катагенетической минерализации.

Засолонённость низкопроницаемых пластов (катагенетическая кольматация пустотного пространства пород-коллекторов галитом и другими минералами) характерна для подсолевых и межсолевых залежей нефти многих нефтесоленосных районов мира (Триасовая провинция в Алжире, бассейн Мичиган в США, Иркутский амфитеатр и Тунгусский бассейн в России) в том числе и для Припятского прогиба в Беларуси [4]. Как правило, наряду с галитом, в порах, трещинах

и кавернах пород-коллекторов присутствуют ангидрит, доломит и кальцит. Однако эти минералы, в отличие от галита, характеризуются весьма низкой растворимостью в пресной воде и не представляют значительного интереса для совершенствования технологии разработки залежей нефти. [1]. Катагенетическая галитизация обусловила значительное снижение пористости и проницаемости пород-коллекторов на многих нефтяных месторождениях Припятского прогиба [2].

Наиболее интенсивное проявление вторичного галитообразования имело место на территории Северной зоны прибортовых уступов (СЗПУ) Припятского прогиба. Галит, наряду с вторичными кальцитом и ангидритом, обусловил значительное снижение первичной пористости и проницаемости горных пород [4]. На площади СЗПУ открыты и разрабатываются Прохоровское, Судовицкое, Березинское, Восточно-Березинское, Северо-Березинское, Отрубовское и Геологическое месторождения нефти.

После всестороннего изучения проблемы катагенетической минерализации пород-коллекторов нефтяных месторождений Припятского прогиба коллективом специалистов института БелНИПИнефть (В.Г. Жогло, Н.А. Демяненко, Н.И. Будник, Н.М. Виницкая) была предложена отечественная технология разработки засоленных низкопроницаемых пород-коллекторов. Суть предложенной технологии заключается в том, что скважина, вскрывшая засоленный низкопроницаемый пласт, переводится на циклический режим работы, каждый цикл которой включает этапы закачки в пласт пресной или слабоминерализованной воды, закрытия (остановки) скважины на время растворения галита, содержащегося в пласте, и последующего отбора жидкости из пласта через эту же скважину [3]. Данная технология была зарегистрирована в федеральной службе по интеллектуальной собственности (Роспатент) изобретением «Способ повышения проницаемости засоленного низкопроницаемого нефтяного пласта».

На основании запатентованной технологии разработки низкопроницаемых засоленных коллекторов спроектированы и выполняются опытно-промысловые работы (ОПР) на скважинах 3, 7, 17, 21 Березинских (I, II, III и IV блоки Березинского месторождения). Для проведения опытных работ выбраны данные скважины, исходя из наименьших экономических затрат для закачки пресной воды. Также вскрытая мощность пород-коллекторов и их параметры в скважинах соответствуют всем геолого-гидродинамическим и геохимическим критериям проведения технологии.

Программа ОПР для скважин Березинского месторождения в общем виде состоит из следующих этапов:

- остановка добывающей скважины с проведением необходимых предварительных испытаний;
- организация закачки воды в добывающую скважину;
- остановка нагнетания и осуществление контроля распределения давления;
- ввод скважины в добычу с отбором попутно добываемых вод, причем объем добычи жидкости должен быть в 1,1-1,5 раз больше объема нагнетаемой пресной воды;
- проведение необходимых исследований и подведение итогов выполненных работ.

Каждая программа ОПР для скважин, вскрывших засоленные низкопроницаемые коллектора, утверждается руководством РУП «Производственное объединение «Белоруснефть».

На примере скважины 17 Березинской ниже будут представлены результаты ОПР. Всего на скважине 17 было реализовано 4 этапа ОПР (рисунок 1). С каждым последующим этапом происходит увеличение объема нагнетания пресной воды и, соответственно, объем добытой жидкости (нефти). Всего было закачено 8900 м³ пресной воды. Дополнительная добыча нефти за 4 этапа ОПР по скважине 17 Березинская получена в объеме 1,2 тыс. тонн.

Для оценки изменения фильтрационных характеристик пласта на каждом этапе ОПР проводятся гидродинамические исследования (ГДИ) в скважинах. По результатам интерпретации ГДИ отмечается увеличение коэффициента продуктивности и радиуса промытой зоны в результате закачки пресной воды, что свидетельствует о происходящем процессе растворения галита в засоленном пласте-коллекторе. Специалистами БелНИПИнефть в ходе ОПР осуществлялся отбор и мониторинг проб для определения природы попутной воды в течение этапа эксплуатации скважины. Химический анализ проб показал, что пробы представляет собой смесь пресной технологической воды и пластовых рассолов, обогащенную большим количеством растворенного галита. Данный результат еще раз подтверждает наличие катагенетического галита и процесс растворения его закачиваемой пресной водой.

В настоящее время в институте БелНИПИнефть освоена технология гидродинамического моделирования процесса рассолонения, учитывающая изменение пористости и проницаемости пород в процессе взаимодействия пресной воды и породы. По результатам расчетов на геолого-гидродинамических моделях месторождения за счет

опытно-промышленных работ по рассолонению в скважинах 3,7,17,21 Березинских в 2021 году дополнительная добыча нефти может составить свыше 1 тыс. тонн.

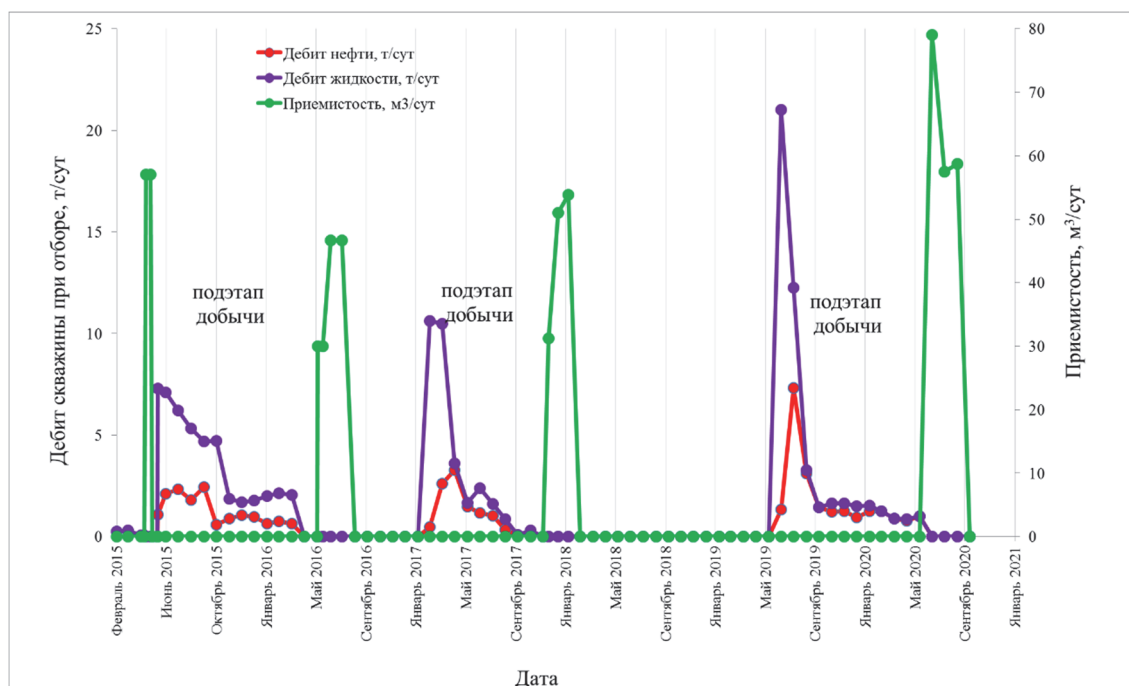


Рисунок 1 – Динамика работы скважины 17 Березинского месторождения в ходе проведения ОПР

В настоящее время ОПР по рассолонению пород-коллекторов внедряются на скважине 42 Северо-Береинского месторождения. Положительные результаты ОПР по освоению новой технологии на скважинах Березинского нефтяного месторождения свидетельствуют о перспективности данного направления и о необходимости тиражирования данной технологии на других объектах.

Основные выводы:

1) Катагенетическая минерализация (галитизация) пород-коллекторов нефтяных месторождений широко развита в пределах подсолевых и межсолевых залежей нефти Припятского прогиба, в том числе и на Березинской площади;

2) Технология разработки низкопроницаемых засоленных коллекторов предложена коллективом специалистов института БелНИПИнефть и запатентована изобретением «Способ повышения проницаемости засоленного низкопроницаемого нефтяного пласта»;

3) Согласно изобретению спроектированы и выполняются ОПР на скважинах 3, 7, 17, 21 Березинского месторождения;

4) Технико-экономический эффект в ходе ОПР показал перспективность данной технологии (дополнительная добыча нефти по скважинам 3, 7, 17, 21 Березинским составила 4,4 тыс. тонн);

5) Внедрение предлагаемой методики освоения и эксплуатации скважин, сложенных низкопроницаемыми засоленными коллекторами, позволит: увеличить интегральную проницаемость (продуктивность) пород-коллекторов в зоне нагнетания пресной воды; интенсифицировать добычу нефти в засоленных низкопроницаемых залежах; получать весомый экономический эффект при незначительных затратах на опытно-промысловые работы.

6) Перспективными объектами для внедрения данной технологии являются скважины Восточно-Березинского, Славянского, Судовицкого, Прохоровского месторождений, вскрывших засоленные низкопроницаемые коллектора.

7) По результатам расчётов на геолого-гидродинамических моделях месторождений за счет опытно-промысловых работ по рассолению в скважинах 3, 7, 17, 21 Березинских в 2021 году дополнительная добыча нефти может составить свыше 1 тыс. тонн.

Литература

1. Жогло, В.Г. К вопросу о влиянии галитовой минерализации на особенности разработки залежей нефти в низкопроницаемых породах-коллекторах Припятского прогиба / В.Г. Жогло, А.А. Махнач, Я.Г. Грибик [и др.] // Природные ресурсы. – 2014.–№1 – С. 14-21.

2. Жогло, В.Г. Оценка влияния галитовой минерализации на особенности разработки Березинского месторождения нефти в Припятском прогибе / В.Г. Жогло, Н.И. Будник, А.А. Махнач, [и др.] // Природные ресурсы. – 2015.–№2 – С. 40-51.

3. Жогло, В.Г. Способ повышения проницаемости засоленного низкопроницаемого нефтяного пласта [Текст]: пат. 2538549 Российская Федерация МПК E21B 43/00, E21B 43/22 / В.Г. Жогло [и др.] ; заявитель и патентообладатель Республиканское унитарное предприятие «Производственное объединение «Белоруснефть» (ВУ). – № 2013126327/03; заявл. 07.06.2013; опубл. 10.01.2015, – 9 с.

4. Жогло В.Г. Об одной типовой проблеме разведки и разработки залежей нефти в соленосных бассейнах (на примере Геологического месторождения Беларуси) / В.Г. Жогло, А.А. Махнач, Н.А. Демяненко [и др.] // Нефть. Газ. Новации. – 2013. – №2 – С. 58-63.

5. Махнач, А.А. Катагенез и подземные воды / А.А. Махнач. – Минск: Наука и техника, 1989. – 335 с.

М.Л. Мельникова, Д.В.Сердюков
(Нефтегазодобывающее управление «Речицанефть»,
г. Речица)

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ
АКТИВИРОВАННОЙ ВОДЫ
С ЦЕЛЮ УВЕЛИЧЕНИЯ КОНЕЧНОГО КОЭФФИЦИЕНТА
ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕФТИ**

В настоящее время многие нефтяные месторождения находятся на поздней стадии разработки, которая характеризуется ухудшением структуры запасов и ростом обводненности добываемой продукции. В связи с этим проблемы целенаправленного воздействия на пластовые воды и эффективного их использования для увеличения нефтеотдачи представляют актуальную задачу.

В данной работе рассматривается закачка в пласт электрохимически активированной воды (ЭХВ), полученной путем электролиза в электролизных ячейках (электролизерах), как один из физико-химических методов воздействия. Электролизеры состоят из двух электродов – положительно заряженный – анод, и отрицательно заряженный – катод. При пропускании тока через воду на аноде происходит процесс окисления, а на катоде процесс восстановления. ЭХВ обеспечивает протекание электрохимических реакций, способствующих изменению химического состава и физико-химических свойств воды. Сопутствующим процессом при этом является электролитический нагрев. Новые свойства пластовой воды, в том числе соотношения выхода окислителя (анолит) и восстановителя (католит), определяются величиной подаваемого на электроды напряжения, временем воздействия, материалами электродов, составом и минерализацией вод.

Достоинством электрохимической активации воды является то, что пластовая вода без внесения в нее химических реагентов преобразуется в активный водный раствор с кислотными или щелочными свойствами. Полученные растворы могут быть использованы для очистки призабойной зоны пласта и воздействия на пласт.

В рамках данной работы были проведены статические исследования на воде путем ее электролиза в специальном непромышленном электролизере «Мелеста». В процессе электролиза прибором «Мелеста» удалось достигнуть изменения рН католита с 7 до 10 за

11-14 минут, а рН анолита с 7 до 3 за 28 минут. Время работы и максимальное изменение рН было ограничено максимальной температурой (35 градусов), до которой может нагреваться прибор, и его мощностью.

Полученная после электрохимического воздействия в прикатодном и прианодном пространстве вода разливалась в открытые и закрытые емкости. Одна часть образцов помещалась в печь, где поддерживалась температура 50-60 градусов (аналог пластовых условий), а вторая часть находилась при комнатной температуре (аналог поверхностных условий).

Каждые 2 часа на протяжении двух недель производились замеры показателя рН и температуры всех образцов воды портативным прибором Combo.

По результатам проведенных экспериментальных исследований были построены зависимости изменения рН воды со временем в стандартных и пластовых условиях. Как видно на рисунке 1 – рН католита сохраняет стабильное значение равное 9 первые 50 часов, затем начинает снижаться. Причем в пластовых условиях данное снижение происходит медленнее и менее существенно – рН не снижается ниже 8,5 (рисунок 1). В поверхностных же условиях рН католита возвращается к исходному за 200-250 часов. рН анолита сохраняет относительно стабильное значение после электролиза как в пластовых, так и в поверхностных условиях (рисунок 1).

Таким образом, по результатам проведенных статических исследований можно сделать следующие выводы:

- Проведением электролиза воды возможно изменить рН воды как в большую (рН=10-11 католит), так и в меньшую сторону (рН=3-4 анолит);

- Закупленный прибор «Мелеста» не способен подготовить воду с рН выше 10 из-за малой мощности и ограничения по температуре и минерализации используемой воды.

- После ЭХВ при комнатной температуре католит сохраняет стабильность рН=9-10 в течение 50 часов и снижается до исходного рН=7 за 250 часов, анолит сохраняет стабильность рН=3-4 на протяжении всего времени исследования – 350 часов.

- При пластовой температуре (50-60°C) католит сохраняет стабильность рН=9-10 в течение 50 часов и снижается за 250 часов до рН=8,5, анолит сохраняет стабильность рН=3-4 на протяжении всего времени исследования – 350 часов.

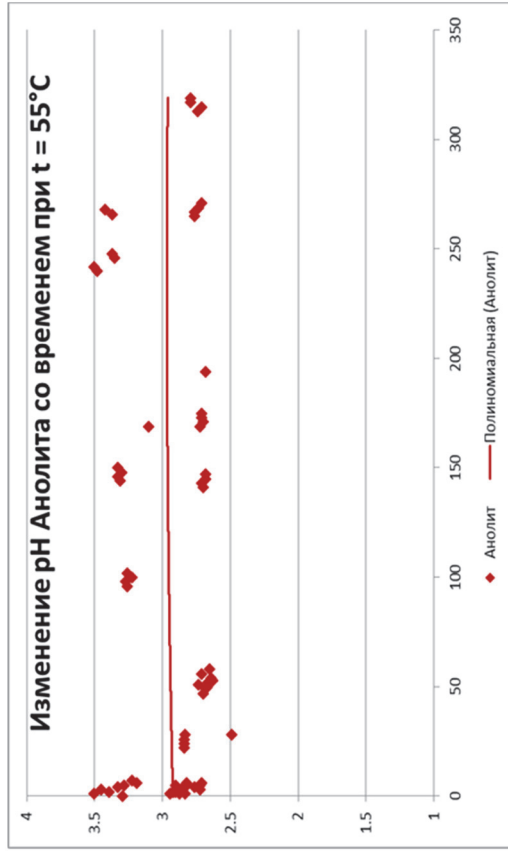
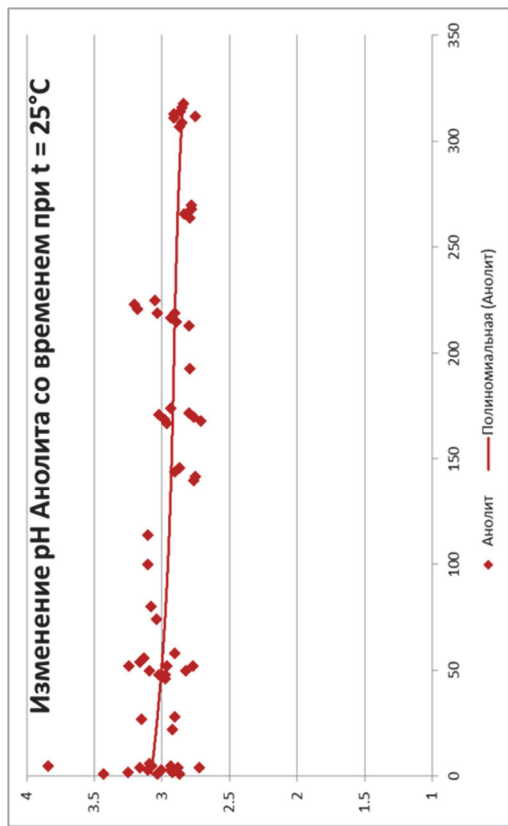
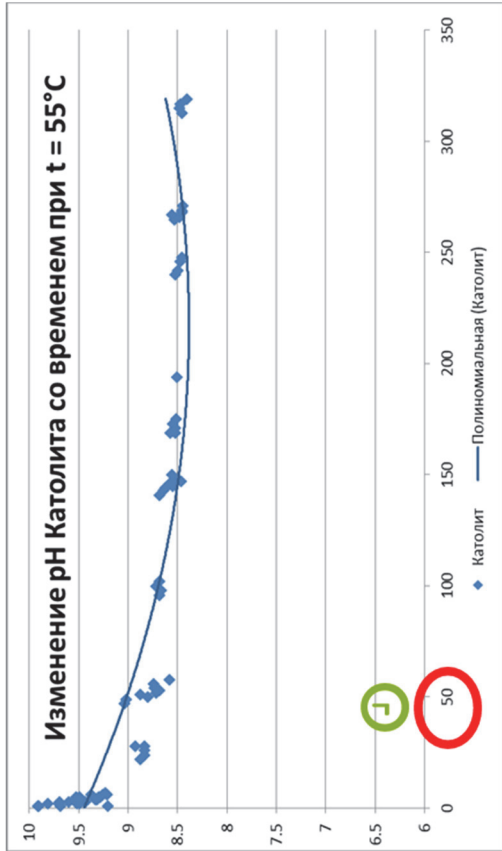
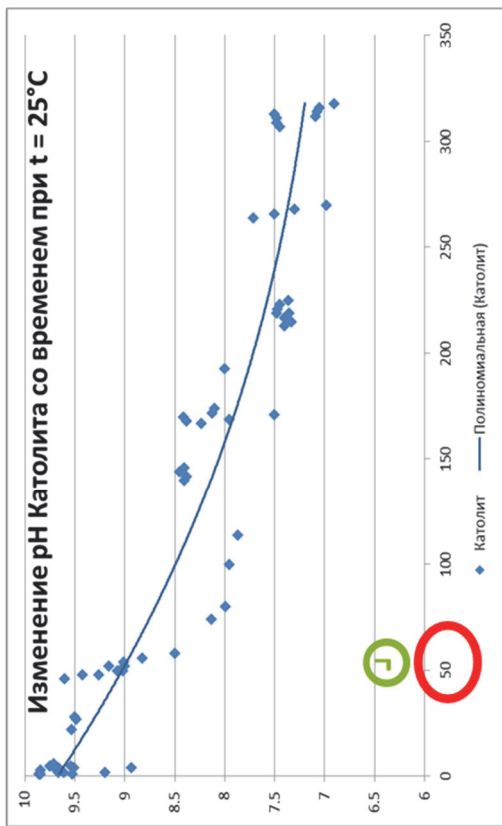


Рисунок 1 – Результаты статических исследований после электрохимической подготовки воды

В настоящее время НГДУ «Речицанефть» производит закупку более мощного оборудования для проведения дальнейших статических исследований по взаимодействию католита и анолита с пластовыми флюидами/керном/ материалами НКТ и измерению величины поверхностного натяжения. В случае получения положительного эффекта в результате проведенных статических исследований будут проведены фильтрационные исследования на керне.

УДК 622.276.6

Антусёва А.В.^{1,3}, Кудина Е.Ф.^{2,3}, Ткачёв Д.В.¹

(¹РУП «Производственное объединение «Белоруснефть»
БелНИПИнефть, г. Гомель, Беларусь)

(²Белорусский государственный университет транспорта,
г. Гомель, Беларусь)

(³ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого
НАН Беларуси», г. Гомель, Беларусь)

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНОГО ГИДРОСИЛИКАТА НАТРИЯ
ДЛЯ УСЛОВИЙ КАРБОНАТНЫХ
И ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ
НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Высокоэффективным способом вовлечения в эксплуатацию месторождений с трудноизвлекаемыми запасами с дополнительной добычей нефти является применение физико-химических методов воздействия на пласт, направленных на повышение фильтрационного сопротивления промытых каналов посредством их обработки растворами гелеобразующих композиций.

Целью исследований являлась разработка гелеобразующих композиций эффективных в технологиях повышения нефтеотдачи пластов в условиях повышенных температур при контакте с породой различного минералогического состава.

Исследованы составы гелеобразующих композиций, получаемых на основе экологически чистого крупнотоннажно производимого продукта – дисперсного гидросиликата натрия (ДГСН). Показана технологическая эффективность приготовления раствора композиции в две стадии. Проведен анализ влияния серии органических модификаторов в зависимости от их структуры и активности на процессы гелеобразования растворов композиций. Изучены особенности

получения коагуляционно стабильных многокомпонентных гелеобразующих композиций на основе дисперсного гидросиликата натрия. Установлено влияние структуры модификатора и концентрационных соотношений компонентов на скорость гелеобразования смесей и физико-механические свойства сформированных гелей. Проведена оптимизация составов композиций. Экспериментально обоснована перспективность применения в качестве эффективного кислотного модификатора ДГСН сульфаминовой кислоты, обусловленная комплексом критериев с учетом геологических особенностей объекта воздействия: получение раствора композиции с низкой вязкостью (1,15-1,30 мПа·с), селективность водоизоляционных работ, высокие структурно-механические характеристики (прочность до 47 кПа) и термостойкость геля, а также возможность его разрушения при определенных условиях и полного удаления из реакционной зоны. Исследовано влияние температуры на кинетику процесса гелеобразования оптимизированной композиции, структуру и прочность формируемого геля. Проанализированы протекающие в системе физико-химические процессы.

Изучены особенности процесса гелеобразования композиции при контакте с породой карбонатной (известняк, доломит) и терригенной (имеет песчаную основу с включениями кварца, полевого шпата и продуктов их химического превращения). В пробы композиции вводили молотую породу (10 г на 10 см³ жидкости), полученную измельчением керна и отсевом фракций 0,07-0,25 мм; 0,25-0,50 мм и 1,0-2,0 мм. Установлено, что в зависимости от состава порода может являться как инициатором процесса гелеобразования, так и значительно сокращать время гелеобразования. Очевидно, частицы породы являются активными центрами гелеобразования. Анализ кривых пенетрации показал практически идентичные структурно-механические свойства гелей, сформированных в контакте с карбонатной или терригенной породой одинаковой фракции. Однако уменьшение дисперсности породы одного минералогического состава приводит к повышению прочности гелей, что обусловлено увеличением площади межфазного взаимодействия.

Таким образом, разработанные гелеобразующие композиции на основе модифицированного дисперсного гидросиликата натрия могут эффективно использоваться в технологиях повышения нефтеотдачи пластов с различной минералогической породой для увеличения добычи нефти и сдерживания темпов обводнения продукции добывающих скважин.

Гришин П. Ф., Ермак А. А.
(Полоцкий государственный университет)

МЕТОДЫ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ГИДРОКРЕКИНГОВЫХ БАЗОВЫХ МАСЕЛ И ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Базовые масла являются основой для получения товарных масел, следовательно, они должны обеспечивать их ключевые технические показатели качества и иметь хорошую приёмистость к присадкам. Базовые масла должны обладать высоким индексом вязкости, низкой испаряемостью и высокой температурой вспышки, хорошими низкотемпературными свойствами, быть термически стабильны и устойчивы к окислению, не образовывать осадков и не содержать примесей, быть прозрачными [1].

Для производства базовых масел II и III групп по классификации API используются гидрогенизационные процессы. Сырьевой базой для получения вышеуказанных масел является процесс гидрокрекинга вакуумных газойлей. Остаточный продукт данного процесса по основным качественным характеристикам соответствует требованиям, предъявляемым к базовым маслам III группы [2]. Но требуется его депарафинизация и доочистка от смол и полиароматических соединений.

Одним из основных показателей качества базовых масел является их цвет. По цвету можно судить о глубине очистки базового масла от нежелательных примесей, в частности, полициклических ароматических соединений и смол, склонных к образованию отложений и нагара на горячих поверхностях деталей, ухудшающих фильтруемость масел и снижающих эффективность антиокислительных и антикоррозионных присадок. Отсутствие полиароматических углеводородов и смол в базовом масле повышает эффективность действия антиокислительных присадок, минимизирует образование отложений, нагара, увеличивает срок службы гидрокрекинговых товарных масел. В связи с этим современные высококачественные гидрокрекинговые базовые масла должны быть не только прозрачными, но и бесцветными. Глубокая очистка гидрокрекинговых базовых масел обеспечивает превосходные термоокислительные свойства готовых смазочных материалов на их основе [3, 4].

Доочистка базовых масел может проводиться с использованием гидрогенизационных или адсорбционных процессов. Использование гидрогенизационных процессов требует больших капитальных затрат. Поэтому разработка эффективных способов адсорбционной доочистки базовых масел является актуальной задачей.

Исследована эффективность контактной и перколяционной доочистки депарафинизированного гидрокрекингového масла при помощи спектрофотометра ПЭ-5400УФ с программным модулем управления.

Для изучения оптических свойств использованы следующие образцы: гидрокрекингové масло после депарафинизации, гидрокрекингové масло после депарафинизации и контактной очистки отбеливающей глиной, гидрокрекингové масло после депарафинизации и перколяционной очистки активированной глиной, аналогичные образцы после 2 недель воздействия дневного света. Результаты исследования приведены на рисунке.

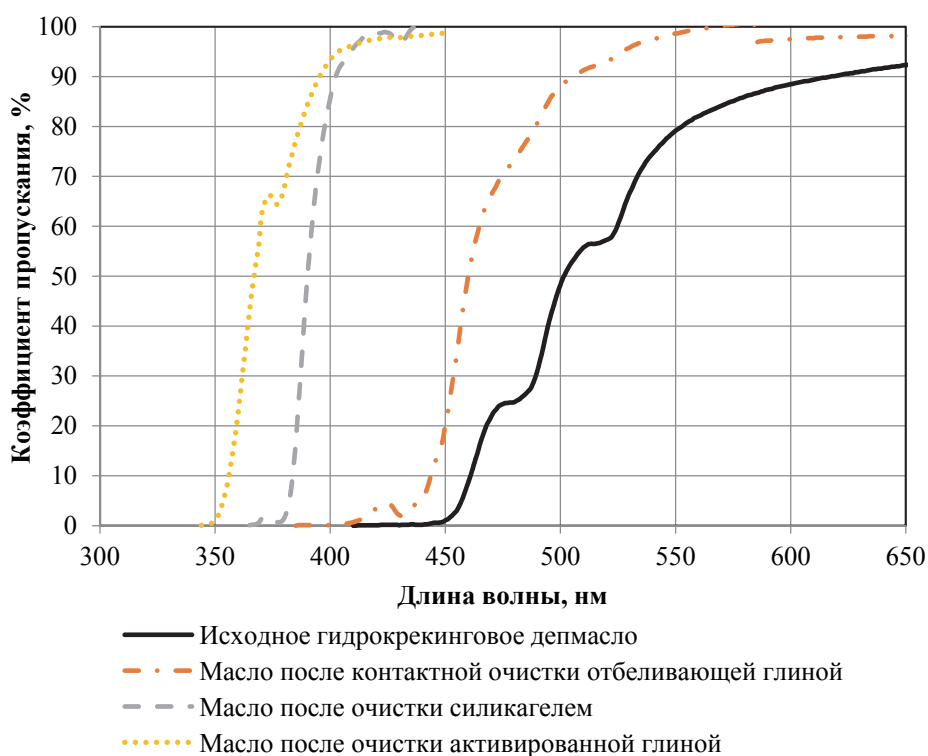


Рисунок 1 – Оптические характеристики исходного и очищенного гидрокрекингového масла на различных сорбентах

Значения коэффициента пропускания в диапазоне от 300 до 650 нм дают возможность определить прозрачность образцов. Если при меньшей длине волны достигается значение коэффициента пропускания 100%, то образец является наиболее прозрачным с более низким содержанием окрашивающих компонентов (полициклических ароматических соединений, смол).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о низкой эффективности контактной доочистки масел отбеливающей глиной. Более перспективным способом является перколяционная очистка активированной глиной.

Для дальнейшей оценки эффективности перколяционной очистки базовых месел необходимо изучить долговечность адсорбента (способность сохранять эффективность при пропускании больших объемов сырья).

В данной стадии опытов отобраны наиболее эффективные по результатам предыдущих испытаний сорбенты: активированная глина и силикагель. На рисунке 2 представлены результаты изучения изменения коэффициента пропускания депарафинизированного масла от нуля до 9 объемов масла по отношению к объему адсорбента при длине волны 400 и 450 нм.

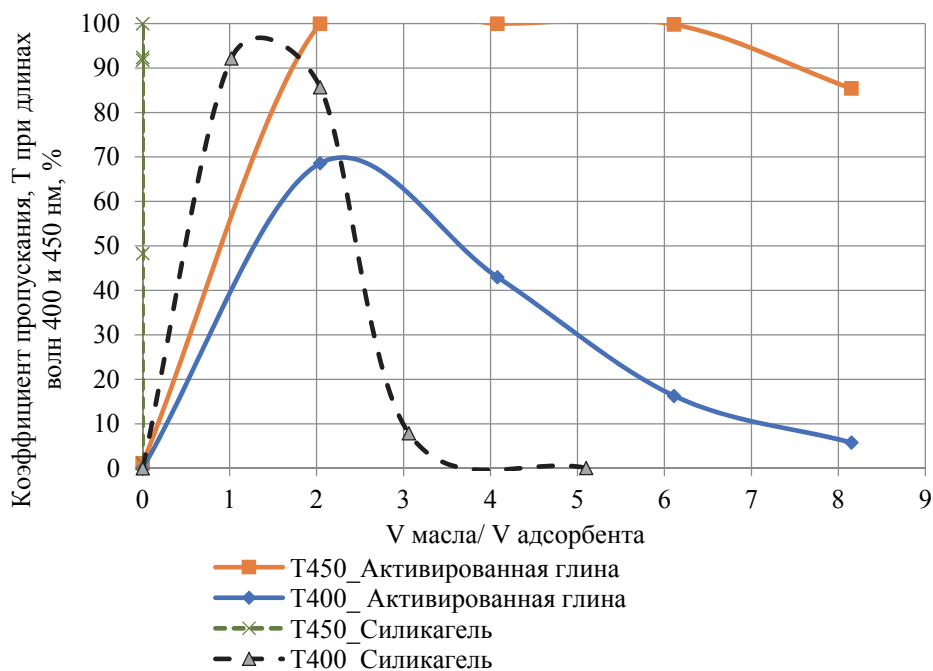


Рис. 2 – Изменение коэффициентов пропускания света при длинах волн 400 и 450 нм образца очищаемого масла «деп. ОГК» при увеличении отношения V_m/V_a при его очистке на силикагеле и активной глине

При очистке от одного до двух объемов очищаемого масла по отношению к объему сорбента коэффициент пропускания света возрастает постепенно и достигает 100 процентов, что свидетельствует о прозрачности продукта. При увеличении объема базового масла коэффициент пропускания света резко понижается в случае применения силикагеля.

Активированная глина в условиях испытания сохраняет свойства при очистке масла в объемном соотношении к адсорбенту до шести.

Исходя из данных, представленных на рисунке 2 можно выделить следующие закономерности:

- Наивысшая эффективность адсорбционной доочистки достигается при соотношениях объем масла/объем адсорбента равных 1-2;

- даже при минимальном расходе масла коэффициент пропускания очищенного продукта не достигает 100% при использовании силикагеля;
- наиболее эффективным сорбентом является активированная глина: коэффициент пропускания очищенного продукта сохраняется в пределах 100% даже при соотношении более 6.

Вывод: Перколяционная очистка базовых гидрокрекинговых масел позволяет значительно улучшить их цвет, а следовательно, понизить содержание нежелательных примесей, что приведет к уменьшению склонности к образованию отложений, улучшению фильтруемости, повышению эффективности антиокислительных присадок.

Литература

1. Сафонов, А.С. Химмотология горюче-смазочных материалов./ А.С.Сафонов, А.И.Ушаков, В.В. Гришин – Санкт-Петербург, НПИКЦ, 2007. – 488 с.
2. Свойства и перспективные направления переработки остаточного продукта процесса «Юникрекинг»/ А.А. Ермак, И.В. Бурая, С.В. Покровская, Е.В. Сюзарева, А.В. Завадский // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. –2015. – №11. – с. 115-120
3. Технология и маркетинг гидрокрекинговых базовых масел./ Автомобильные масла и смазки. Масла ConocoPhillips [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://masla55.ru/3>. – Дата доступа: 26.11.2020 г.
4. Petro-Canada Lubricants Handbook 2017. Industry-leading products for improved business performance. Petro-Canada Lubricants Inc. Mississauga, Ontario, Canada. 2017. p. 228.

УДК 620.193

В.О. Кученёв

(РУП «Производственное объединение «Белоруснефть»
БелНИПИнефть»)

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ МАРОК СТАЛИ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ ТРУБ ДЛЯ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ РУП «ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «БЕЛОРУСНЕФТЬ»

Добываемая продукция нефтяных месторождений РУП «Производственное объединение «Белоруснефть» имеет различные

физико-химические свойства. Продукция эксплуатационных скважин содержит воду, представляющую собой, как правило, рассолы хлоркальциевого типа, высокой минерализации. Обводненность добываемой продукции в среднем составляет 70%. Попутно-добываемая вода является коррозионно-агрессивной, так как содержат ионы растворенных солей, растворенные агрессивные газы сероводород и углекислый газ, имеет низкие значения pH. В составе попутного нефтяного газа (ПНГ) также имеются источники коррозионной агрессивности - углекислый газ и сероводород.

Общая протяженность трубопроводов составляет 2541 км. Статистические данные о количестве порывов трубопроводов в РУП «Производственное объединение «Белоруснефть» свидетельствуют о том, что при общем ежегодном количестве порывов на уровне 139-243 единиц, основная доля порывов трубопроводов (как водоводов, так и нефтегазопроводов), приходится на порывы по причине внутренней коррозии (134-237 единиц), обусловленной агрессивностью перекачиваемых промысловых сред.

Поэтому, выбор стали, обеспечивающей требуемую долговечность и надежность трубопроводов в конкретных условиях эксплуатации, является актуальной задачей. Поставленная задача чрезвычайно сложна, поскольку факторов, определяющих коррозию материалов в конкретных производственных условиях много.

Для стендовых коррозионных исследований были выбраны новые образцы сталей, применяемых для строительства нефтегазопроводных трубопроводов: стали марки 13ХФА, 20КТ, 09Г2С, 20А, 12ХНЗА, 40Х, 40ХН, 13Сг, 08 ХМФЧА. Все стендовые исследования носили сравнительный характер, базовой сталью, применяемой в настоящее время для строительства трубопроводов РУП «Производственное объединение «Белоруснефть», является сталь 20.

Исследования коррозионной стойкости новых образцов сталей проведены на стендовой установке «АА-КОНКОР» разработки БелНИПИнефть, позволяющем фактически условия эксплуатации трубопроводов.

Испытаний коррозионной стойкости различных материалов проводились в условиях транспорта продукции скважины 191 Южно-Осташковичского месторождения и скважины 48 Вишанского месторождения. Они являются типичной водой, добываемой совместно с нефтью на нефтяных месторождениях Республики Беларусь. По классификации Сулина относятся к хлоркальциевому типу, в продукции содержится агрессивный кислый углекислый газ 22 мг/л и 30 мг/л, сероводород отсутствует и 19 мг/л, водородный показатель равен 6,1

и 5,9, минерализация составляет 204,4 г/л и 189,1 г/л соответственно. Физико-химические свойства воды приведены в таблице 2.

Коррозионные испытания проводились при следующих условиях для скважины 191 Южно-Осташковичского месторождения скорость потока - 0,25 м/с, давление - 1,1 МПа; температура потока - 30°С. Для скважины 48 Вишанского месторождения: скорость потока - 0,25 м/с, давление – 3,0 МПа; температура потока - 30°С. Время испытаний составляло 6 сут.

Таблица 2 – Физико-химические свойства воды

Нефтяные месторождения	Содержание компонентов: мг/л; мг-экв/л; %-экв								
	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	H ₂ S	Fe ²⁺	CO ₂
Скв. 191 Ю-Осташкович.	120564	112,2	386	16032	2733,8	54839,4	0	0,5	22
Скв. 48 Вишанскоеого	117018	117,1	517	17535	2430	51465,9	19,1	0,96	24,6

Испытания проводились на трёх образцах-свидетелях, установленных на горизонтальном участке циркуляционного контура. После соответствующей подготовки образцы устанавливались в ячейки испытательной установки с последующим полным погружением в рабочую среду с заданными параметрами. Скорость коррозии оценивалось гравиметрическим методом. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты определения скорости коррозии

Нефтяные месторождения	Средняя скорость коррозии марок стали, г/м ² час									
	20	20А	20КТ	13 ХФА	09 Г2С	13Cr	08 ХМФЧА	12 ХН3А	40Х	40ХН
191 Ю.Осташков.	0,24	0,16	0,46	0,64	0,07	0,09	0,25	0,42	0,45	0,46
48 Вишанская	0,49	0,39	0,28	0,45	0,09	0,13	0,25	-	-	-

По результатам полученных данных был построен график скорости коррозии труб различных марок стали, представлен на Рисунке 1.

На основании полученных данных четко прослеживается разница коррозионной стойкости сталей различного материального исполнения и характер коррозионных повреждений при различных условиях.

По результатам стендовых исследований рост коррозионной стойкости сталей установлен в следующей последовательности. Для скважины 191 Южно-Осташковичского месторождения: 09Г2С→13Cr→20А→20→08ХМФЧА→12ХНЗА→40Х→40ХН→20КТ→13ХФА. Для скважины 48 Вишанского месторождения: 09Г2С→13Cr→08ХМФЧА→20КТ→20А→13ХФА→20КТ. Характер коррозионных повреждений – равномерная сплошная коррозия для всех марок сталей кроме марки 09Г2С

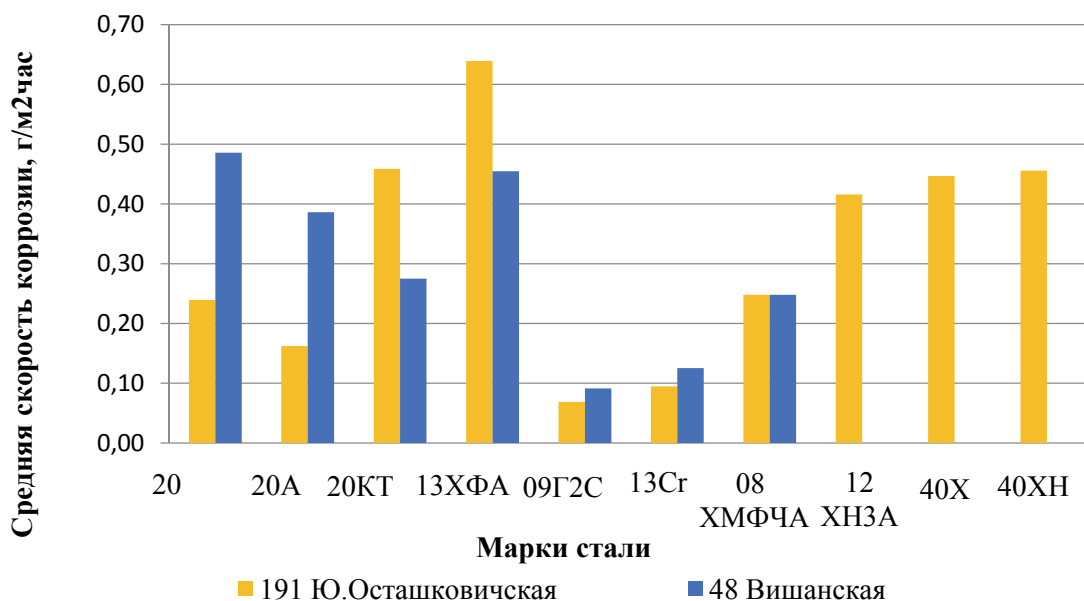


Рисунок 1. Скорость коррозии труб различных марок стали марки

Язвенные коррозионные повреждения на поверхности пластин из стали марки 09Г2С не позволяют рекомендовать ее к использованию в промышленных условиях, не смотря на низкие значения общей скорости коррозии. По-видимому, развитие язвенной коррозии данной стали объясняется в первую очередь структурой металла (полосчатость 3 балла, структура перлитно-ферритная, размер зерна 8 баллов, отдельных зерен 7 баллов), та как повышенная полосчатость создает определенную неравномерность строения, гетерогенность металла. Скопления неметаллических включений на границах зерен (а в их число может входить активный сульфид марганца) являются участками повышенной термодинамической неустойчивости, которые легко растворяются в коррозионной среде (с образованием сероводорода, который затем локально воздействует на металл), из-за чего происходит развитие питтинговой коррозии. Также развитие коррозии сталей легированных марганцем может происходить по механизму, когда марганец, обладая более высокой активностью чем железо при реагировании

с коррозионной средой, образует рыхлые (по структуре кристаллической решетки) продукты коррозии (оксиды и сульфиды марганца), которые делают доступными проникновение к основному металлу агрессивных коррозионных компонентов [2].

По сравнению с типичными, применяемыми в настоящее время трубопроводами из стали марки 20, при условии применения трубопроводов из стали марки 13Cr их срок эксплуатации может быть увеличен в два раза. Следует продолжить эксперименты по исследованию коррозионной стойкости сталей, чтобы подобрать наилучший материал для изготовления труб с целью применению на месторождениях Беларуси.

Окончательный выбор по ранжированию сталей и сплавов может быть сделан только после проведения опытно-промышленных испытаний.

Литература

1. Коррозия в многофазных средах, содержащих небольшие количества H₂S Corrosion in multiphase flow containing small amounts of H₂S. - Bruce Brown, Kun-Lin Lee, Srdjan Nesic. - Institute for Corrosion and Multiphase Technology Ohio University Athens, Ohio 45701 – 24c.

2. А.В. Иоффе, А.В. Ревякин, Е.А. Борисенкова, С.А. Князькин Особенности коррозионного разрушения нефтегазопроводных труб в условиях эксплуатации Коми и Западной Сибири // Вектор науки ТГУ : сб. науч. ст. / ООО «Самарский инженерно-технологический центр». – Самара, 2010. – С.50-54.

3. Н.А. Кичигина Результаты ОПИ труб из сталей повышенной эксплуатационной надежности на месторождениях ООО «ЛУКОЙЛ-ПЕРМЬ» // Инженерная практика. – 2016. – №9. – С. 8-15.

4. Б.А. Ерехинский, В.И. Чернухин, К.А. Попов, А.Г. Ширяев, С.А. Рекин, С.Г. Четвериков Трубы нефтяного сортамента, стойкие против углекислотной коррозии // Коррозия территория нефтегаз : сб. науч. ст. / ПАО «Газпром», ООО «Газпром добыча Надым», ПАО «ТМК». – 2016. – С. 14–17.

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

УДК 678.7-139-9: 678.742.3:678.762.2

Охотина Н.А., Панфилова О.А., Миннегалиев И.И.,
(Казанский национальный исследовательский
технологический университет)

Долинская Р.М.,
(Белорусский государственный технологический университет)

МОДИФИКАЦИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ
ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ НИТРИЛЬНОГО
КАУЧУКА И ПОЛИПРОПИЛЕНА СОПОЛИМЕРАМИ ЭТИЛЕ-
НА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Термопластичные вулканизаты (ТПВ) или динамически вулканизованные термоэластопласты (ДТЭП) [1, 2] получают при высокоскоростном и высокотемпературном смешении эластомеров с термопластами. В гетерогенном материале, в котором в матрице термопластичного полимера распределены частицы вулканизованного эластомера, возникают проблемы с взаимным распределением компонентов. При использовании полярных каучуков разная полярность дисперсионной среды и дисперсной фазы требует проведения реактивной или нереактивной модификации системы [3-5]]. Нами исследована нереактивная модификация термопластичного вулканизата на основе полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 сополимером этилена с винилацетатом СЭВА 11808-340 с массовой долей винилацетата 26-30%.

Для изготовления композитов был использован процесс двухстадийного смешения в смесительной камере пластикордера Брабендер. На первой стадии (70-75 °С, 60 об/мин) получалась резиновая смесь, когда сначала смешивались каучук и СЭВА, а затем остальные компоненты резиновой смеси. На второй стадии (175 °С, 90 об/мин) в роторный смеситель загружалась резиновая смесь, а затем полипропилен, антиоксидант и малеинизированный полипропилен для

увеличения взаимодействия между разнополярными фазами ТПВ. Прохождение динамической вулканизации фиксировалось по соответствующему подъему на пластограмме смешения. Образцы для физико-механических испытаний ТПВ изготавливались в экструзионной приставке пластикордера с плоскощелевым каналом в головке.

Композиции, содержащие от 2 до 10 мас. ч. СЭВА на каучук, не крошились и более гладко экструдировались, а лучший комплекс упруго-прочностных свойств достигался при введении 4-6 мас. ч. СЭВА (табл. 1).

Таблица 1 – Влияние дозировки СЭВА на свойства ТПВ

Показатели	Содержание СЭВА, мас. ч.					
	0	2	4	6	8	10
Условное напряжение при удлинении 100 %, МПа	6,6	6,6	6,2	6,7	6,6	6,5
Условное напряжение при удлинении 200 %, МПа	8,5	8,6	8,1	8,7	8,5	8,5
Условная прочность при растяжении, МПа	10,0	10,6	10,8	11,1	10,0	9,8
Относительное удлинение при разрыве, %	210	210	214	220	220	240
Относительное остаточное удлинение, %	52	52	49	50	52	54

Поскольку основным достоинством термопластичных вулканизатов на основе полярных каучуков является повышенная маслобензостойкость, было оценено влияние СЭВА на устойчивость композитов к набуханию в течение 72 ч в бензине АИ-92 (нормальная температура) и в моторном масле (нормальная температура и 70 °С). Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Влияние содержания СЭВА на устойчивость к действию агрессивных сред

Показатели	Содержание СЭВА, мас. ч.		
	0	4	6
Бензин АИ-92 (23 °С, 72 ч)			
Степень набухания, %	15	14	15
Изменение условной прочности, %	-10	-9	-10
Масло моторное, (23 °С, 72 ч)			
Степень набухания, %	6	5	5
Изменение условной прочности, %	-8	-7	-7
Масло моторное, (70°С, 72 ч)			
Степень набухания, %	27	27	25
Изменение условной прочности, %	-45	-44	-40

Полученные результаты показали, что введение сополимера этилена и винилацетата в состав ТПВ несколько улучшает сопротивление к действию растворителей.

Также было проведено термоокислительное старение полученных композитов на воздухе при 70 и 125°C в течение 72 ч (табл. 3).

Таблица 3 – Влияние содержания СЭВА на устойчивость к тепловому старению

Показатели	Содержание СЭВА, мас. ч.		
	0	4	6
Коэффициент старения на воздухе (70 °С, 72 ч)			
По условной прочности при разрыве;	1,01	1,06	1,12
По относительному удлинению при разрыве	0,90	0,91	0,91
Коэффициент старения на воздухе (125 °С, 72 ч)			
По условной прочности при разрыве;	1,16	1,18	1,21
По относительному удлинению при разрыве	0,90	0,92	0,92

Полученные результаты показали, что экспозиция в течение 72 ч при повышенных температурах способствует повышению прочностных свойств исследованных композиций. Это может быть следствием дополнительного структурирования ТПВ, как за счет термоокисления по 1,2-структурам бутадиеновых звеньев бутадиен-нитрильного каучука, так и за счет поствулканизации каучуковой фазы, что характерно для динамически вулканизированных термоэластопластов [2].

Литература

1. Вольфсон, С. И. Динамически вулканизированные термоэластопласты: получение, переработка, свойства. Наука. Москва, 2004. 170 с.
2. Холден Д., Крихельдорф Х. Р., Куирк Р. П.. Термоэластопласты. ЦОП «Профессия». СПб. 2011. 720 с.
3. Прут Э. В., А. Н. Зеленецкий. Успехи химии. 70. 2001. С. 72-87.
4. Динамически вулканизированные термоэластопласты на основе смесей каучуков разной полярности и полипропилена / С. И. Вольфсон [и др.]// Вестн. Казан. технол. ун-та, 2015. Т. 18. № 14. С. 90-92.
5. Совмещающие добавки для повышения взаимодействия на границе раздела фаз в термопластичных вулканизатах на основе каучуков различной полярности и полипропилена / О.А. Панфилова [и др.] // Каучук и резина. 2017. Вып.76. № 4. С. 224-228.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ФОРМОВЫХ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Использование вторичного сырья в для изготовления различных изделий – одно из самых динамично развивающихся направлений переработки полимерных материалов в мире.

В работе [1] нами было показано, что резиновая крошка является перспективным ингредиентом для создания новых ответственных резиновых изделий. Однако, представляет интерес использовать полимерные отходы и в частности измельченную резиновую крошку и регенерат для формовых резинотехнических изделий, например, монолитных изделий, предназначенных для использования в различного типа тележках, передвижном оборудовании и при эксплуатации по дорогам с асфальтовым и бетонным покрытием, по деревянным и металлическим поверхностям в условиях, исключаяющих их механическое повреждение при температуре окружающей среды от минус 20°С до плюс 45°С при скорости движения до 5 км/ч. При эксплуатации колес, состоящих из шинки и ступицы, не допускаются: пробуксовка, рывки, резкие повороты и резкое торможение, приводящее к износу резинового массива, высота препятствий не должна превышать 5% диаметра колеса [2].

Нами были проведены исследования, направленные на разработку рецептур композиций с использованием отходов резиновых производств, предназначенных для изготовления монолитных шинок. В составе композиции использовали различное содержание резиновой крошки с размером частиц ~ 1,8 мм и регенерат.

Анализ полученных результатов показал, что использование регенерата и резиновой крошки позволяет получить композицию с заданным комплексом физико-механических свойств.

Для готового изделия, монолитной шинки, такие показатели, как твердость и по протектору и по поперечному сечению возрастают, а относительная деформация сжатия и относительная деформация по наружному диаметру снижаются ~ на 10–15%.

Увеличение содержания крошки в композиции и исключение из нее регенерата приводит к уменьшению относительного удлинения при разрыве. Возможно, это происходит из-за ослабления связей между каучуком и крошкой.

Уменьшение содержания крошки и исключение из композиции регенерата приводит к увеличению твердости и эластичности.

Влияние резиновой крошки на снижение прочностных свойств композиционных материалов, вероятно, объясняется недостаточной прочностью связи в системе «полимер – полимер», а также тем, что, возможно, на поверхности крошки происходит адсорбция пластификаторов и мягчителей, что негативно влияет на свойства полимерного материала.

Повысить качество смеси даже при высоком (1,5 : 1,5 – 2,5) содержании вторичного полимерного материала можно за счет изменения количественного состава вулканизирующих групп или использования компатибилизаторов, способствующих более прочной адгезии между компонентами, например, инденкумароновых смол. В результате реакций функциональных групп компатибилизатора со вторичным полимером на поверхности раздела компонентов смеси образуются химические связи, способствующие улучшению адгезии и, как следствие, повышению большинства прочностных характеристик.

Другой способ повышения показателей смесей заключается в дополнительном введении рестабилизирующих агентов — специальных технологических добавок.

Такие добавки способны компенсировать обусловленное деструкцией и последующей рекомбинацией макрорадикалов каучуков ухудшение механических показателей. Эти добавки препятствуют излишнему сшиванию макромолекулярных цепей, увеличению молекулярной массы структурированной композиции, превышению ее жесткости. В результате улучшаются физико-механические показатели, стабилизируется величина относительного удлинения при разрыве; уменьшается относительная деформация сжатия.

Проблем в отношении вторичной переработки отходов полимерных материалов много, и их эффективное решение будет определяться главным образом не только чисто техническими аспектами (в частности, совершенствованием существующих и разработкой новых технологий рециклинга), но и наличием соответствующей законодательной базы и программ организации рециклинга.

Таким образом, вторичная переработка (рециклинг) бывших в употреблении полимеров особенно эластомеров является важной проблемой для экологии и ресурсосбережения.

Рециклинг полимерных отходов может рассматриваться как важный экономический фактор, поскольку энергия и материалы поступают в повторное использование. Это позволяет сократить использование естественных ресурсов, снизить выбросы в окружающую среду, уменьшить потребление энергии и при этом необходимо, чтобы технология вторичной переработки позволяла получать чистый и дешевый продукт (энергию или материалы).

Литература

1. Долинская Р.М, Свидерская Т.Д., Щербина Е.И., Прокопчук Н.Р., Марусова С.Н., Русецкий Д.В. Отходы резиновых производств – перспективный материал для создания новых изделий // Труды БГТУ. 2013. № 4. С. 45–47.

2. Шинки резиновые монолитные: ТУ РБ 00149438-052-93. – Введ. 1994-04-01. – М: Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации, 1993.

УДК 678.7-036

**Касперович О.М., Петрушеня А.Ф.,
Ленартович Л.А., Хоменок К.А.**

(Белорусский государственный технологический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА НА СОВМЕСТИМОСТЬ В СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА- 11 И ПОЛИЭТИЛЕНА

Полиамиды (ПА) заняли свое место на рынке полимеров достаточно давно, с 70-х годов, и с тех пор объемы производства их только наращиваются. Большое количество мономеров, используемых для синтеза, обуславливает широкий ассортимент марок полиамидов, наиболее популярными из которых являются ПА6, ПА66, ПА12 и др.

ПА11 относится к конструкционным пластикам с повышенной эластичностью. Вследствие того, что соотношение CH_2 и CONH групп у него высоко и составляет 10 единиц, этот полимер имеет низкое водопоглощение, более низкие температуру переработки и степень кристалличности, которая в зависимости от скорости охлаждения может составлять от 10% до 60%, что в свою очередь будет непосредственно влиять на свойства полимера. ПА11 присущи очень высокая ударная вязкость, в том числе и при низких температурах, высокие модуль упругости и диэлектрические свойства, он стоек к растворителям, маслам, жирам, нефти и бензину. ПА11 выдерживает как динамические, так и статические нагрузки, обладает антифрикционными свойствами, имеет высокую размерную стабильность и стойкостью к старению. Он физиологически инертен и его производят из возобновляемого сырья, что является немаловажным фактором с экологической точки зрения. И все-таки этот материал не получил широкого распространения в связи с его высокой стоимостью.

Эффективное расширение марочного ассортимента и снижение стоимости композиций может быть достигнуто за счет их направленной модификации, а так же совмещения термопластов различной природы с целью сочетания полезных свойств в новом смесевом композиционном материале (КМ). Компоненты в таких КМ могут существенно отличаться по свойствам, а их сочетание должно давать синергетический эффект, который предусмотреть заранее весьма проблематично.

В работе были исследованы смеси полиамид-полиэтилен высокого давления (ПВД). Исследуемая смесь состояла из ПА11 марки Rilsen BESN 210 TL с добавлением 5, 10 и 15 мас.% ПВД марки 15803-020. В последующем в смесь добавляли так же 0,2; 0,5; 0,7 и 1 мас.% полиолефинового эластомера марки Polyolefin elastomer 8810. Широко известно использование малеинизированных полимеров на основе этиленпропиленового каучука (СКЭПТ) и полиолефинового эластомера в качестве компатибилизирующих добавок в смесях различной химической природы. Нами была использована нефункционализированная марка термоэластопласта (ТЭП).

Процесс смешения проводился в расплаве с получением экспериментальных образцов на термопластавтомате марки BOY-22A.

Технологическая совместимость смесей проверялась по изменению таких свойств как прочность и относительное удлинение при растяжении, модуль упругости, ударная вязкость, твердость по Шор, а так же водопоглощение.

В ходе исследований было установлено, что введение 5 мас.% ПВД приводит к повышению ударной вязкости на 11% (с 67,49 МПа для чистого ПА11 до 75,14 МПа для смеси). Введение ТЭП в количестве 0,5 мас.% приводит к возрастанию этой величины на 24% (до 84,23 МПа). Больше количество ПВД приводило к незначительному снижению ударной вязкости, однако добавление ТЭП стабильно увеличивало его примерно на 20%, не достигая при этом значений для чистого ПА11, что может свидетельствовать о компатибилизирующем влиянии ТЭП. Подобное поведение материала связано, на наш взгляд, с облегчением условий кристаллизации при введении ПВД и ТЭП, с наличием ярко выраженной концентрационной зависимости для полиолефина с оптимумом в количестве 5 мас.% ПВД.

При увеличении содержания олефиновой фазы до 15 мас.% происходит увеличение прочности и предела текучести при растяжении, которые составили 40,44 и 15,89 МПа соответственно при том что для чистого ПА11 эти значения составляют 33,36 и 14,8 МПа.

При этом даже при введении ТЭП в эту композицию, деформация при пределе текучести значительно не увеличивается, в то время как

деформация при разрыве увеличилась с 303,9 до 539,3% для композиции с 5 мас.% ПВД, до 451% для композиции с 15 мас.% ПВД.

Модуль упругости сохранил высокие значения (319 МПа для 5 мас.% ПВД, 398 МПа для 15 мас.% ПВД), хотя и стал несколько ниже, чем для чистого ПА11 (439 МПа).

Модификация композиции ПА11-15 мас.% ПВД ТЭПом в количестве 0,5 мас.% позволила увеличить значение модуля упругости до 477 МПа.

Введение ПВД позволило снизить показатель текучести расплава ПА11 с 7,46 до 4,16 г/10мин при введении 15 мас.% ПВД, а так же значительно уменьшить водопоглощение, которое у полиамидов является повышенным. Водопоглощение для композиции с содержанием 15 мас.% ПВД уменьшилось на 21%, а введение в эту композицию ТЭП в количестве 0,5 мас.% снизило этот показатель на 37% по сравнению с чистым ПА11.

Таким образом введение ПВД и ТЭП в ПА11 показало свою эффективность не только с точки зрения снижения стоимости композиции (цена 1 кг ПА11 около 2000 рос. руб, 1 кг ПВД 90 рос. руб), но и точки зрения улучшения ряда характеристик, что может быть обусловлено компатибилизирующим действием ТЭП в данных смесях.

Литература

1. Симонов-Емельянов И. Д. Основы создания композиционных материалов. Учебное пособие / И. Д. Симонов-Емельянов, В. Н. Кулезнев – М.: МИХМ, 1986. – 64с.
2. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев – М.: Химия, 1980. – 304с.

УДК 678.5

Авдейчик С.В.
(ООО «Молдер»)

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШ- ЛЕННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ

Проведен системный анализ механизмов проявления феномена наносостояния материальных объектов различного состава, строения, геометрических и размерных параметров для разработки методологических подходов к его реализации в материаловедении и технологии нанокomпозиционных материалов на основе промышленных

термопластов для создания металлополимерных систем с повышенными параметрами эксплуатационных характеристик.

Разработан концепт энергетического и технологического соответствия компонентов для формирования систем с оптимизированными параметрами структурных характеристик на различных уровнях организации. Для реализации принципа энергетического соответствия компонентов необходимо не только определённое сочетание исходных параметров (теплофизических, размерных, электрофизических, структурных, элементных и др.), но и возможность их изменения в заданных диапазонах значений при технологических воздействиях на компоненты (деформационных, температурных, ионизирующих, лазерных и др.). При выборе адекватной технологии получения, подготовки, совмещения компонентов или переработки композитов в изделия создаются условия для изменения первоначального энергетического состояния и достижения наносостояния непосредственно в зоне межфазного взаимодействия, которое обеспечивает протекание преобладающего физико-химического процесса формирования оптимальной структуры граничного слоя. Формирование межфазного (граничного) слоя оптимальной структуры указывает на технологическое соответствие компонентов функциональных материалов и металлополимерных систем, под которым понимают возможность достижения заданных энергетических параметров компонентов на определённой стадии формирования композита, изделия или конструкции, обеспечивающих протекание преобладающего механизма межфазного взаимодействия. Отсутствие такого состояния не позволяет реализовать потенциал отдельных компонентов в выбранном технологическом процессе изготовления системы, так как он может проявляться в различных диапазонах температурных, механических, физико-химических и др. воздействий, не обеспечивая достижение необходимого значения энергии активации на конкретной технологической стадии, приводя к негативному явлению, называемому структурным парадоксом. Реализация принципа энергетического и технологического соответствия позволяет разработать методологию и практические технологии использования феномена наносостояния в материаловедении металлополимерных систем различного состава, конструктивного исполнения и функционального назначения.

Для разработки методологических принципов создания оптимизированных систем и алгоритмов их реализации, адекватных распространённым технологиям материаловедения полимерных композитов обоснованы факторы, определяющие наносостояние компонентов – размерные параметры и габитус единичных частиц, строение

на различных уровнях организации, состав компонентов, морфология поверхностного слоя. С учётом выбранных факторов осуществлён анализ механизмов реализации наносостояния дисперсных частиц и субстратов различного состава, строения и геометрических параметров для их практических приложений в материаловедении и технологии наноконпозиционных материалов на основе полимеров промышленного производства.

Проведенный комплекс исследований по моделированию процессов формирования структуры материальных объектов с выраженным проявлением наносостояния позволил определить эффективные направления его достижения в технологических процессах получения и переработки наноконпозиционных материалов на основе матричных связующих промышленного производства.

Предложены методологические принципы реализации феномена наносостояния в материаловедении и технологии функциональных наноконпозитов на основе промышленных полимерных матриц и металлополимерных систем с их применением, ориентированные на состояние отечественной технологической базы промышленных предприятий, относящейся преимущественно к IV и V укладам (рисунок).

Разработанные принципы оптимизируют структуру наноконпозиционных материалов на основе полимерных, олигомерных и смесевых матриц промышленного производства, предназначенных для изготовления конструктивных элементов (подшипников, уплотнений, крепёжных элементов, покрытий) статических и динамических (триботехнических) металлополимерных систем, используемых в конструкциях машин, механизмов, технологического оборудования отечественных предприятий машиностроения, химической, перерабатывающей промышленности, строительной индустрии, определяющих стратегию инновационного развития экономики.

При разработке промышленных технологий изготовления и переработки наноконпозиционных машиностроительных материалов на основе многотоннажных термопластов целенаправленно использовали традиционное оборудование, распространённое в технологии пластмасс. Для обеспечения необходимой гомогенности композитов осуществляли механоактивацию гранулированных или порошкообразных компонентов при совмещении в барабанных смесителях в присутствии мелющих тел сферической, цилиндрической или конусообразной формы. В результате механоактивации обеспечивается закрепление частиц наноразмерных модификаторов на поверхности гранул или дисперсных частиц матричного полимера и распределение их в объёме композиционного материала. Термомеханическое воздействие на

расплав в материальном цилиндре литьевой машины или экструдера позволяет осуществить дополнительную гоммогенизацию с образованием композита со стабильными параметрами деформационно-прочностных, теплофизических, адгезионных и триботехнических характеристик, удовлетворяющих требованиям технической документации.



Рисунок – Методологические принципы реализации феномена наносостояния в материаловедении и технологии композитов на основе полимерных матриц и металлополимерных систем с их применением

Для нанесения триботехнических и защитных покрытий из наноконпозиционных материалов на основе полиамидов разработана технология и установка для криогенного диспергирования гранулированных полуфабрикатов, обеспечивающая промышленное производство порошкообразных продуктов с заданной степенью дисперсности и энергетической активности. Разработанные составы триботехнических покрытий использованы в конструкциях автомобильных агрегатов для повышения ресурса шлицевых соединений карданных валов транспортной и специальной техники, защиты упругих элементов тормозных камер грузовых автомобилей от коррозионно-механического изнашивания и усталостного разрушения и предотвращения заедания в механизме привода токарных патронов технологического металлообрабатывающего оборудования.

Предложенные принципы создания наноконпозиционных материалов с повышенными параметрами деформационно-прочностных,

адгезионных и триботехнических характеристик на основе промышленных термопластов для функциональных металлополимерных систем и эффективных технологий их изготовления и переработки в изделия защищены 67 патентами Республики Беларусь и Российской Федерации [1, 2].

Исследования выполнены в рамках задания Т19УЗБ-003 от 21.06.2019 г.

Литература

1. Авдейчик, С. В. Фактор наносостояния в материаловедении полимерных нанокомпозитов / С. В. Авдейчик, В. А. Струк, А. С. Антонов. – Saarbrücken : LAP LAMBERT Acad. Publ., 2017. – 468 с.

2. Нанокомпозиционные и наноструктурные машиностроительные материалы и технологии их получения / С. В. Авдейчик [и др.]; под ред. А. В. Киричека. – М. : Спектр, 2013. – 224 с. – Раздел 2. Машиностроительные нанокомпозиты на основе полимерных матриц / С. В. Авдейчик, Е. В. Овчинников, В. А. Струк. – С. 41–111; Раздел 3. Фторсодержащие триботехнические композиты: особенности структуры, технологии и применения / С. В. Авдейчик [и др.]. – С. 112–141.

УДК 678.5

Авдейчик С.В.

(ООО «Молдер»)

Струк В.А., Антонов А.С.

(Гродненский государственный университет имени Янки Купалы)

Гольдаде В.А.

(Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины)

МЕТОДОЛОГИЯ ВЫБОРА КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТОВ

Анализ параметров энергетических характеристик дисперсных частиц различного состава и строения указывает на нелинейность зависимости величины термостимулированного тока (ТСТ) от температуры, наличие экстремумов в температурных диапазонах, характерных для каждого вида модификатора, и нестабильности $I = f(T)$ при изменении размерных параметров, режимов диспергирования,

интенсивности воздействия температурных, механических и других энергетических и технологических факторов.

Характерной особенностью дисперсных частиц распространённых модификаторов полимерных матриц (слюд, кремней, шунгитов, глин и др.) является наличие нескомпенсированного заряда с большим временем релаксации, что подтверждается данными ЭПР-спектроскопии. Наряду с исходными электрофизическими параметрами, обусловленными особенностями состава и строения, как следует из представлений о феномене наносостояния, развитых П. фон Веймарном, Р. М. Аjan, И. П. Суздаевым, А. И. Гусевым и др., при определённых видах технологического воздействия возможно достижение размерного диапазона их существенного изменения. Размерный диапазон перехода материальных объектов в наносостояние индивидуален для частиц различного состава и строения и определяется по аналитическому выражению, предложенному В. А. Лиопо, согласно которому предельный размер $L_0 = 230 \cdot \theta_D^{-1/2}$, где θ_D – температура Дебая.

Анализ морфологических особенностей дисперсных частиц, широко применяемых в материаловедении полимерных композитов, методом РЭМ и АСМ, указывает на наличие у объектов микронного диапазона наноразмерных компонентов, формирующих морфологию поверхностного слоя. Наличие таких наноконпонентов является важнейшим фактором, определяющим активность модификаторов в процессах формирования полимерных композитов на различных структурных уровнях – межмолекулярном, надмолекулярном, межфазном вследствие образования наноразмерных компонентов, достаточных для реализации определяющего процесса с необходимой интенсивностью, путём установления механизмов их формирования при различных видах воздействия.

Среди широкого марочного ассортимента модификаторов полимерных матриц особое положение занимают продукты переработки природных полуфабрикатов – цеолитов, трепела, шунгита, глин, слюд, кремней, с характерной структурой и составом, позволяющим реализовать фактор энергетического состояния в формировании структуры композита. С использованием представлений физики конденсированного состояния на базе барьерной модели образования ювенильной поверхности предложены механизмы диспергирования слоистых минералов типа слюд, талька, каолинита с образованием наноразмерных компонентов пластинчатого габитуса. Установлено, что определяющими процессами деградации частиц микрометрового диапазона являются дегидратация и дегидроксиляция, вызывающие разрушение

исходной слоистой структуры и образование наноразмерных элементов пластинчатой формы в активном состоянии с большим временем его релаксации, достаточным для реализации в технологии полимерных нанокомпозитов. Для интенсифицирования процессов диспергирования слоистых минералов целесообразно использовать термоудар с градиентом $0,8 \div 1,0 \cdot 10^3$ К или диффузионное насыщение межслоевых областей низкомолекулярными средами с низкой стойкостью к термической деградации. Модельные исследования диспергирования слоистых минералов типа слюд (мусковит) показали возможность образования наночастиц с размером $30 \div 50$ нм при ударном термическом воздействии на исходный полуфабрикат при 1073 К в течение 5–20 мин. Образующиеся пластинчатые частицы обладают повышенной адсорбционной активностью в процессах взаимодействия с окружающей средой, в том числе полимерными матрицами в вязко-текучем состоянии. Процесс диспергирования слоистых силикатов может быть реализован непосредственно в процессе получения или переработки композиционных материалов при термомеханическом воздействии на компоненты шнеков смесителей, экструдеров или термопластавтоматов. Образование интеркалированной или эксфолиированной структуры нанокомпозита обеспечивает технически значимый эффект повышения параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик даже при допинговом содержании ($0,1 \div 1,0$ мас. %) модификатора. Термическое воздействие на дисперсные частицы изменяет энергетические параметры не только слоистых силикатов (глин, талька), но и каркасных и цепочных (кремни, цеолиты) и многофазных природных продуктов (трепел, шунгит). Эффективной технологией активирования дисперсных частиц является их диспергирование при механическом или механохимическом воздействии, что приводит не только к увеличению удельной поверхности, но и образованию наноразмерных компонентов морфологии поверхностного слоя. Активированные подобным образом модификаторы сохраняют активность в течение технологически значимого времени.

Наноразмерные компоненты морфологии поверхностного слоя могут быть образованы и в результате воздействия на полуфабрикат энергетических потоков – ионизирующего, лазерного излучений. При этом, не только увеличиваются параметры удельной поверхности, обеспечивающей механическую составляющую межфазного взаимодействия, но и энергетических характеристик, которые влияют на надмолекулярную структуру и адсорбционную способность поверхностных слоёв модифицированных субстратов (ПЭТФ, ПТФЭ, ПП, ПЭНД, УВ) (рисунок).

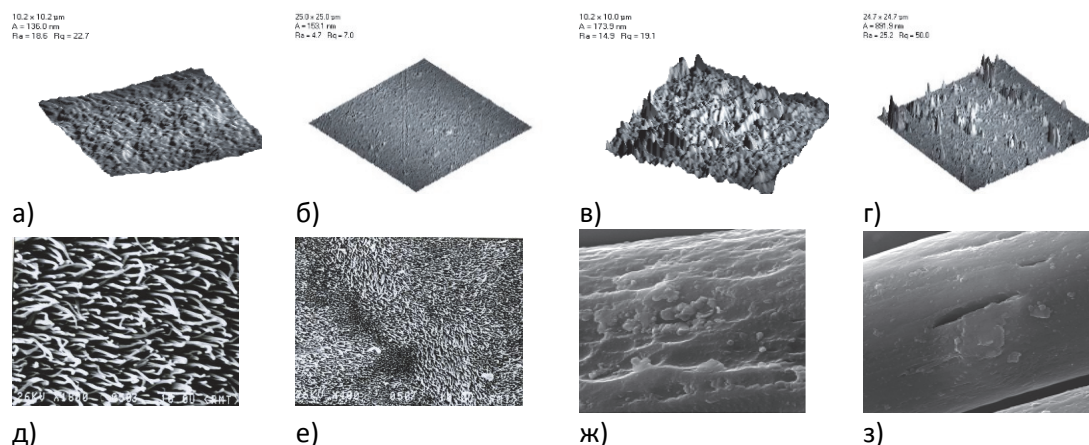


Рисунок – Характерная морфология поверхностного слоя субстрата ПТФЭ (д, е), ПЭТФ (б, г), ПЭНД (а, в), углеродного волокна (ж, з), исходных (а, б) и подвергнутых воздействию ионами азота при дозе 10^{16} ион/см² (ж, з), импульсного лазерного излучения с плотностью мощности 2,0 Вт/см² (в, г). Данные АСМ (а–г) и РЭМ (д–з)

Осуществлена энергетическая оценка наносостояния поликристаллических частиц для установления температурного эквивалента геометрических параметров. Показано, что для наночастицы вследствие повышения роли поверхностной энергии по сравнению с массивным образцом существует связь изменения размеров и энергии, которую можно оценить по температурной шкале. При уменьшении размера частицы на 1 % происходит увеличение параметров энергетических характеристик на величину $\delta t = k(\delta T) \approx 3,5 \cdot 10^{-28}$ Дж. Поэтому образование частиц наноразмерного диапазона или наноразмерных компонентов морфологии поверхностного слоя макрочастиц сопровождается увеличением параметров энергетических характеристик и эффективности межфазных процессов в системах.

Разработанные методологические подходы к выбору модификаторов позволил разработать гамму нанокпозиционных материалов на основе промышленных термопластов и технологию их изготовления и переработки в изделия различного функционального назначения [1–5].

Исследования выполнены в рамках задания Т20ПТИ-005 от 04.05.2020 г.

Литература

1. Фторсодержащие ингибиторы изнашивания металлополимерных трибосистем / С. В. Авдейчик [и др.] ; под ред. В. А. Струка. – Минск : Тэхналогія, 2011. – 270 с.
2. Трибохимические технологии функциональных композиционных материалов: Ч. 1. Модельные представления / С. В. Авдейчик ; под ред. В. А. Струка, Ф. Г. Ловшенко. – Гродно : ГГАУ, 2008. – 328 с.

3. Трибохимические технологии функциональных композиционных материалов: Ч. 2. Технология и опыт применения / С. В. Авдейчик ; под ред. В. А. Струка, Ф. Г. Ловшенко. – Гродно : ГГАУ, 2008. – 399 с.

4. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение / С. В. Авдейчик [и др.]; под ред. проф. В. А. Струка. – Минск : Тэхналогія, 2007. – 431 с.

5. Металлополимерные нанокомпозиты: особенности структуры, технология, применение / А. А. Рискулов, С. В. Авдейчик, М. В. Ищенко, Е. В. Овчинников ; под науч. ред. В. А. Струка, В. А. Лиопо. – Гродно : ГГАУ, 2010. – 335 с.

УДК 678.06

Прокопчук Н.Р., Глоба А.И., Лаптик И.О.

(Белорусский государственный технологический университет)

МОДИФИКАЦИЯ НАНОАЛМАЗНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ГРУНТОВКИ И ЭМАЛИ

Развитие новых техники и технологий требует создания антикоррозионных покрытий с повышенной устойчивостью в температурно-силовых полях и агрессивных средах. Эту проблему экономически нецелесообразно решать только синтезом новых пленкообразующих веществ. Широкие перспективы открывают методы модификации, в том числе и наноразмерными частицами, промышленно выпускаемых грунтовок и эмалей [1].

Использование наноразмерных частиц в защитных лакокрасочных материалах (ЛКМ) весьма актуально, так как правильный выбор наномодификатора, его количества и способа введения может значительно улучшить эксплуатационные свойства лакокрасочных покрытий практически без изменения технологий производства ЛКМ, получения покрытий и с минимальным увеличением стоимости [2].

Наночастицы в ЛКМ находятся в связанной, суспензионной форме и поэтому технологии получения защитных покрытий безопасны [3]. Покрытия на основе наноразмерных композиций интенсивно изучаются в мире.

Физической основой наномодифицирования являются потенциальные возможности субатомных частиц с высокой поверхностной энергией образовывать ионные и координационные связи, ограничивающие подвижность звеньев и сегментов макромолекул, проявлять когезионные и адгезионные взаимодействия и др.

В качестве объектов исследования были выбраны промышленно производимые на ЧУП «Мав» грунтовка Belakor 02 и эмаль Belakor 12 (водные дисперсии акриловых сополимеров, пигментов, наполнителей, функциональных добавок, воды).

Для модификации грунтовки и эмали использовали углеродные наноматериалы производства НПЗАО «Синта», Минск, – шихта алмазодержащая марки АШ-А (ТУ РБ 100056180.003-2003) и алмаз синтетический ультрадисперсный УДА (ТУ РБ 28619110.001-95), характеристика которых представлена в таблице 1.

Время высыхания до третьей степени определяли в соответствии с ГОСТ 19007, твердость по маятниковому прибору типа ТМЛ маятник А – по ГОСТ 5233, прочность при ударе – по ГОСТ 4765, адгезию методом решетчатых надрезов – по ГОСТ 15140.

Равномерность распределения наночастиц в водных дисперсиях акриловых сополимеров достигалась предварительным диспергированием наночастиц в дисперсионной среде в ячейке ультразвуковой ванны в присутствии диспергатора Disperx Ultra 4480. Полученную нанодисперсию в расчетных количествах вводили в грунтовку и эмаль путем перемешивания на диссольвере Dispermat при числе оборотов фрезерной мешалки 1500 об/мин. в течение 20 минут.

Таблица 1 – Характеристика углеродных наноматериалов

Наименование показателя	АШ-А	УДА
Метод получения	Детонационный синтез	Химическая очистка АШ- В
Внешний вид	Черный порошок	Серый порошок
Размер и форма	Полидисперсный порошок (1- 100 мкм) с неправильными частицами округлой формы	Полидисперсные порошки: 30;40;90;100;700;900 нм со сферическими частицами
Размер единичного кристалла, нм	10	4–6
Окисляемые формы углерода, %	53,4	1,2
Удельная поверхность, м ² /г	404	295
Объем пор, см ³ /г	1,245	0,84
Функциональные поверхностные группы:	COOH, CH _x , C ₆ H ₆	COOH, COOR, CH _x , C-N, C=N, C-O-O, OH, CO

Получали модифицированные лакокрасочные материалы, содержащие нанодобавки в концентрациях 0,005, 0,010 и 0,100 мас. % в пересчете на сухой остаток, путем смешения грунтовки, эмали с дисперсией нанодобавки.

Покрытия определенной толщины отверждали в естественных условиях (грунтовка) и условиях горячей сушки (эмаль, 80 °С). Перед испытаниями образцы покрытий выдерживали 24 ч при комнатной температуре.

В таблице 2 представлены физико-механические свойства (твердость, прочность при ударе, адгезия) однослойных покрытий на основе модифицированных и немодифицированных лакокрасочных материалов.

Таблица 2 – Физико-механические свойства ЛКМ, модифицированные наноматериалами

№ п/п образца	Количество наноматериала, %	Тип модификатора	Адгезия, балл	Прочность при ударе, см	Твердость, отн. ед. через 30 сут. после нанесения
Belakor 02					
1	-	-	2	90	0,31
2	0,005	АШ-А	1	100	0,38
3	0,01	АШ-А	1	100	0,42
4	0,1	АШ-А	1	100	0,40
5	0,005	УДА	1	100	0,37
6	0,01	УДА	1	100	0,45
7	0,1	УДА	1	100	0,43
Belakor 12					
8	-	-	2	90	0,36
9	0,005	АШ-А	1	100	0,56
10	0,01	АШ-А	1	100	0,36
11	0,1	АШ-А	1	100	0,55
12	0,005	УДА	1	100	0,55
13	0,01	УДА	1	100	0,60
14	0,1	УДА	1	100	0,60

Анализ данных таблицы 2 показывает: адгезия покрытий к стали возрастает с 2-х до 1 балла уже при содержании наноалмазных частиц 0,005% масс. Дальнейшее увеличение содержания наночастиц как в грунтовке, так и в эмали не влияет на адгезию. Прочность при ударе вначале возрастает с 90 см до 100 см (на 11 %) при введении 0,005% масс. наночастиц, а затем остается постоянной. Твердость покрытий возрастает во времени, покрытие окончательно структурируется через 30 суток. Поэтому анализируются максимально достижимые значения твердости. Твердость грунтовки с наночастицами АШ-А максимальная при концентрации 0,01 % масс. (возрастает с 0,31 отн. ед. до 0,42 отн. ед., т.е. на 35 %). Наночастицы с УДА увеличивают твердость покрытий несколько больше (с 0,31 отн. ед. до 0,45 отн.ед., на 45 %) при той же концентрации 0,01 % масс.

Твердость эмали при модификации наночастицами изменяется следующим образом. Введение АШ-А в количестве 0,005 % масс. повышает твердость с 0,36 отн. ед. до 0,56 отн. ед. (т.е. на 56 %), а введение УДА в количестве 0,01 % масс. с 0,36 отн. ед. до 0,60 отн. ед. (т.е. на 67 %). Более эффективным модификатором эмали по показателю «твердость» являются наночастицы УДА, по сравнению с наночастицами АШ-А.

Стойкость покрытий к статическому воздействию агрессивных сред представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Стойкость покрытий к статическому воздействию агрессивных сред при (20±2)°С, сут., не менее

№ п/п	Тип модификатора	Количество модификатора	H ₂ O	NaCl 3%
1	-	-	20	15
2	АШ-А	0,005%	23	21
3	АШ-А	0,01%	27	23
4	АШ-А	0,1%	32	27
5	УДА	0,005%	35	25
6	УДА	0,01%	38	27
7	УДА	0,1%	42	31
8	-	-	22	20
9	АШ-А	0,005%	26	31
10	АШ-А	0,01%	27	33
11	АШ-А	0,1%	37	34
12	УДА	0,005%	41	33
13	УДА	0,01%	47	37
14	УДА	0,1%	49	41

Из таблицы 3 видно, что стойкость к статическому воздействию воды и 3 %-го NaCl значительно возрастает как грунтовок, так и эмали при содержании в них обоих модификаторов АШ-А и УДА. Водостойкость грунтовок возрастает с 20 сут. до 32 сут. при содержании в ней 0,1 % масс. АШ-А (т.е. на 60 %). При модификации УДА водостойкость возрастает еще больше (с 20 сут. до 42 сут., т.е. на 110 %). Стойкость к действию воды эмали еще больше возрастает при наномодификации. При введении 0,1 % масс. АШ-А с 20 сут. до 37 сут. (т.е. на 85 %), а 0,1 % масс. УДА с 20 сут. до 49 сут. (т.е. на 145 %).

Установленный факт имеет важное практическое значение. Зависимость стойкости к статическому воздействию 3% -ного раствора NaCl от природы и содержания nanoалмазных частиц аналогична зависимости водостойкости. Наночастицы УДА более эффективно повышают стойкость к 3% -ому раствору NaCl, чем АШ-А как грунтовок, так и эмали.

Установлено существенное повышение устойчивости в силовых полях и агрессивных средах покрытий по стали на основе водно-дисперсионных

ЛКМ (грунтовка Belakor 02 и эмаль Belakor 12 производства ЧУП «МАН», РБ), модифицированных наноалмазными частицами АШ-А и УДА производства НПЗАО «Синта» (г. Минск).

Наночастицы распределившись по всему объему покрытий и взаимодействуя друг с другом, образуют физическую сетку, усиливающую межмолекулярные взаимодействия между цепочками акриловых сополимеров. Модифицированная наноалмазными частицами надмолекулярная структура на металле грунтовки и эмали представляет собой систему взаимопроникающих сеток, которая существенно повышает важные в практическом значении показатели: адгезию (с 2 до 1 балла); прочность при ударе (на 11 %); твердость (на несколько десятков %); стойкость к статическому воздействию воды и 3 %-ного NaCl (на 60%-145 %).

Литература

1. Таболич А.А. Влияние функционального состава поверхности детонационных наноалмазов на свойства их водных суспензий/ – Сборник материалов Всероссийской научной конференции «Smart Student Science - 2019» – с. 271 – 274.

2. Шашок Ж.С. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях / Ж.С. Шашок, Н.Р. Прокопчук – Минск: БГТУ, 2014. – С. 232.

3. Агафонов, Г.И. Использование нанотехнологий в лакокрасочных материалах / Г.И. Агафонов, А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2007. – № 4. – С. 10-14.

УДК 678.5

Авдейчик С.В.

(ООО «Молдер»)

Струк В.А., Антонов А.С.

(Гродненский государственный университет имени Янки Купалы)

Гольдаде В.А.

(Гомельский государственный университет

имени Франциска Скорины)

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТРИЦ: МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРА- БОТКИ И ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ

При выборе модификаторов для получения нанокompозиционных материалов с оптимизированными параметрами структуры, определяющими целесообразность и эффективность их использования

в системах заданного функционального назначения, исходили из принципа энергетического и технологического соответствия компонентов на базе концепта разумной достаточности.

Практическая реализация разработанных методологических подходов обеспечивает достижение технически значимых эффектов повышения параметров деформационно-прочностных, адгезионных, триботехнических характеристик композитов на основе промышленных матриц как при допинговом содержании (0,001 ÷ 1,0 мас. %) модификаторов, так и при наполнении 20 ÷ 40 мас. %.

Активирование компонентов композитов на основе ПТФЭ (СВМПЭ) на стадиях подготовки и совмещения предложено осуществлять путём энергетического (термического, механохимического, лазерного) воздействия на частицы наполнителя (УВ, графит), матрицы (ПТФЭ, СВМПЭ) или их смеси, которое обеспечивает повышение их активности в межфазных взаимодействиях. Вследствие этого увеличивается значение параметра σ_p для композитов, содержащих 10 мас. % и 20 мас. % УВ с 17–18 МПа до 23–32 МПа при одновременном увеличении износостойкости в 1,5–2,0 раза. Применение в качестве модифицирующих компонентов наполнителя (УВ) фторсодержащих олигомерных или полимер-олигомерных соединений приводит к увеличению прочностных характеристик граничных слоёв вследствие термодинамической совместимости модификатора и матричного связующего.

Активирование компонентов композитов на основе высоковязких матриц (ПТФЭ, СВМПЭ) на стадии формирования заготовок в соответствии с разработанными технологиями (патенты Республики Беларусь на изобретения ВУ 8480, 9396) с использованием распространённого оборудования для холодной монолитизации с последующим спеканием заготовок позволило при содержании наполнителя (УВ) 1–20 мас. % увеличить параметр прочности при растяжении с 17–18 МПа до 20–35 МПа вследствие обеспечения механохимического взаимодействия на границе раздела «наполнитель – матрица» из-за различия коэффициентов теплового расширения. При использовании в качестве армирующего наполнителя органических волокон (ПА, ПС, ПП, ПАН) в процессе термического воздействия в диапазоне температур 563–623 К в течение 5–10 часов с последующим отжигом заготовок при 553 К в течение 1–2 часов протекают процессы карбонизации с образованием фрагментов с повышенной совместимостью с матрицей. Параметры деформационно-прочностных ($\sigma_p = 20–35$ МПа) и триботехнических ($I \cdot 10^7 = 1,5 – 2,0$ мм³/Н·м) характеристик таких композитов превосходят характеристики аналогов при существенно более низкой стоимости.

Разработанные технологии механоактивирования компонентов на стадиях подготовки, совмещения и спекания, а также на стадии получения изделий позволили разработать гамму композитов с повышенными параметрами эксплуатационных характеристик на основе политетрафторэтилена для изготовления элементов металлополимерных систем, эксплуатируемых при воздействии повышенных температур, отсутствии или ограничении смазки, реверсивном движении, воздействии активных сред. Разработанные композиты превосходят по параметрам отечественные и зарубежные аналоги (Ф4К20, Флувис, Флубон).

Методологический принцип управления процессом структурирования полимерных матриц путём использования особенностей кристаллохимического строения наноразмерных частиц модификаторов, формирования интеграционной надмолекулярной структуры посредством модифицирования матрицы совокупностью наночастиц одинакового или различного состава или габитуса реализован при разработке композиционных материалов на основе промышленных термопластов класса полиамидов и полиолефинов, новизна которых подтверждена патентами Республики Беларусь на изобретения ВУ 9215, 9244, 9397, 9820, 10391, 10585, 10586, 10795, 10898, 11382, 11421, 11694, 21059, 21060, 21061, 21397. Приоритетным направлением была разработка композитов для изготовления конструктивных элементов и формирования многофункциональных покрытий, применяемых в конструкциях автотракторных агрегатов (карданных валов, тормозных камер, амортизаторов) и технологического оборудования (ленточных конвейеров) (таблица).

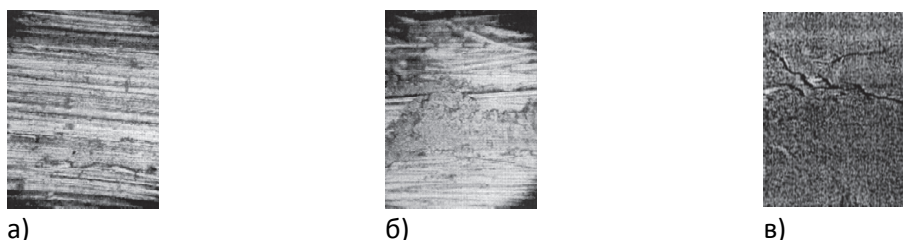
Таблица – Сравнительные характеристики нанокomпозиционных материалов на основе полиамидов

Характеристика	Значение параметров для составов				
	ПА6*	Композиционный материал			
		Патент ВУ 9397	Патент ВУ 10898	Патент ВУ 17434	Патент ВУ 21059
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа					
– исходное	56–60	65–67	65–68	70–73	72–76
– после 1 000 ч термоокисления при 423 К на воздухе	18–30	–	58–62	43–45	–
Адгезионная прочность, см, не менее	10–15	>50	45–51 МПа (метод нормального отрыва)	28–30	50
Коэффициент трения без смазки при нагрузках 5–10 МПа, V = 0,5 м/с	0,5–0,6	0,10–0,12	–	0,08–0,11	0,08–0,09
Влагопоглощение, мас. %	9–10	–	–	3,0–3,5	2,0–3,0

*ПА6 производства ОАО «Гродно Азот»

Принцип восстановления структурного потенциала регенерированных термопластичных матриц допинговым модифицированием и многостадийным рециклингом реализован в разработанных составах композиционных материалов на основе регенерированных полиолефинов (ПЭНД, ПП, ПЭВД).

Практическую реализацию принципа трансформирования продуктов изнашивания в ингибиторы изнашивания и ингибирования коррозионно-механического изнашивания и контактного разрушения трибосистем осуществляли путём введения в состав смазочных композиций наноразмерных углеродсодержащих (КГП С-1, ТРГ, УДАГ, УВ), силикатсодержащих (монтмориллонит, шунгит, сиалон), металлсодержащих (частицы металлов, оксидов) в сочетании с фторсодержащими (УПТФЭ) и полимерными (УВ, ПАН, ПС) компонентами или путём формирования нанокomпозиционного покрытия на поверхностях трения с использованием фторсодержащих олигомеров, полимер-олигомерных продуктов термогазодинамического синтеза (УПТФЭ). Наличие в металлополимерной трибосистеме фторсодержащих олигомерных или полимер-олигомерных компонентов, нанесённых на активированный субстрат, поверхность трения подшипника скольжения или введённых в состав смазочной композиции, обеспечивает формирование разделительного нанокomпозиционного слоя с выраженной способностью к и знакопеременному переносу и многоциклового передеформированию (рисунок).



а)

б)

в)

**Рисунок – Характерная морфология исходной поверхности трения контртела (а) и после фрикционного взаимодействия пары «углеродный образец – сталь 45» (б) и «ПА11 – сталь 45» (в) при введении в зону трения фторсодержащего олигомера Ф-1 (б) и УПТФЭ (в).
а), б) – данные оптической микроскопии, $\times 300$;
в) – данные АСМ, поле сканирования 25×25 мкм**

Функция физического компатибилизатора свойственна наноразмерным частицам различного состава, строения и технологии получения (глины, УНТ, УДАГ, Си и др.), что позволило разработать композиционные материалы на основе термомеханически совмещённых смесей полиамидов, полиолефинов, которые являются полноценной альтернативой первичным термопластам при изготовлении изделий

конструкционного назначения для строительной индустрии (крепёжные элементы, металлополимерные ролики), в том числе дорожного строительства (опознавательные и ограничительные элементы для обозначения подземных коммуникаций) [1–3].

Исследования выполнены в рамках задания Т19УЗБ-003 от 21.06.2019 г.

Литература

1. The phenomenon of nanostate in material science of functional composites based on industrial polymers / S. Avdeychik, V. Goldade, V. Struk, A. Antonov, A. Ikromov // Theoretical & Applied Science. – 2020. – Iss. 07. – Vol. 87. – P. 101–107.

2. Methodological approach to the dimension estimation of modifying particles for nanocomposites / S. Avdeychik, V. Goldade, V. Struk, A. Antonov // Theoretical & Applied Science. – 2020. – Iss. 04. – Vol. 84. – P. 638–644.

3. Методологические принципы модифицирования термопластичных матриц с целью повышения параметров эксплуатационных характеристик / А.С. Антонов, В.А. Струк, С.В. Авдейчик, А.А. Абдуразаков // Горная механика и машиностроение. – 2020. – № 1. – С. 101–108.

УДК 66:674.815-41

Огородников В.А., Щербина Л.А., Будкуте И.А.

(Могилёвский государственный университет продовольствия)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И 2-АКРИЛАМИД-2- МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Создание малоотходных технологий с целью защиты окружающей среды, в частности гидросферы, от ионов тяжёлых металлов предполагает разработку эффективных способов очистки производственных сточных вод. Одним из эффективных методов очистки промышленных растворов от ионов тяжёлых металлов является ионный обмен, посредством которого можно обеспечить глубокую очистку стоков и вернуть в технологический цикл металлы в необходимой химической форме.

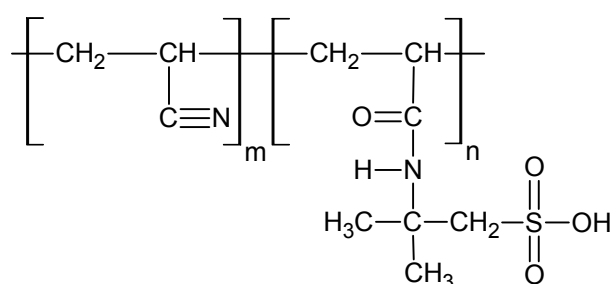
В процессах водоподготовки и очистки промышленных стоков могут применяться как гранульные, так и волокнистые синтетические иониты [1, 2]. Хотя волокнистые ионообменники обладают рядом

преимуществ перед гранульными материалами [2], применение волокнистых ионитов не исключает использование гранульных сорбентов. Важным вариантом применения ионитов в нефтехимической промышленности является глубокое извлечение платины и палладия из дезактивированных катализаторов, применяемых в нефтехимическом синтезе [3], а также каталитический синтез в присутствии ионообменных материалов.

Эффективность применения ионного обмена во многом определяется правильным выбором сорбентов, который, в свою очередь, обусловлен физико-химической природой ионита и природой сорбируемых веществ. Поэтому получение новых сорбционно-активных материалов и исследование их свойств является актуальным направлением в области химии полимеров.

Свойства синтезируемого ионита во многом определяются свойствами полимерной матрицы, причём высокими показателями по динамической обменной ёмкости и осмотической стойкости обладают сорбенты на основе сополимеров акрилонитрила [4].

На кафедре химической технологии высокомолекулярных соединений Могилевского государственного университета продовольствия при поддержке завода «Полимир» ОАО «Нафтан» ведутся научно-исследовательские и опытные работы, направленные на создание ионообменных материалов на основе волокнообразующих сополимеров акрилонитрила (АН) и изучение их свойств. Целью данной работы являлось исследование возможности практического применения в ионообменных процессах полимерных сорбентов на основе сополимеров АН и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты (АМПС) с высоким содержанием последней (25–50 % (масс.)).



Образцы поли[АН-со-АМПС] различного состава синтезировали методом гомофазного свободнорадикального синтеза в водном растворе роданида натрия в реакторе идеального смешения непрерывного типа. В качестве инициатора полимеризации использовали динитрил азобисизомасляной кислоты. Полученный прядильный раствор подвергали демономеризации, обезвоздушивали и использовали

для формирования волокна «мокрым» методом. Гранулированные материалы получали из того же прядильного раствора.

Для оценки возможности применения данных ионитов в процессах ионообменного извлечения металлов из водных растворов было исследовано набухание сорбентов в воде, кислотах и солевых растворах. Установлено, что увеличение содержания АМПС приводит к резкому увеличению набухания, и образцы с содержанием АМПС 40–50% (масс.) неограниченно набухают в воде до полного растворения. Иониты с содержанием АМПС до 30 % (масс.) включительно характеризуются ограниченным набуханием как в чистой воде, так и в водных растворах кислот и солей. Материалы с содержанием АМПС 40 % (масс.) ограничено набухают лишь в растворах кислот и солевых растворах, что, в принципе, позволяет использовать эти материалы в процессах сорбции.

Экспериментальное определение статической обменной ёмкости (СОЕ) по сульфогруппам выполняли методом кислотно-основного титрования избытка щёлочи, оставшейся после взаимодействия сорбента в H^+ -форме с раствором NaOH. Для ионитов с содержанием АМПС 20, 25 и 30 % (масс.) величины СОЕ (соответственно 1,0, 1,2 и 1,4 ммоль-экв/г) практически не отличались от расчётных значений.

Для изучения сорбционной активности ионообменного материала в динамическом режиме раствор сульфата цинка пропускали с постоянной скоростью 5 см³/мин через ионообменную колонку диаметром 2 см, что соответствовало линейной скорости движения фронта раствора 1,6 см/мин. Количество сорбированного цинка устанавливали, анализируя концентрацию ионов цинка в растворе на входе в ионообменную колонку (C_0) и выходе из неё (C). Установлено, что при сорбции ионов цинка из растворов с высокой концентрацией (0,1 моль-экв/дм³) наблюдается сверхэквивалентная сорбция цинка (таблица 1), что может объясняться донорно-акцепторным взаимодействием ионов цинка, который является d-металлом, и атомами азота амидных групп полимера.

Таблица 1 – Динамические характеристики сорбции ионов Zn^{2+} гранульным (рН=6,6) и волокнистым (рН=6,0) ионитами на основе поли[АН(70)-со-АМПС(30)] из 0,1 N раствора $ZnSO_4$

Тип материала	Динамическая ёмкость по цинку						Отношение количества сорбированного цинка к СОЕ		
	$C/C_0=0,05$		$C/C_0=0,5$		$C/C_0=0,95$				
	мг/г	мэкв/г	мг/г	мэкв/г	мг/г	мэкв/г	$C/C_0=0,05$	$C/C_0=0,5$	$C/C_0=0,95$
Волокнистый	52	0,97	102	1,90	125	3,83	1,09	2,15	2,64
Гранульный	1,8	0,06	49,3	1,51	109	3,34	0,04	1,04	2,30

Таким образом, анализ результатов выполненной работы позволил установить, что:

– увеличение содержания кислотного сомономера в сополимерах на основе поли[АН–со–АМПС] приводит к увеличению набухания материалов в водных растворах;

– материалы с содержанием АМПС до 30 % (масс.) включительно можно промывать и обрабатывать водой, солевыми растворами и растворами кислот;

– материалы с содержанием АМПС 40 % (масс.) не рекомендуется промывать водой из-за их сильного набухания;

– использование материалов с содержанием АМПС 50 % (масс.) возможно лишь в случае «сшитых» полимеров;

– изучение явления сверхэквивалентной сорбции ионов d-металлов материалами на основе поли[АН–со–АМПС] может быть перспективным для создания селективных ионитов со специфической активностью.

Литература

1. Бильдюкевич, А.В. Новые реакционноспособные и функциональные полимеры: разработка и внедрение / А.В. Бильдюкевич, В.С. Солдатов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – Спецвыпуск. – С.105–118.

2. Soldatov V., Pawłowski L., Wasag H., Elinson I., Shunkevich A. Prospect of fibrous ion exchangers in water pollution control (chromates sorbtion by aminocarboxylic fibres example) // Enviromental Scince Research. New York: Plenum Press, 1996. – Vol.51: Chemistry for the Protection of the Enviroment 2; ed. L. Pawlowski [et al.]. – P. 107–119.

3. Абовский, Н. Д. Сорбция палладия (II), платины (II) и платины (IV) из хлоридных растворов на ионитах с различными функциональными группами: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.02 / Н. Д. Абовский; С.-Петерб. гос. технол. ин-т. – СПб., 2008. – 20 с.

4. Балановский, Н. В. Использование модификаторов дисперсионной среды при синтезе сополимеров на основе акрилонитрила / Н. В. Балановский, Ю. М. Аверина, А. С. Ободовский, А. Г. Чередниченко // Успехи в химии и химической технологии. 2016. – Т. 30, № 2. – С. 99–100.

5. Fabrication of electrospun polyacrylonitrile ion-exchange membranes for application in lysozyme / Н. Т. Chiu [et al.] // Express Polymer Letters. – 2011. – Vol. 5, № 4. – P. 308–317.

Ощепков М.Ю.

(ОАО «Полоцк-Стекловолокно»)

Шилько С.В., Дробыш Т.В.

(Институт механики металлополимерных систем
имени В.А. Белого НАН Беларуси)

ПОЛИМЕРНЫЕ МЕТАЛЛОСТЕКЛОКОМПОЗИТЫ

Повышение прочности и модуля упругости конструкционных стеклопластиков посредством введения в структуру материала высокомодульного армирующего наполнителя представляет важную практическую задачу. Наиболее активно изучаются однонаправленные углестеклопластики, механические характеристики которых исследованы во всех объёмных соотношениях стеклянного и углеродного волокна. При небольшом (до 10% масс.) содержании углеродных волокон значение модуля упругости примерно соответствует найденному по правилу смесей. Коллективный эффект гибридного армирования, обусловленный перераспределением растягивающих напряжений в процессе совместного деформирования углеродных волокон и стекловолокон, позволяет повысить модуль стеклопластиковой арматуры (обычно не превышающий 55 ГПа) на 40-50%. В работе [1] изучено влияние схемы гибридного армирования на механические характеристики однонаправленного композита и показано, что вследствие «сдвигового запаздывания» эффективность упрочнения зависит не только от свойств и объёмного содержания углеродного волокна, но и от его расположения в стеклопластиковом прутке.

Альтернативой дорогостоящему углеродному волокну в составе гибридного наполнителя является сталь. Тонкая стальная проволока может вводиться в стеклопластиковый пруток на обычных линиях для производства композитной арматуры. Получаемые материалы подобны углестеклопластикам, но имеют две особенности (помимо плотности, диэлектрических свойств и т.д.), обусловленные тем, что диаметр применяемой стальной проволоки на 1-2 порядка больше, чем у филаментов. Во-первых, при равном объёмном содержании углеродного и стального наполнителей, напряжения в адгезионном контакте проволоки и полимера будут на порядок выше, чем на границе волокна и полимера. Во-вторых, поскольку металлополимерная арматура включает не более нескольких десятков проволок, ее свойства будут чувствительны не только к объёмному содержанию металла, но и к числу проволок.

В [2] выполнено сравнение показателей гибридной арматуры, содержащей стальные прутки различного диаметра либо различное

число проволок диаметром 2 мм (рис. 1а). Группа диаграмм растяжения 1 на рис. 1б соответствует контрольным образцам стеклопластиковой арматуры диаметром 13 мм, а диаграммы 2-5 – образцам металлостеклопластиковой арматуры того же диаметра. Число проволок составляло 4, 13, 23 и 29, а объёмное содержание металла – 9,8%, 31,8%, 57% и 70,3% соответственно. Даже сравнительно небольшая добавка стали обеспечила увеличение модуля упругости материала с 50 до 77 ГПа (кривая 2), а при объёмном содержании проволоки около 30% значение модуля достигло 95 ГПа (кривая 3).

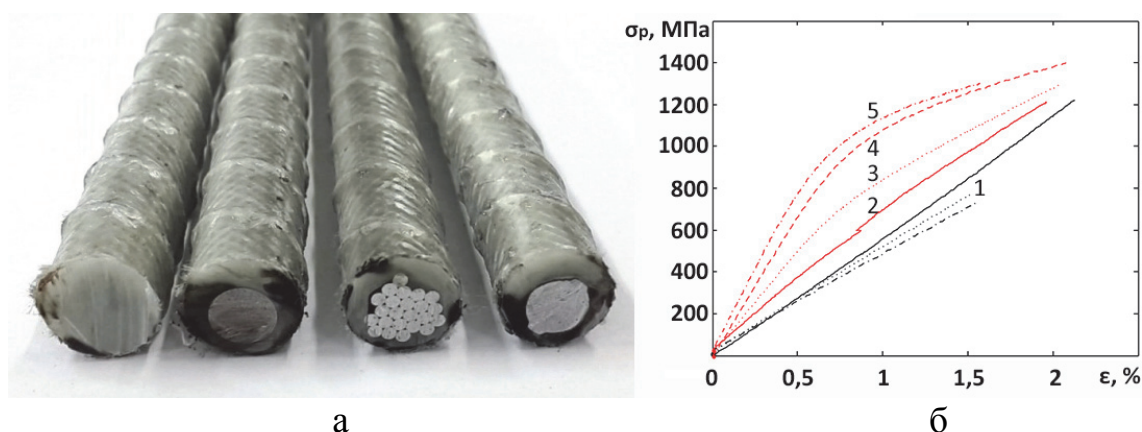


Рисунок 1 – Фото образцов (а) и диаграммы растяжения гибридной арматуры (б) по данным [2]

Для экспериментальной оценки влияния прочности сцепления компонентов на свойства металлостеклопластика в ОАО «Полоцк-Стекловолокно» были изготовлены лабораторные образцы на основе выпускаемого стекловолокна линейной массой 2400 и 1200 текс, проволоки РМЛ-2 диаметром 0,4 мм производства БМЗ и эпоксидных связующих, обладающих различной адгезией к указанным армирующим материалам. Механические испытания на статическое растяжение со скоростью 5 мм/мин проводились в ИММС НАН Беларуси на универсальной машине Instron 5567. Проволока РМЛ-2, испытанная отдельно на машине Zwick 2,5 kN, показала модуль упругости 200 ГПа и разрывное усилие около 330 Н, что соответствует паспортному значению. Модуль упругости образцов определялся с применением экстензометра в диапазоне относительного удлинения 0,3...1,5%.

В данных опытах разрыв проволоки на рабочем участке произошёл только у стержней с проволокой, полностью покрытой стеклопластиком. Результаты показали сильное влияние прочности сцепления компонентов на характер разрушения материала (рис. 2а). Для применения кордовой проволоки в гибридных композитах необходимо

обеспечить высокую адгезию связующего к металлу и выполнить оптимизацию структуры материала [3]. Подобные металлостеклопластиковые прутки могут применяться для бронирования волоконно-оптических кабелей с целью снижения их массы при обеспечении высокой стойкости к сосредоточенным нагрузкам и эффективной защиты от грызунов [4]. Образцы кабельных прутков диаметром 2 мм со стальной проволокой в оплётке и в стержне изготовлены в ОАО «Полоцк-Стекловолокно» (рис. 2б).

Для изучения статической и ударной прочности, энергопоглощающих свойств металлостеклопластиковых ламинатов в ОАО «Полоцк-Стекловолокно» были изготовлены образцы на базе 2 и 4 слоёв стеклоткани поверхностной массой 600 г/м², каждая нить которой содержит нержавеющую стальную проволоку диаметром 0,1 мм (рис. 3).

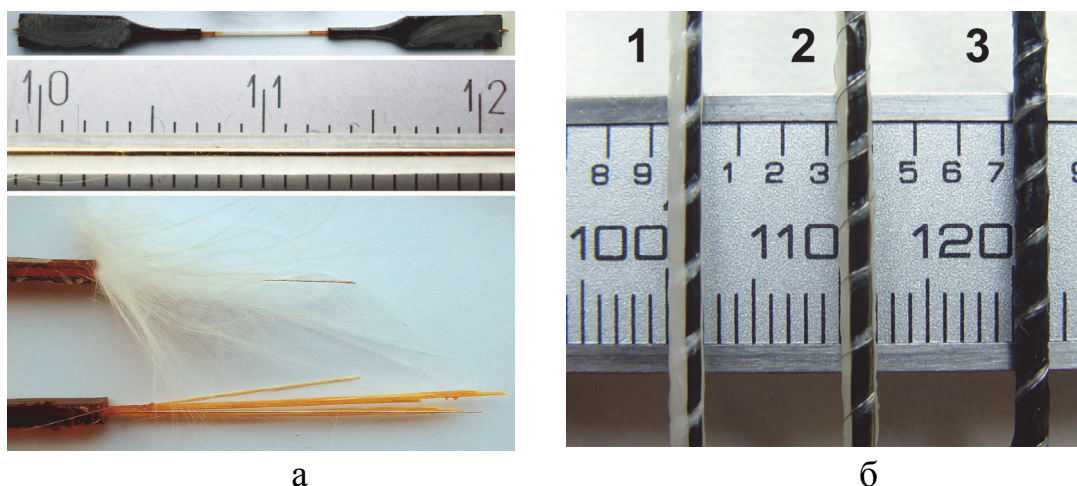


Рисунок 2 - Образец гибридного композита и характер разрушения металлостеклопластиков (а), кабельные прутки (б)

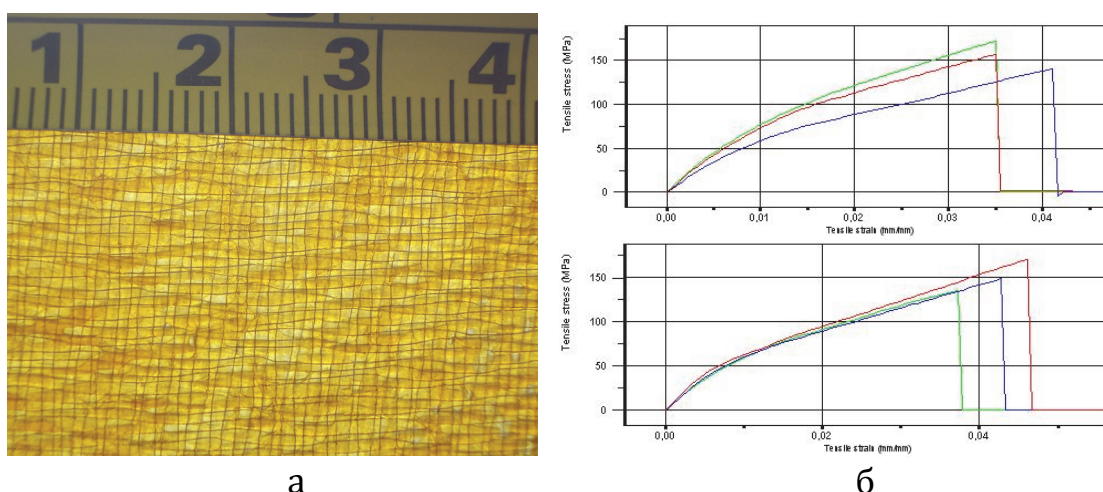


Рисунок 3 - Металлостеклопластик с нержавеющей проволокой диаметром 0,1 мм (а) и диаграммы растяжения образцов (б)

Полимерные композиты на базе стеклоткани с добавкой тонкой металлической проволоки могут служить для создания лёгких радионепрозрачных и радиопоглощающих оболочек, в противообледенительных системах, для молниезащиты самолётов и лопастей ветрогенераторов [5]. В ИММС НАН Беларуси ведутся испытания данного материала для изучения перспективности его применения в транспортном машиностроении, в особенности для создания демпфирующих и энергопоглощающих элементов автомобилей.

Литература

1. Ильин, Д.А. Композитная арматура на основе стеклянных и углеродных волокон для бетонных конструкций. Дисс... к.т.н., М.: Национальный иссл. Московский гос. стр. ун-т, 2017. – 141 с.
2. Seo, D.-W. Experimental Investigation for Tensile Performance of GFRP-Steel Hybridized Rebar / D.-W. Seo, K.-T. Park, Y.-J. You, S.-Y. Lee // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2016. – 12 p.
3. Ashchepkau M.Yu., Shil'ko S.V., Drobysh T.V., Choe H. Tensile Fracture Specificity of Unidirectional Metal-Polymer Glass-Fiber Composites with Cord Wire // *Механика машин, механизмов и материалов*. – 2020. – № 3. – С. 55–62
4. Ларин, Ю.Т. Испытание оптического кабеля на стойкость к воздействию грызунов // *Фотон-экспресс*. – 2008. – №3(67). – С. 10-16.
5. Nicolais, L., Meo, M., Milella, E. *Composite Materials: A Vision for the Future* / Springer Nature. 2011. 221 p.

УДК 546.271

Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Баннов А.Г.

(Новосибирский государственный технический университет)

Вишневский К.В.

(Белорусский государственный технологический университет)

МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ В СИСТЕМАХ

B_4C-ZrB_2 , B_4C-CrB_2

Компактные материалы на основе карбида бора могут быть перспективны для множества применений, например, для изготовления износостойких деталей, эксплуатируемых при высоких температурах. Однако, получение плотной керамики из данного соединения с повышенным значением трещиностойкости весьма затруднительно. Использование композиций B_4C-ZrB_2 , B_4C-CrB_2 позволяет наряду с сохранением высоких эксплуатационных характеристик повысить

способность к спеканию порошковых материалов на основе карбида бора и увеличить значения трещиностойкости получаемой кеармики.

Дибориды хрома и циркония характеризуются тугоплавкостью, высокими значениями твердости, низкой плотностью, повышенной электропроводностью. Применение материалов на основе боридов переходных металлов и карбида бора весьма перспективно для ряда технических применений – абразивов, конструкционной, функциональной, инструментальной керамики для машиностроения, атомной энергетики. На данный момент активно ведутся исследования в области получения гетерофазных композиционных материалов на основе боросодержащих соединений [1]. Установлено, что добавление второй фазы диборида металла к карбиду бора позволяет исключить аномальный рост его зерен при спекании. Таким образом, можно обеспечить формирование мелкозернистой структуры, а также улучшить механические свойства получаемой керамики. Такая керамика, даже при изготовлении относительно крупногабаритных изделий, имеет значительную трещиностойкость и твердость, которая может превышать твердость алмаза при температурах выше 1000 °С. Имеются данные, что композиционные материалы, содержащие до 30 об. % боридов имеют более высокие механические характеристики. Сведения по получению керамических материалов в системах V_4C-CrB_2 , V_4C-CrB_2 немногочисленны.

Для композита V_4C-CrB_2 состав эвтектики соответствует 30 мол. % V_4C . Температура плавления такой композиции $2150 \pm 30^\circ C$ [1]. В публикации [2] сообщается о получении компактных образцов V_4C-CrB_2 из смеси порошков V_4C со средним размером частиц 0,43 мкм и CrB_2 со средним размером частиц 3,5 мкм. Смешивание порошков проводилось в планетарной шаровой мельнице в среде метанола в течение 30 минут. Содержание CrB_2 в полученной смеси находилось в диапазоне 5 - 25 мол. %. Смесь выдерживалась в течение 24 часов при температуре 115 °С. Компактирование осуществлялось методом горячего прессования. В качестве печного оборудования использовали печь сопротивления с углеродным нагревателем. Шихту нагревали в течение 1 часа при температуре 2050 °С под давлением 5 МПа в среде аргона. Аналогично были изготовлены образцы, содержащие только карбид бора. Фазовый состав оценивался на дифрактометре с $CuK\alpha$ излучением. Авторы оценивали физико-механические свойства полученной керамики: прочность на изгиб, трещиностойкость, плотность. Также была изучена микроструктура. Анализ дифрактограмм показал наличие фаз V_4C и CrB_2 . Также присутствовали следы карбида кремния. Наличие SiC объясняется использованием

мелющих тел из данного соединения. Обнаружено, что прочность на изгиб и трещиностойкость возрастают с увеличением содержания CrB_2 в составе композита. Значения прочности на изгиб и трещиностойкости для керамики, полученной без использования диборида хрома составили 160 МПа и $1,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ соответственно. Причиной невысоких значений данных механических характеристик может служить низкое приложенное давление (всего 5 МПа). При содержании 25 мол. % CrB_2 прочность на изгиб и трещиностойкость материала составили 684 МПа и $3,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ соответственно. Авторы считают, что увеличение прочности на изгиб связано с уплотнением, которое приводит к снижению числа и размеров пор, а значит и к уменьшению вероятности возникновения и распространения трещин. Причину уплотнения авторы видят в образовании жидкой фазы в процессе спекания. Температура процесса горячего прессования составляет $2050 \text{ }^\circ\text{C}$. Это значение ниже температуры плавления эвтектики ($\sim 2150 \text{ }^\circ\text{C}$). Возможная причина появления жидкой фазы в данном случае – наличие примесей в реагентах или отклонение от стехиометрии карбида бора. Образцы, состоящие только из карбида бора и характеризующиеся аналогичным значением относительной плотности, имели трещиностойкость $2,5\text{--}2,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. В исследовании также отмечено, что наблюдается возрастание электропроводности образцов с увеличением содержания в них CrB_2 . Объяснить это можно тем, что CrB_2 в отличие от B_4C является металлоподобным тугоплавким соединением.

Для композита $\text{B}_4\text{C-ZrB}_2$ состав эвтектики соответствует 75 мол. % B_4C . Температура плавления такого композита составляет $2280 \pm 30 \text{ }^\circ\text{C}$ [1] В работе [3] для получения композиционной керамики в качестве реагентов использовали порошки B_4C ($D_{90} = 6 \text{ мкм}$) и ZrB_2 ($D_{90} = 4 \text{ мкм}$). Содержание ZrB_2 в смеси в одном случае составляло 3,7 масс. %, в другом 6,2 масс. %. Также были изготовлены образцы, содержащие только B_4C . Смешивание порошков проводили в среде этанола, затем полученную суспензию сушили в течение 16 часов при температуре $90\text{--}110 \text{ }^\circ\text{C}$. Компактирование осуществлялось методом горячего прессования при температуре $2100\text{--}2140 \text{ }^\circ\text{C}$ с приложением давления 40 МПа. Для удаления термических напряжений и гомогенизации образцы были подвергнуты отжигу в вакууме (34 Па) при температуре $1800 \text{ }^\circ\text{C}$. Если сравнивать образцы, состоящие из одного только B_4C с образцами, в которых содержится 3,7 масс. % ZrB_2 , то можно отметить, что размер частиц снижен с 5,0 до 4,5 мкм, а трещиностойкость возрастает с $2,56$ до $2,76 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Анализ литературных данных позволил сделать вывод, что керамика на основе тугоплавких бескислородных соединений в системах

B_4C-ZrB_2 , B_4C-CrB_2 является перспективным материалом. Сравнительно небольшие (до 20 масс. %) добавки ZrB_2 и CrB_2 к карбиду бора увеличивают эксплуатационные характеристики керамики. Таким образом, можно сделать вывод, что введение в карбид бора вторичной фазы диборидов циркония и хрома позволяет увеличить способность материала к спеканию и значительно улучшить механические свойства. Это значит, что исследование процессов получения керамики составов B_4C-MeB_2 ($Me = Zr, Cr$) является весьма актуальным.

В связи с этим планируется провести синтез порошковых материалов состава B_4C-MeB_2 . Синтез будет проведен методом карбидоборного восстановления оксидов циркония и хрома с использованием нановолокнистого углерода в качестве источника углерода [4]. Нановолокнистый углерод обладает развитой удельной поверхностью на уровне $150 \text{ м}^2/\text{г}$. В качестве другого реагента будет выступать высокодисперсный карбид бора [5]. Планируется изучить влияние содержания вторичной фазы на механические свойства получаемой керамики. Предполагается, что использование нановолокнистого углерода и высокодисперсного карбида бора позволит снизить параметры процессов синтеза композиционных порошков и получить высокодисперсные порошки с высокой степенью гомогенности. Использование таких порошков будет способствовать получению керамики с высокими механическими характеристиками при сравнительно невысоких значениях давления прессования на уровне 30–35 МПа.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Литература

1. Орданьян С.С. Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С.С. Орданьян, В.И. Румянцев, Д.Д. Несмелов, Д.В. Кораблев // Новые огнеупоры. – 2012. – № 3. – С. 153–156.
2. Yamada S. Mechanical and electrical properties of B_4C-CrB_2 ceramics fabricated by liquid phase sintering / S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki // *Ceramics International*. – 2003. – V. 29. – P. 299–304.
3. Mestvirishvili Z. Thermal and mechanical properties of B_4C-ZrB_2 ceramic composite / Z. Mestvirishvili, I. Bairamashvili, V. Kvatchadze, N. Rekhviashvili // *Journal of Material Science and Engineering B* 5. – 2015. – V. 9-10. – P. 385–393.
4. Kuvshinov G.G. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G.G. Kuvshinov,

Yu.L. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov, D.Yu. Yermakov, M.A. Yermakova, A.N. Salanov, N.A. Rudina // Carbon. – 1999. – V. 37. – P. 1239–1246.

5. Крутский Ю.Л. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, А.Г. Баннов, В.В. Соколов, К.Д. Дюкова, В.В. Шинкарев, А.В. Ухина, Е.А. Максимовский, А.Ю. Пичугин, Е.А. Соловьев, Т.М. Крутская, Г.Г. Кувшинов // Российские Нанотехнологии. – 2013. – Т. 8. – № 3-4. – С. 22–27.

УДК 678.5

Прокопчук Н.Р., Долинская Р.М.

(Белорусский государственный технологический университет)

Полоз А.Ю.

(ООО «Новые технологии»)

Эбич Ю.Р.

(ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»)

ОЦЕНКА СОВМЕСТИМОСТИ ОСНОВНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Создание эпоксидных композиционных материалов с заданными эксплуатационными свойствами обеспечивается вследствие формирования химической сетки необходимой плотности с минимальным количеством дефектов. Для этого необходима совместимость эпоксидной матрицы с добавками (отвердителями, модификаторами, разбавителями), иначе возникают их локальные концентрации, что приводит к неоднородности трехмерной сетки и соответственно свойств материалов. Существующая технологическая практика изготовления композиционных материалов различного назначения на основе эпоксидных смол позволяет равномерно распределить целевые добавки в эпоксидной матрице. Однако возможность механического распределения целевых добавок в эпоксидной матрице еще не свидетельствует об их совместимости.

Для определения совместимости олигомеров между собой, с добавками целевого назначения используются оптическая и электронная микроскопия, фазовые диаграммы, обращенная газовая хроматография и др. При этом изготовление образцов, проведение испытаний требуют значительных затрат времени и главное – наличия соответствующего дорогостоящего оборудования. Как альтернатива А.А. Аскадским предложен расчетный метод определения совместимости

олигомеров и добавок к ним с учетом их физико-химических характеристик (параметр растворимости, поверхностная энергия и др.), значения которых имеются в литературе или могут быть рассчитаны, например, с применением метода атомных инкрементов. Такой подход, который позволяет расчетным путем оценить потенциальную совместимость известных и новых целевых добавок с эпоксидной матрицей, и был использован в данном исследовании. При этом в соответствии с подходом А.А.Аскадского рассмотрены три возможных случая: компоненты полностью, ограниченно или несовместимы.

Совместимость эпоксидной матрицы – промышленной эпоксидной смолы ЭД-20 определяли с основными составляющими композиций холодного (20°C) отверждения: аминными отвердителями, эпоксидсодержащими разбавителями мировых производителей, олигоэфиракрилатами, олигомерными каучуками различной химической природы. Необходимые для расчетов характеристики составляющих компонентов эпоксидных композиций взяты из литературы или рассчитаны с применением метода атомных инкрементов. Рассчитанные этим методом значения поверхностной энергии добавок сравнивали с их экспериментальными значениями поверхностного натяжения, определенными методом Вильгельми путем погружения платиновой пластинки. Расчетные данные совместимости целевых добавок с эпоксидной матрицей сопоставляли с результатами оптической микроскопии (x2000) при использовании оптического микроскопа NU-2E фирмы Carl Zeiss (Германия).

Установлено соответствие расчетных и экспериментальных значений (отклонения не превышают $\pm 10\%$) поверхностного натяжения (поверхностной энергии) целевых добавок, что позволяет применять расчетный метод атомных инкрементов для предварительной оценки их физико-химических характеристик, необходимых для определения совместимости с эпоксидными смолами.

Выявлена возможность улучшения совместимости эпоксидной матрицы с олигомерными каучуками путем применения бутадиеннитрильных каучуков с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами с повышенным содержанием (14-40 % мас.) акрилонитрила.

Установлено, что эпоксидсодержащие разбавители мировых лидеров имеют близкие значения поверхностной энергии (38,3 – 40,5 мДж/м²) за счет баланса полярных глицидиловых и малополярных углеводородных групп.

Определено поверхностное натяжение аминных отвердителей ведущих мировых производителей, значения которых необходимы для

прогнозирования их поведения в эпоксидных композициях в процессах смачивания и растекания по поверхностям наполнителей.

Показано, что совместимость олигоэфиракрилатов со смолой ЭД-20 зависит от количества оксиметиленовых групп в их структуре, линейности или разветвленности молекул и функциональности.

УДК 543.21

Савицкая Т.Ю., Вишневский К.В.

(Белорусский государственный технологический университет)

Богданович Ю.В.

(ОАО «Белшина»)

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Для получения резины с заданным комплексом свойств готовят резиновую смесь – композицию каучуков и ингредиентов определенного состава. Ингредиенты необходимы как для осуществления химических превращений каучуков в процессе их переработки, так и для придания резиновым изделиям определенных свойств, так как каждый из них выполняет специфическую роль в процессе изготовления резиновых смесей, их переработки, вулканизации и оказывает непосредственное влияние на упруго-прочностные и эксплуатационные свойства шин. Термогравиметрический анализ позволяет с помощью ТГ-кривых определить количественный состав невулканизированных резиновых смесей и вулканизатов: содержание в них низкомолекулярных компонентов, полимера, добавок и/или наполнителей. Термогравиметрические измерения чаще всего проводятся в динамическом режиме (изменение массы в зависимости от температуры или времени в заданных условиях). Регистрируя во времени температуру и потерю массы образца, можно определить температуру разложения и сделать заключение о содержании веществ (например, мягчителя, наполнителя и др.). Наблюдаемое при помощи встроенных весов изменение массы испытуемого образца является результатом реакций разложения, окисления или улетучивания компонента. Изменение массы регистрируют в виде термогравиметрической (ТГ) кривой.

В качестве объектов исследования были использованы образцы сырой резиновой смеси, применяемой при производстве протектора, и ее вулканизаты. Измерения данных образцов выполнены в режиме

сканирования температуры. Помещенный в камеру образец нагревается от 30 °С до 600 °С в среде азота (скорость 30 мл/мин), при достижении температуры 600 °С азот заменяется на воздух (скорость 30 мл/мин) и образец продолжает нагреваться до 900 °С. Скорость нагрева 10 °К/мин.

Так как скорость потери массы образца зависит от скорости разложения/окисления испытуемого образца, а также от вида используемой атмосферы и скорости потока газа, процесс деструкции происходит в несколько этапов.

На первом этапе в среде азота происходит пиролиз летучих компонентов с низким молекулярным весом (масло, сера, ускорители, противостарители, смолы).

На втором и третьем этапах в среде азота до температуры 600 °С происходит потеря массы из-за деструкции полимерной цепи и можно идентифицировать полимер или смесь полимеров в образце (для смеси полимеров с неодинаковой термической стабильностью наблюдается два пика). На данных этапах необходимо учитывать влияние содержания серы на температуру пиролиза полимера: чем выше содержание серы и плотность поперечных связей, тем более низкая температура разрушения полимера.

На четвертом этапе при подаче воздуха идет вторичный пиролиз – сжигание технического углерода. После его полного сжигания остается невыгоревший остаток (белила цинковые).

Таблица 1 – Фактические результаты термогравиметрического анализа проанализированных образцов резиновой смеси

Номер варианта	Состав смеси по этапам разложения		Расчётное значение (по рецепту), %	Фактическое значение, %
1	2	3	4	5
1	сырая смесь	Низкомолекулярные вещества	14,49	14,78
		СКИ-3 + СКД	53,77	53,12
		Технический углерод N339	29,59	30,28
		Остаточная масса	2,15	1,62
	вулканизт	Низкомолекулярные вещества	14,49	16,14
		СКИ-3 + СКД	53,77	50,75
		Технический углерод N339	29,59	29,87
		Остаточная масса	2,15	2,80
2	сырая смесь	Низкомолекулярные вещества	14,49	18,33
		НК + СКД	53,77	48,52
		Технический углерод N339	29,59	29,57
		Остаточная масса	2,15	3,96

Номер варианта	Состав смеси по этапам разложения		Расчётное значение (по рецепту), %	Фактическое значение, %
1	2	3	4	5
2	вулканизат	Низкомолекулярные вещества	14,49	15,74
		НК + СКД	53,77	51,91
		Технический углерод N339	29,59	29,76
		Остаточная масса	2,15	2,48
3	сырая смесь	Низкомолекулярные вещества	14,49	15,95
		СКИ-3 + SBR KER 1500	53,77	50,21
		Технический углерод N339	29,59	29,11
		Остаточная масса	2,15	4,86
	вулканизат	Низкомолекулярные вещества	14,49	15,84
		СКИ-3 + SBR KER 1500	53,77	51,59
		Технический углерод N339	29,59	29,62
		Остаточная масса	2,15	2,83
4	сырая смесь	Низкомолекулярные вещества	14,49	17,12
		НК + SBR KER 1500	53,77	50,63
		Технический углерод N339	29,59	29,89
		Остаточная масса	2,15	2,09
	вулканизат	Низкомолекулярные вещества	14,49	16,98
		НК + SBR KER 1500	53,77	50,20
		Технический углерод N339	29,59	29,96
		Остаточная масса	2,15	2,72

По результатам исследования методом термогравиметрии состава эластомерных композиций отмечено, что наиболее точное количественное определение возможно для каучуков и технического углерода. Относительная погрешность в среднем составила $\pm 4\%$ и $\pm 2\%$ соответственно.

При определении низкомолекулярных веществ относительная погрешность в среднем составила $\pm 10\%$. Это связано с тем, что при расшифровке ТГ-кривых возникают большие трудности из-за частичного перекрытия процессов разложения, принадлежащих разным компонентам анализируемой смеси. Существенное облегчение в интерполяции простой кривой потери веса дает полученная ДТГ-кривая, которая позволяет по максимуму пиков лучше различать перекрывающиеся стадии процессов. Одним из способов уменьшения погрешности определения низкомолекулярных веществ является корректировка процесса разложения в части снижения скорости нагрева с $10\text{ }^\circ\text{K}/\text{мин}$ до $2\text{ }^\circ\text{K}/\text{мин}$ при проведении испытания.

Значительная погрешность, полученная при определении остаточной массы связана с тем, что в массу невыгоревшего остатка кроме цинковых белил также входят неорганические вещества, содержащиеся практически во всех каучуках и смолах.

УДК 543.21

Савицкая Т.Ю., Вишневский К.В.

(Белорусский государственный технологический университет)

Кочко Е.Н.

(ОАО «Белшина»)

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Для обеспечения конкурентоспособности отечественных шин на мировом рынке необходимы новые конструктивные и рецептурные решения. Достижению этих целей в значительной степени способствует внедрение более совершенных методов исследования и средств оценки физико-химических характеристик ингредиентов и полимеров. В настоящее время для изучения их свойств и процессов, протекающих в них при нагревании, широкое применение находит динамическая термогравиметрия (ТГ).

Принцип метода основан на непрерывном слежении за изменением массы образца в ходе его нагревания в избранной атмосфере (азот, кислород). Регистрируя во времени температуру и потерю массы образца, можно определить температуру разложения и сделать заключение о содержании веществ в нем. Наблюдаемое изменение массы испытуемого образца, которое регистрируют в виде термогравиметрической (ТГ) кривой, является результатом реакций разложения, окисления или улетучивания компонента.

Исследование резиновых смесей, наполненных разными марками технического углерода, позволило с помощью ТГ-кривых установить характеристические температуры разложения для каждой марки технического углерода.

В качестве объектов исследования были использованы образцы сырой резиновой смеси, применяемой при производстве протектора, изготовленные с применением разных марок технического углерода (N121, N220, N339, N650), и ее вулканизаты.

Термогравиметрические измерения выполнены в режиме сканирования температуры. Помещенный в камеру образец нагревается от 30°C до 510°C в среде азота (скорость 30 мл/мин), чтобы осуществить термическое разложение в инертной среде. Для осуществления окислительной деструкции углерода при достижении температуры 510°C азот заменяется на воздух (скорость 30 мл/мин) и образец продолжает нагреваться до 900 °С. Скорость нагрева 10 °К/мин.

Полное сжигание технического углерода (вторичный пиролиз) идет на этапе подачи воздуха. На данном этапе можно определить характеристические температуры разложения для каждой марки технического углерода.

После обработки полученных ТГ-кривых видно, что марки технического углерода с большим значением абсорбции дибутилфталата сжигаются при более низкой температуре (N121→N220→N339→N650), при этом температура полного разложения технического углерода в вулканизатах несколько выше, чем в сырой резиновой смеси. Температурный интервал, в котором протекает реакция, определяется как разность начальной и конечной температур, т.е. $T_n - T_k$.

При одинаковом процентном содержании технического углерода в смеси – 29,59 % – разные марки технического углерода имеют разную скорость сгорания. Например, при заданной скорости нагрева 10 °К/мин содержащийся в смеси технический углерод марки N121 сгорает в \square 1,3 раза быстрее, чем технический углерод марки N650, что видно на ТГ-кривых (рис. 1).

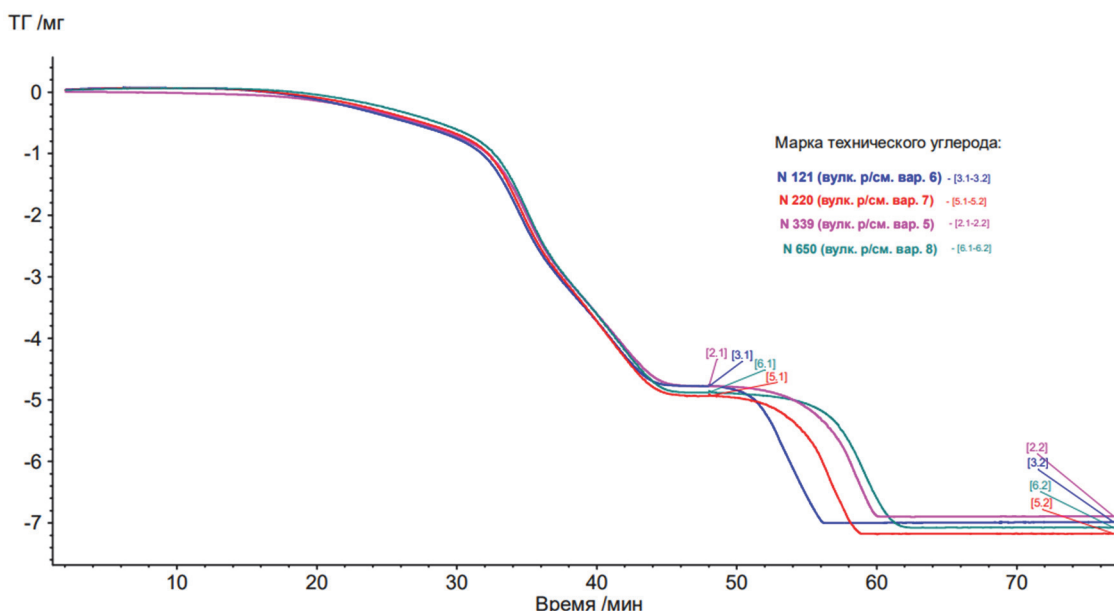


Рисунок 1 – ТГ-кривые для вулканизатов резиновой смеси с разными марками технического углерода

Ниже на диаграмме (рис. 2) отражены временные и температурные диапазоны разложения разных марок технического углерода в проанализированных смесях.

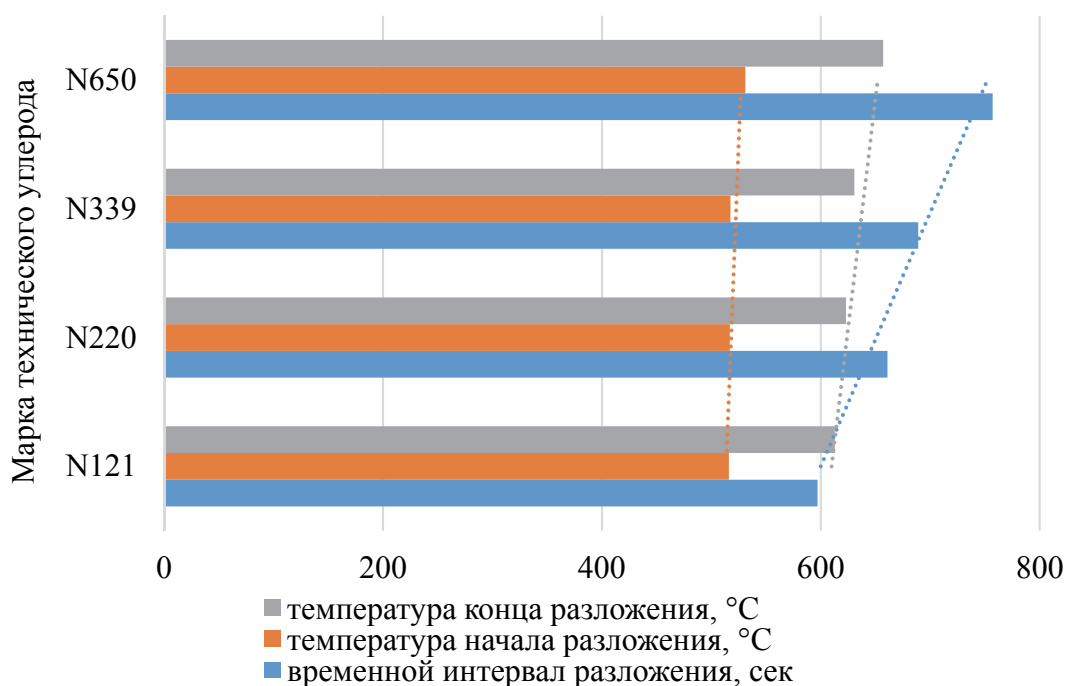


Рисунок 2 – Диаграмма временных и температурных диапазонов разложения разных марок технического углерода

Таким образом, по температурам разложения и скорости сгорания разных марок технического углерода, возможно идентифицировать марку техуглерода в той или иной резиновой смеси.

УДК 547.1

Синельникова Ю.Е., Уваров Н.Ф.

(Новосибирский государственный технический университет,
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук)

Савицкая Т.Ю.

(Белорусский государственный технологический университет)

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В последние годы огромный интерес получили устройства, способные сохранять энергию в течение долгого времени. Такими устройствами являются электрические двухслойные конденсаторы,

которые в современном мире широко применяются в электротранспорте. Подобные конденсаторы хранят электрический заряд в двойном слое, образованном на границе раздела электрод/электролит. Уникальные свойства суперконденсаторов в основном зависят от используемого электродного материала, который должен обладать большой площадью удельной поверхности для накопления большего заряда, высокой электропроводностью, а также оптимальными размерами и распределением пор, обеспечивающим доступность и смачивание всей поверхности материала электролитом. Таким требованиям удовлетворяют пористые углеродные материалы. Поры в таких материалах могут быть различного размера. Так, микропоры обеспечивают большую площадь поверхности и играют важную роль для зарядки двойного электрического слоя и определения значения емкости, а мезопоры, в свою очередь, способствуют хорошему проникновению электролита, что обеспечивает высокую плотность мощности [1].

Пористые углеродные материалы, такие как активированный углерод, синтезируются путем пиролиза и химической активации органических прекурсоров, таких как высокомолекулярные полимеры и растительное сырьё, при высоких температурах. Такой традиционный метод синтеза активированного углерода дает только неупорядоченные материалы. На сегодняшний день получение высокоупорядоченных углеродных структур остается сложной задачей и для того чтобы разработать новые углеродные материалы с улучшенными характеристиками и желаемой структурой для конкретных приложений необходимо внедрить новые синтетические методы в их получение. Эти методы заключаются в следующем: 1) физическая обработка с высокотемпературной активацией углерода; 2) карбонизация прекурсора углерода, состоящего из одного термореактивного компонента и одного термически нестабильного компонента; 3) самосборка с использованием мягких темплатов путем совместной конденсации и карбонизации; и 4) репликационный синтез с предварительно синтезированными твердыми матрицами посредством пропитки, карбонизации и удаления матрицы. Среди них методы (3) и (4) называются методами синтеза с мягким темплатом и синтезом с твердым темплатом, соответственно[2].

За последние два десятилетия синтез пористых углеродных материалов с использованием твердых и мягких темплатов оказался наиболее успешным для получения мезопористого углерода с упорядоченной структурой пор и узким распределением пор по размерам. Использование твердой матрицы по сравнению с мягким темплатом устраняет необходимость контроля процессов гидролиза и конденсации

побочных соединений и их взаимодействия с поверхностно - активными веществами. Метод синтеза с использованием твердого темплата обеспечивает полное заполнение мезоканалов. Благодаря стойкости подобного темплата к высоким температурам можно получать хорошо закристаллизованные и даже монокристаллические материалы. В качестве твердых темплатов могут быть использованы металлы, металл-органические каркасы, неорганические соли и оксиды.

В связи с этим планируется провести синтез пористых углеродных материалов темплатным методом, с использованием фенолформальдегидной смолы в качестве источника углерода и нанокристаллического MgO в качестве твердого темплата [3, 4]. Выбор фенолформальдегидной смолы, как прекурсора углерода, обусловлен дешевой стоимостью фенола и формальдегида, а также простой и воспроизводимой методикой полимеризации этих соединений с образованием устойчивого нерастворимого в воде полимера. Введение твердого темплата в смолу будет происходить *in-situ*, в процессе разложения цитрата магния. Данный термический процесс был изучен термогравиметрическим методом, рентгенофазовым анализом и ИК-спектроскопией. Благодаря чему было доказано образование нанокристаллического оксида магния в процессе разложения цитрата магния при температурах свыше 500⁰С.

Предполагается, что в процессе полимеризации и дальнейшей карбонизации данной системы будет образовываться мезопористый углеродный материал с удельной поверхностью 1700-2000 м²/г. Полученный материал будет исследован адсорбционным методом, который позволит получить данные об удельной поверхности и распределении пор по размерам, рентгенофазовым анализом, с помощью которого можно будет подтвердить наличие мезопор, а также методом циклической вольтамперометрии для оценивания значения ёмкости. Ранее было показано, что для широкого ряда различных углеродных материалов выполняется линейное соотношение, связывающее величины удельной емкости двойного слоя и удельной поверхности углеродного материала: $C_{уд} [\text{Ф/Г}] = 0,1 S_{уд} [\text{м}^2/\text{Г}]$, которое позволяет произвести предварительную оценку величин удельной емкости углеродного материала и выяснить, удовлетворяет ли данный материал заданным требованиям. Ожидается, что полученный мезопористый углеродный материал будет обладать характеристиками, удовлетворяющими для применения его в качестве электродного материала для суперконденсаторов. Также возможно его применение в качестве современных материалов в таких областях, как катализ, микроэлектроника, медицинская диагностика, хранение энергии и охрана окружающей среды.

Работа проведена в рамках Тематического плана НГТУ, проект ТП-ХХТ-1_20.

Литература

1. Wang Y., Wang C. Templated mesoporous carbons and their performance for electric double layer capacitors // *New carbon materials*. 2010. – Vol. 25, iss. 5. – P. 376 – 381.

2. Ordered Mesoporous Carbon: Fabrication, Characterization, and Application as Adsorbents / W. Shou, R. Guo, H. Pan, D. D. Gang // *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Third Edition*. 2015. – P. 1–14.

3. Templated mesoporous carbons: Synthesis and applications. / M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, S. Tsujimura, T. Morishita // *Carbon*. 2016. – Vol. 107. – P. 448 – 473.

4. A review of the control of pore structure in MgO-templated nanoporous carbons / T. Morishita, T. Tsumura, et al. // *Carbon*. 2010. – Vol. 48. – P. 2690 – 2707.

УДК 620.193.9

Флюрик Е.А., Крутько Э.Т.

(Белорусский государственный технологический университет)

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ НА ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Проблема биоповреждений является комплексной как в научном, так и в практическом смысле. Данная проблема включает в себя не только выбор способа защиты материалов от биодеструкции, но и изучение механизмов биоповреждений.

В настоящее время практически любой материал подвержен воздействию микроорганизмов. Ученые [1] установили, что в реальных условиях эксплуатации наиболее часто подвергаются воздействию микроорганизмов полимерные (28,5 % от общего числа), горючесмазочные (27,4 %) материалы, лакокрасочные покрытия (16,2 %), металлы и сплавы (12,6 %), в то время как в лабораторных экспериментах эти материалы могли проявлять высокую микробиологическую стойкость.

На кафедре биотехнологии и биоэкологии проводили испытания образцов полипиромеллитимидных имидных пленочных материалов к воздействию микроорганизмов-биодеструкторов. В качестве тест-культур

для проверки исследуемых пленочных полипиромел-литимидных материалов на грибостойкость использовали штамм *Trichoderma viride*, на бактериостойкость – *Pseudomonas fluorescens*. Полимер синтезировали двухстадийным способом. На первой стадии получали полиамидокислоту (ПАК) путем низкотемпературной конденсации эквимольных количеств диангирида пиромеллитовой кислоты с диаминодифениловым эфиром в полярных апротонных растворителях – диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде или их смесях. Из полученных растворов форполимеров отливали пленки на стеклянные подложки. После удаления растворителя в вакууме пленки снимали с подложек и подвергали термической твердофазной циклодегидратации в вакууме или инертной среде при постепенном подъеме температуры от 20 до 3000 С со скоростью 50 С/мин.

Образцы полученных пленок полипиромеллитимида очищали дистиллированной водой, нагретой до (50 ± 10) °С. Затем их помещали в стерильные чашки Петри с соответствующей питательной средой (сусло агар – грибы, питательный агар – бактерии).

Тестирование проводили путем инкубации (выдерживания) образцов с тест-культурой. Одновременно осуществляли посев тех же видов микроорганизмов на контрольные питательные среды (тест-контроль). Кроме того, проводили дополнительный контроль образцов материала, не зараженных микроорганизмами-биодеструкторами, но экспонирующихся в тех же условиях, что и зараженные образцы.

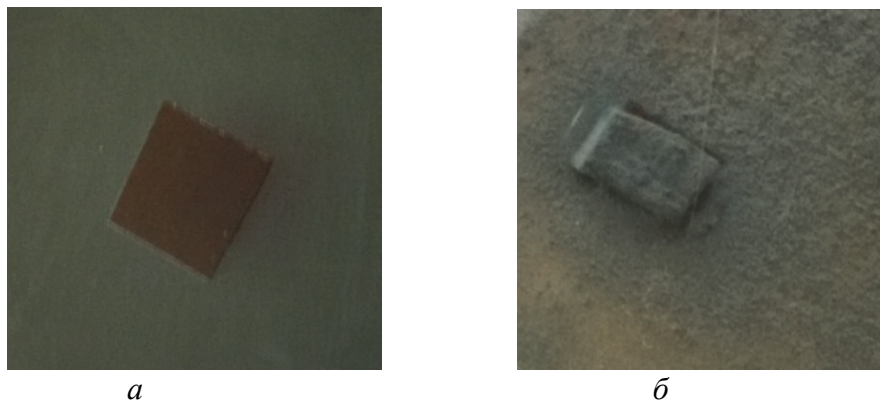
Испытания проводили на образцах, не подвергавшихся климатическим испытаниям. Каждый образец полипиромеллитимидного пленочного материала тестировался с каждым тест-объектом в трехкратной повторности.

Поражение образцов материала определяли методом визуальной оценки, заключающейся в выявлении наличия обрастания пленочных образцов.

Как видно из представленных фотографий (рисунок) образец материала не выдержал испытаний на грибостойкость, т. к. рост тест-культуры зафиксирован на всей поверхности исследуемого материала, в то время как к используемому бактериальному штамму полимерный полипиромеллитимидный материал проявил хорошую устойчивость.

Установлено, что природа растворителя, в котором проводился синтез ПАК, не оказывает влияния на результаты, полученные по определению грибостойкости и бактериостойкости.

Необходимо отметить, что биоповреждения полимеров, как правило, происходят одновременно с процессом их старения под действием различных физических и химических факторов окружающей среды, таких как воздействие перепадов температуры, ультрафиолетовое излучение и др. Старение и биоповреждение два процесса, которые усиливают негативное воздействие на материал.



**Рисунок – Биообрастание исследуемых материалов тест-культурами:
а – *Pseudomonas fluorescens*; б – *Trichoderma viride***

Проанализировав полученные результаты, необходимо отметить целесообразность продолжения дальнейших комплексных исследований по изучению воздействия микроорганизмов на модифицированные полимерные и олигомерные имидосодержащие материалы различного назначения, особенно модифицированные боросодержащими соединениями, поскольку в патентной литературе обнаружены сведения об их эффективном действии в качестве фунгицидных полимерных присадок. Однако, несмотря на важность полиимидных полимерных материалов для современной техники и технологий, до настоящего времени механизм микробиологического повреждения их мало изучен. Это весьма сложный процесс, на который влияет ряд факторов, поскольку, как указано выше, не только факторы окружающей среды, но и микроорганизмы могут стимулировать старение даже полиимидных полимеров, которое, преимущественно, протекает в направлении усиления деструкции материалов на их основе продуктами жизнедеятельности микроорганизмов.

Литература

1. Семенов, С.А. Характеристики процессов и особенности повреждения материалов техники микроорганизмами в условиях эксплуатации / С.А. Семенов, К.З. Гумаргалиева, Г.Е. Заиков // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3. – № 2. – С. 12

Щербина Л.А., Харитонович А.Г., Будкуте И.А.
(Могилёвский государственный университет продовольствия)

**СИНТЕЗ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ТЕРСОПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛА
В СИСТЕМЕ «ДИМЕТИЛФОРМАМИД – ВОДА»**

Накопленный в научно-технической литературе теоретический материал и экспериментальные данные подтверждают существенное влияние условий проведения гомофазного синтеза волокнообразующих сополимеров виниловых мономеров на протекание его отдельных стадий в общей кинетической схеме. Тем не менее, отсутствуют систематические сведения, необходимые для прогнозирования терсополимеризации АН и МА с различными кислотными сомономерами при варьировании содержания воды в апротонном растворителе. Поэтому, с целью поиска путей сокращения ресурсо- и энергозатрат при реализации технологического процесса и расширения ассортимента полиакрилонитрильных волокнистых материалов, было экспериментально рассмотрено влияние содержания воды в диметилформамиде (ДМФ), применяемом в качестве растворителя, на кинетические параметры синтеза волокнообразующих терсополимеров акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) с акриловой (АК) и итаконовой (ИтК) кислотами. Для этого на лабораторной стендовой установке моделировался режим работы промышленного реактора идеального смешений непрерывного типа. За основу условий проведения эксперимента были приняты условия реализации соответствующего промышленного технологического процесса на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан». Варьируемыми параметрами процесса были: содержание воды в ДМФ/ (в диапазоне от 5 до 20 % (масс.)), содержание третьего (кислотного) сомономера (в диапазоне от 1 до 8 % (от массы мономеров)), температура проведения синтеза (70 и 80 °С). Изменение содержания кислотного сомономера (КМ) в реакционной среде осуществлялось за счет изменения доли АН или МА в исходной мономерной смеси.

В ходе синтеза проводился отбор проб реакционной массы, на основании анализа которых оценивалась зависимость степени превращения реагентов от продолжительности пребывания реагентов в реакторе. Полученные экспериментальные данные по динамике синтеза аппроксимировали с помощью математической модели вида: $x=b_0+b_1\cdot\tau^n$, где τ – продолжительность процесса, мин.; x – степень превращения; b_0 и b_1 – постоянные; n – показатель гиперболы.

Для примера на рисунке 1 представлены данные, характеризующие различия в динамике синтеза поли[АН-со-МА-со-АК] и поли[АН-со-МА-со-ИтК] при содержании КМ в исходной мономерной смеси 1 и 8 % (от массы мономеров), соответственно. Информация на рисунке 1 указывает на то, что синтез поли[АН-со-МА-со-КМ] в безводном ДМФ, при использовании в качестве КМ ИтК характеризуется более коротким индукционным периодом, но меньшей интенсивностью.

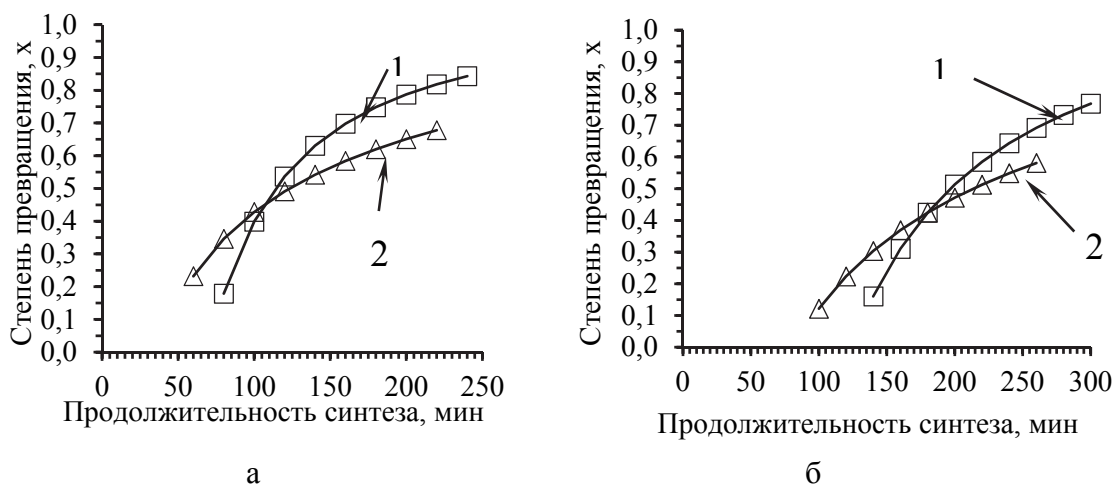


Рисунок 1 – Динамика синтеза при 80 °С
а - поли[АН(91%)-со-МА(8%)-со-АК(1%)] (1)
и поли[АН(91%)-со-МА(8%)-со-ИтК(1%)] (2)
б - поли[АН(91%)-со-МА(1%)-со-АК(8%)] (1)
и поли[АН(91%)-со-МА(1%)-со-ИтК(8%)] (2)

При этом сопоставление данных на рисунке 1 свидетельствует о некотором ингибировании процесса с увеличением содержания карбоксилсодержащих сомономеров (АК или ИтК) с 1 до 8 % (от массы мономеров) в исходной реакционной среде. Эта зависимость проявляется, прежде всего, в росте длительности индукционного периода при увеличении температуры синтеза с 70 оС до 80 °С и фактически не влияет на брутто скорость сополимеризации. В целом, синтез поли[АН-со-МА-со-АК] характеризуется большей скоростью, чем процесс получения поли[АН-со-МА-со-ИтК] (рисунок 2). Это можно объяснить ингибированием процесса синтеза по механизму сополимеризации в результате образования на основе ИтК менее реакционноспособного свободнорадикального центра, чем на основе АК.

Анализ влияния содержания воды в апротонном растворителе на динамику синтеза поли[АН-со-МА(8%)-со-КМ(1%)] при температуре 70 °С показал, что при повышении содержания воды в ДМФ до 15 %

этот процесс заметно экстенсифицируется. При этом в ряде случаев индукционный период процесса превышал 300 мин.

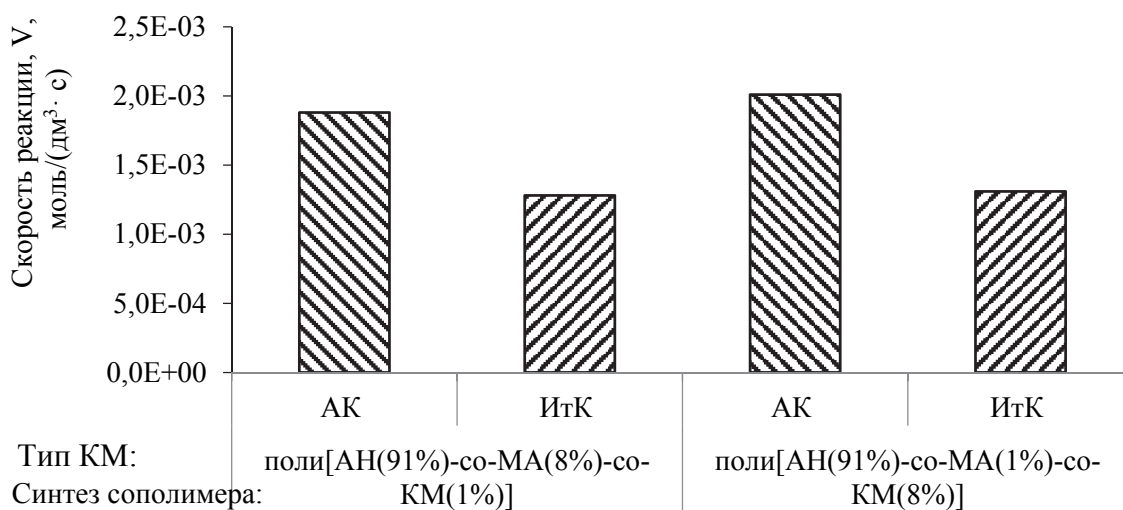


Рисунок 2 – Зависимость скорости синтеза от природы КМ при 80 °С

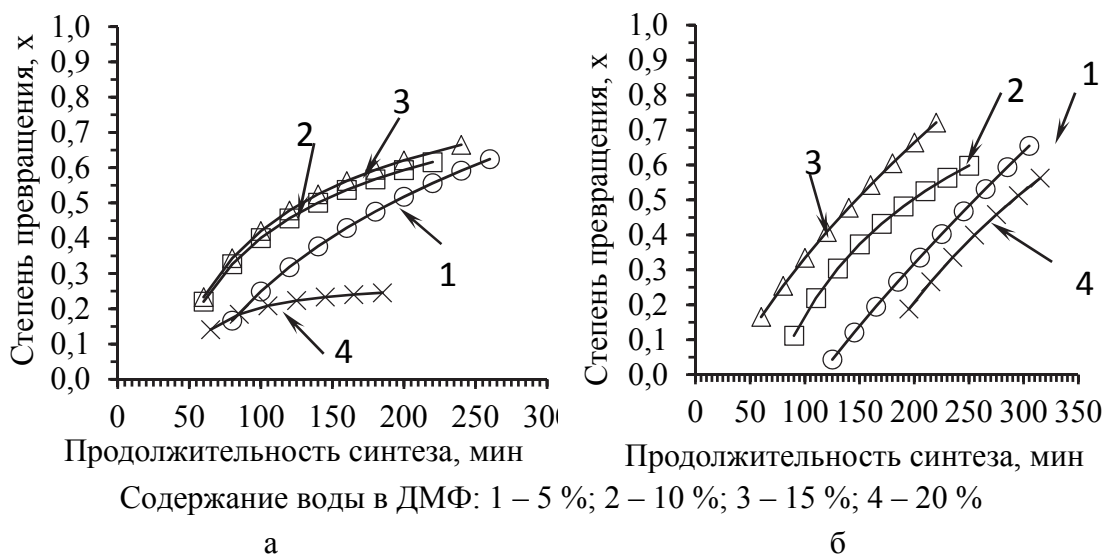


Рисунок 3 – Динамика синтеза при 80 °С
а - поли[АН(91%)-со-МА(8%)-со-АК(1%)]
при различном содержании воды в ДМФ
б - поли[АН(85%)-со-МА(8%)-со-ИтК(7%)]
при различном содержания воды в ДМФ

При реализации синтеза терсополимеров АН при температуре синтеза 80 °С (рисунок 3) с повышением содержания воды в ДМФ до 15 % наблюдается некоторая интенсификации процесса образования

полимера. Однако в случае содержания воды в ДМФ в количестве 20 % (масс.) брутто скорость синтеза заметно снижается и процесс протекает менее активно, чем в случае использования ДМФ, содержащего 5 % воды.

По всей видимости, наблюдаемый эффект экстенсификации синтеза терсополимеров АН в ДМФ при значительном увеличении содержания воды в апротонном растворителе следует связывать с изменением взаимодействий в реакционной среде и переходом механизма сополимеризации от гомофазного к гетерофазному.

На основе кинетических параметров процесса синтеза в ДМФ при варьировании концентрации воды в апротонном растворителе, типа и содержания кислотного сомономера в исходной реакционной смеси определена кажущаяся энергия активации процесса сополимеризации. Средние значения температурных коэффициентов скорости синтеза рассматриваемых терсополимеров АН составили около 110 кДж/моль.

В результате выполнения работы получены данные для имитационного моделирования процесса получения волокнообразующих терсополимеров АН в ДМФ при варьировании различных технологических параметров с целью поиска путей сокращения ресурсо- и энергозатрат при выпуске различных ассортиментов полиакрилонитрильных волокнистых материалов.

УДК 667.621.633

Яблонская Е.И., Прокочук Н.Р.

(Белорусский государственный технологический университет)

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ АЛКИДНО-СТИРОЛЬНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

Растительные масла широко используются в лакокрасочной промышленности в качестве сырья для получения пленкообразователей. В связи с этим проблема уменьшения потребления растительных масел на технические нужды остается крайне актуальной. Кроме того, для получения гомогенных продуктов сополимеризации алкидных олигомеров со стиролом (без содержания полистирола) необходимо, чтобы в состав рецептур алкидных смол входило достаточное количество жирнокислотных радикалов, обладающих повышенной ненасыщенностью. Поэтому в качестве модификатора алкидных смол

предложено использовать жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ), которые являются полноценным недорогим заменителем растительных масел [1].

Для получения новых алкидно-стирольных смол использовали предварительно синтезированные пентафталевые алкидные пленкообразователи с жирностью 50, 60 и 70 % (ПФ-ЖКТМ-50, ПФ-ЖКТМ-60, ПФ-ЖКТМ-70) [2]. Получение алкидно-стирольных смол осуществляли методом радикальной сополимеризации алкидной смолы со стиролом с соотношением 60:40. Однако в ходе эксперимента выяснилось, что при осуществлении сополимеризации этих алкидных олигомеров со стиролом продукт реакции получается гетерогенным (мутным), так как даже небольшое количество гомополимера стирола несовместимо с алкидными пленкообразователями. Поэтому предложено в рецептуру алкидных олигомеров, модифицированных ЖКТМ, ввести небольшую добавку малеинового ангидрида.

Малеиновый ангидрид обладает большой реакционной способностью. Поэтому даже при частичной замене фталевого ангидрида на малеиновый ускоряется процесс получения алкидной смолы, повышается ее вязкость и улучшается цвет. Это обусловлено взаимодействием малеинового ангидрида, содержащего двойную связь, с ненасыщенными жирными кислотами в жирнокислотном остатке по реакции Дильса-Альдера (для кислот с сопряженными двойными связями), путем взаимодействия с α -метиленовой группой (для кислот с изолированными двойными связями) или по реакции присоединения с миграцией водорода, так называемая *еновая* реакция (для кислот с изолированными двойными связями).

В состав ЖКТМ, используемых в качестве модификатора алкидного олигомера, входит около 40–45 мас. % линолевой кислоты. Линолевая кислота – $C_5H_{11}CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$, ненасыщенная карбоновая кислота с изолированными двойными связями. Предполагается, что при взаимодействии жирнокислотных остатков ЖКТМ с малеиновым ангидридом при $180^\circ C$ происходит *еновая* реакция: взаимодействие изолированной двойной связи жирнокислотного остатка и двойной связи малеинового ангидрида сопровождается изомеризацией 9,12-линолевой кислоты в более реакционноспособное сопряженное положение – 9,11-линолевою кислоту. Поэтому маленинизация алкидных олигомеров, модифицированных ЖКТМ, улучшает способность получать гомогенные сополимеры со стиролом, за счет наличия в их жирнокислотном остатке сопряженных двойных связей, т.е. маленизированные алкидные пленкообразователи на основе ЖКТМ обладают большей реакционной способностью к реакции

сополимеризации со стиролом. Однако количество малеинового ангидрида должно быть точно рассчитано, так как при его избытке может происходить присоединение второй молекулы малеинового ангидрида по образовавшимся сопряженным двойным связям в результате реакции Дильса-Альдера, что приведет к ухудшению способности формировать покрытия на воздухе.

Таким образом, синтезированы алкидные олигомеры, модифицированные ЖКТМ, с небольшой добавкой малеинового ангидрида ПФ-ЖКТМ-50-МА, ПФ-ЖКТМ-60-МА, ПФ-ЖКТМ-70-МА. Однако следует отметить, что сополимеризация ПФ-ЖКТМ-50-МА со стиролом не осуществилась, получился продукт с высокой вязкостью, по консистенции напоминающий «желе». Вероятно, стирол в начале синтеза присоединяется по месту двойных связей, а когда двойные связи исчерпываются, происходит наращивание полистирольной цепи, длинные боковые ответвления переплетаются друг с другом, снижается возможность перемещения олигомерных макромолекул друг относительно друга, т.е. происходит резкое увеличение вязкости, что приводит к гелеобразованию. Поэтому определено, что сополимеризация алкидного олигомера со стиролом с соотношением 60:40 успешно протекает в случае, если алкидная смола имеет йодное число не менее 55 г J_2 / 100 г по ГОСТ 2070-82, метод А (спиртовым раствором J_2).

Успешно осуществлена сополимеризация синтезированных алкидных смол со стиролом и получены новые алкидно-стирольные пленкообразователи ПФ-ЖКТМ-60-МА-С-40/3 и ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3. Получены лаковые композиции на их основе.

В жирнокислотном остатке синтезированных пленкообразователей присутствуют двойные связи, поэтому они могут формировать покрытия на воздухе не только за счет физического высыхания (испарения растворителей), но также вследствие окислительной полимеризации. Поэтому для ускорения химического отверждения синтезированных алкидно-стирольных лаков в результате окислительной полимеризации и улучшения физико-механических свойств покрытий на их основе использовали комплекс сиккативов, включающий октоат кобальта и октоат циркония [3]. Составы наносили на металлические подложки с помощью аппликатора с толщиной мокрого слоя 100 мкм (толщина после формирования покрытия составляла 20–25 мкм). Формирование покрытия происходило при комнатной температуре при хорошем доступе кислорода. По гостированным методикам исследованы основные свойства алкидно-стирольных лаков и покрытий на их основе. Результаты исследований представлены в таблице.

Таблица – Свойства алкидно-стирольных смол и покрытий на их основе

Наименование показателя	ПФ-ЖКТМ-60-МА-С-40/3	ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3
Внешний вид	Однородная прозрачная жидкость	
Цвет по йодометрической шкале, мг I ₂ /100 см ³ , не более	20	10
Кислотное число, мг КОН/г, не более	20,0	20,0
Массовая доля нелетучих веществ, %, в пределах		
Твердость пленки по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее	0,36	0,21
Время высыхания до степени 3 при температуре (20±2)°С, ч, не более	3,5	3,0
Прочность пленки при ударе, см, не менее	15	40

Из данных таблицы видно, что синтезированные алкидно-стирольные смолы ПФ-ЖКТМ-60-МА-С-40/3 и ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3 характеризуются быстрым временем сушки при естественных условиях (не более 3,5 ч), однако покрытия на основе ПФ-ЖКТМ-60-МА-С-40/3 обладает низким значение прочности пленки при ударе. Наилучшим комплексом эксплуатационных свойств обладают покрытия на основе алкидно-стирольной смолы ПФ-ЖКТМ-70-МА-С-40/3, которую рекомендуется использовать для создания быстросохнущих грунтовок и эмалей естественной сушки, и в других лакокрасочных составах.

Таким образом, установлено, что введение в рецептуру алкидных олигомеров, модифицированных ЖКТМ, небольшой добавки малеинового ангидрида способствует осуществлению успешной сополимеризации со стиролом. На основании проведенных экспериментов подана заявка на группу изобретений [4]. Использование алкидной смолы, полученной на основе предлагаемой композиции, и способа ее получения позволяет получать на ее основе алкидно-стирольную смолу и покрытия на ее основе, которые обладают высокими значениями прочности пленки при ударе (не менее 40 см) и твердости пленки по маятниковому прибору (не менее 0,21 отн. ед.), а также хорошим временем высыхания при (20±2)°С (не более 3 ч). Основными потребителями могут стать предприятия лакокрасочной промышленности, занимающиеся синтезом пленкообразователей, с использованием стандартного оборудования, используемого в цехах для получения лаков на основе поликонденсационных смол.

Литература

1. Винглинская, Е.И. Возможность использования побочного продукта производства целлюлозы (таллового масла) для получения

алкидных пленкообразователей / Е.И. Винглинская, Н.Р. Прокопчук, А.Л. Шутова // Междунар. науч.-практич. конф. с участием государств – участников СНГ «Технологические тенденции повышения промышленной экологической безопасности, охраны окружающей среды, рациональной и эффективной жизнедеятельности человека» : тезисы докладов, Минск, 15–16 мая 2013 г. / ГУ «БелИСА», редкол. В.Е. Кратенок [и др.]. – Минск, 2013. – С. 105–110.

2. Яблонская Е.И. Разработка рецептур новых алкидных пленкообразователей, модифицированных жирными кислотами таллового масла // Сборник материалов III Белорусско-Китайского молодежного инновационного форума «Новые горизонты-2016», 29-30 ноября 2016 г., Минск : БНТУ, 2016. – С. 86–88.

3. Шутова А.Л. Антикоррозионные грунтовки и эмали и покрытия на их основе: дис. ... канд. хим. наук: 08.00.13/ А.Л. Шутова; Бел. гос. техн. ун-т. Минск, 2010. 98 с.

4. Композиция для синтеза алкидной смолы и способ ее получения. Респ. Беларусь, МПК (2020) С 08 G 63/49, 63/91, С 09 D 167/08 // Е.И. Яблонская, Н.Р. Прокопчук; заявитель БГТУ. – № а20200171, заявл. 15.06.2020 г.

УДК 678.046

**Кротова О.А., Касперович А.В.,
Шашок Ж.С., Усс Е.П.**

(Белорусский государственный технологический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КРЕМНЕКИСЛОТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛЯРНОГО КАУЧУКА

Полимерные композиции, содержащие кремнекислотные наполнители, интенсивно исследуются благодаря их уникальным механическим, электрическим, оптическим, термическим и огнестойким свойствам. Конечные характеристики эластомерных материалов с минеральными наполнителями во многом зависят от степени их диспергируемости в объеме полимерной матрицы [1].

Целью работы являлось исследование влияния синтезированного в БГТУ кремнекислотного наполнителя (ККН) на свойства эластомерных композиций на основе полярного каучука БНКС. В качестве образца сравнения выступали эластомерные композиции, содержащие применяемый в промышленности минеральный наполнитель марки

Perkasil KS-408. Исследуемые добавки вводились в резиновые смеси, предназначенных для изготовления формовых резинотехнических изделий, в дозировках 5,0, 10,0 и 20,0 мас. ч на 100 мас. ч. каучука.

Результаты исследования вязкости по Муни резиновых смесей показали (рисунок 1), что эластомерные композиции с синтезированным наполнителем обладают большим значением данного показателя. Так, увеличение содержания в смеси синтезированного наполнителя от 5,0 до 20,0 мас. ч. приводит к повышению вязкости от 63,2 до 81,0 усл. ед., в случае с Perkasil KS-408 – от 59,9 до 79,4 усл. ед. Такой характер изменения вязкости может быть обусловлено различной силой взаимодействия между частицами кремнекислотных наполнителей, а также различием их удельных поверхностей и сорбционных объемов.

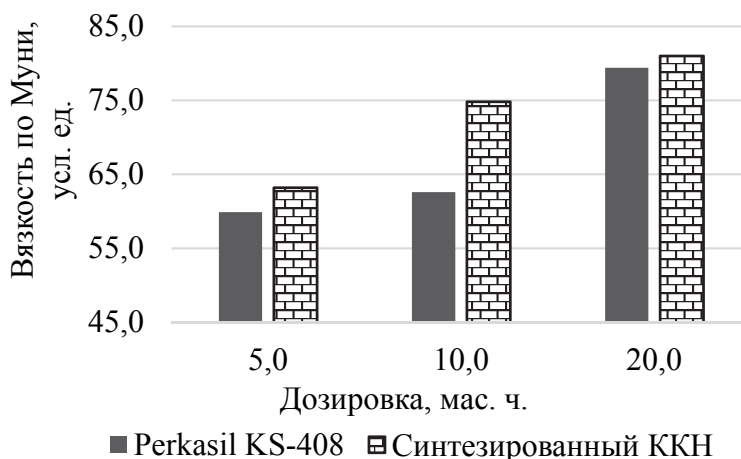


Рисунок 1 – Вязкость по Муни резиновых смесей

При этом следует отметить, что анализ расчетных коэффициентов релаксации резиновых смесей, которые косвенно свидетельствуют о равномерности распределения наполнителей в объеме эластомерной матрицы, не выявил существенного влияния природы и дозировки исследуемых ККН на скорость протекания релаксационных процессов в композициях на основе каучука БНКС. Так, значение коэффициента релаксации образцов с синтезированным ККН в зависимости от их дозировки изменяется от 58,9 до 60,6%, а у образца сравнения находится в диапазоне 58,7–59,6%.

Результаты исследования упруго-прочностных свойств резин на основе каучука БНКС представлены в таблице 1.

Анализ полученных данных показал, что природа исследуемых наполнителей и их содержание не оказывает существенного влияния на величину условной прочности при растяжении вулканизатов.

Значения данного показателя всех образцов близки (9,4–10,4 МПа) и находятся в допустимом интервале погрешностей, предусмотренных ГОСТ на данное измерение. В тоже время, увеличение дозировок кремнекислотных наполнителей в эластомерных композициях приводит к снижению относительного удлинения при разрыве. При этом наибольшее изменение данного показателя (на 27,5%) выявлено в резинах, содержащих синтезированный ККН.

Таблица 1 – Упруго-прочностные свойства резин на основе БНКС

Дозировка минерального наполнителя, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору А, усл. ед.
5,0 Perkasil KS-408	10,3	205	71,3
10,0 Perkasil KS-408	10,0	185	72,4
20,0 Perkasil KS-408	10,4	180	74,0
5,0 ККН	10,0	200	71,5
10,0 ККН	9,4	165	74,8
20,0 ККН	9,4	145	79,1

Результаты исследования твердости резин показали, что с увеличением дозировки минеральных наполнителей в композициях от 5,0 до 20,0 мас. ч. значение данного показателя повышается на 2,7 усл. ед. в случае использования Perkasil KS-408 и на 7,6 усл. ед. при введении в резиновые смеси синтезированного ККН.

Резинотехнические изделия, работающие в режиме трения, должны обладать высокой износостойкостью. Результаты по определению сопротивления истиранию исследуемых вулканизатов на основе БНКС приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Стойкость резин к истиранию

Дозировка минерального наполнителя, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Сопротивление истиранию, Дж/мм ³	Коэффициент трения
5,0 Perkasil KS-408	6,38	1,090
10,0 Perkasil KS-408	6,47	0,935
20,0 Perkasil KS-408	6,80	1,030
5,0 ККН	5,19	1,078
10,0 ККН	5,58	0,887
20,0 ККН	6,08	0,959

Установлено, что введение в резиновые смеси как синтезированного ККН, так и Perkasil KS-408 приводит к увеличению сопротивления истиранию резин при повышении дозировки наполнителей. Так,

значение данного показателя образца сравнения изменяется от 6,38 до 6,80 Дж/мм³, а у резин с синтезированным ККН – от 5,19 до 6,08 Дж/мм³ при дозировках 5,0–20,0 мас. ч. соответственно. Увеличение сопротивления истирания, вероятно, связано со взаимодействием частиц минерального наполнителя с компонентами эластомерной композиции. При этом возможно образование поверхностного слоя, обладающего повышенной стойкостью к абразивному износу [2].

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что синтезированный ККН может применяться в резиновых смесях на основе полярного БНКС для получения эластомерных композиций не уступающим по свойствам композициям, содержащим применяемый в промышленности Perkasil KS-408.

Литература

1. Modified silica-based isoprene rubber composite by a multi-functional silane: Preparation and its mechanical and dynamic mechanical properties / Xuefei Wang, Lingling Wu, Haiwen Yu, Tongliang Xiao, Huaming Li, Jun Yang // *Polymer Testing*. – 2020. – Vol. 91. – DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106840.

2. Влияние шунгитовых наполнителей различных марок на технические свойства протекторных резин / Ж.С. Шашок, Е.П. Усс, А.В. Касперович, Х.С. Абзальдинов // *Вестник технологического университета*. – 2016. – № 1. – С. 84–87.

УДК 678.046

**Кротова О.А., Касперович А.В.,
Шашок Ж.С., Усс Е.П.**

(Белорусский государственный технологический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

Наполнитель в эластомерных композициях в большинстве случаев необходим для улучшения физико-механических свойств вулканизатов. Основным наполнителем, применяемым при производстве резинотехнических изделий, является технический углерод. Однако все большую популярность приобретает использование в рецептурах резиновых смесей минеральных наполнителей, в частности диоксида кремния, позволяющего получать вулканизаты со специфическими свойствами [1].

Целью работы являлось исследование влияния синтезированного в БГТУ диоксида кремния на технологические и упруго-прочностные свойства эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения. Образцом сравнения являлась композиция без минерального наполнителя. Исследуемый ингредиент вводился в дозировках 5,0, 10,0 и 20,0 мас. ч на 100 мас. ч. каучука в рецептуру резиновых смесей на основе комбинации изопренового СКИ-3 и бутадиенового СКД каучуков (в соотношении 75:25).

Анализ кинетических параметров процесса вулканизации показал, что использование в исследуемых эластомерных композициях синтезированного наполнителя в дозировках 5,0 и 10,0 мас. ч. приводит к сокращению до 15% времени достижения оптимума вулканизации по сравнению с образцом сравнения (рисунок 1). Это может быть обусловлено значением рН минерального наполнителя, повышенная величина которого может приводить к увеличению скорости вулканизации резиновых смесей при использовании серных вулканизирующих систем.

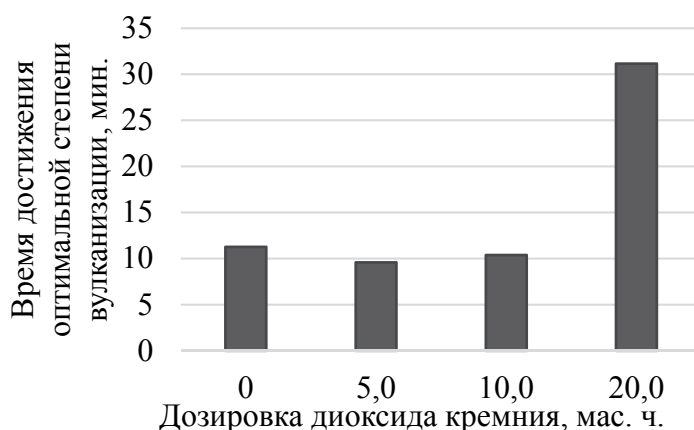


Рисунок 1 – Время достижения оптимальной степени вулканизации

Следует отметить, что изменение дозировки минерального наполнителя в резиновой смеси от 5,0 до 20,0 мас. ч. приводит к увеличению времени достижения оптимальной степени вулканизации от 9,58 до 31,16 мин. Такой характер изменения кинетических параметров процесса вулканизации эластомерных композиций может быть обусловлен адсорбцией компонентов вулканизирующей системы на поверхности диоксида кремния, и, следовательно, замедлением процессов образования поперечных связей [2].

Результаты определения условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твердости резин на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Упруго-прочностные свойства резин

Дозировка минерального наполнителя, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору А, усл. ед.
0 (образец сравнения)	14,9	530	53,5
5,0 ККН	15,2	560	51,3
10,0 ККН	14,2	600	48,6
20,0 ККН	14,0	545	51,5

Из полученных данных видно, что применение в эластомерных композициях на основе СКИ-3 + СКД синтезированного диоксида кремния практически не оказывает влияния на величину условной прочности при растяжении вулканизатов. Значения данного показателя исследуемых образцов находятся в диапазоне 14,0–15,2 МПа, а у образца сравнения 14,9 МПа. В тоже время, резины, содержащие минеральный наполнитель, характеризуются большим значением относительного удлинения при разрыве: 545–600% у исследуемых образцов и 530% у образца сравнения.

Установлено, что введение в эластомерные композиции диоксида кремния приводит к снижению твердости резин по Шору А. Так, значение данного показателя образца сравнения составляет 53,5 усл. ед. Шора А, а у образцов с минеральным наполнителем в зависимости от его дозировки находится в пределах 48,6–51,5 усл. ед. Шора А.

Причиной изменения свойств резин под действием температуры является деструкция макромолекул полимера и поперечных связей в результате их окисления и образования радикалов. Стойкость резин к тепловому старению оценивали по изменению условной прочности при растяжении ($S\sigma$) и относительного удлинения при разрыве ($S\varepsilon$) после старения в воздушной среде при 100°C в течение 72 ч (таблица 2).

Таблица 2 – Изменение упруго-прочностных показателей резин

Дозировка минерального наполнителя, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Изменение условной прочности при растяжении $S\sigma$, %	Изменение относительного удлинения при разрыве $S\varepsilon$, %
0 (образец сравнения)	-8,7	-21,7
5,0 ККН	-9,9	-14,3
10,0 ККН	-2,1	-10,8
20,0 ККН	-7,1	-19,3

Анализ полученных данных показал, что использование в эластомерных композициях диоксида кремния в дозировках 10,0 и 20,0 мас. ч. приводит к повышению стойкости резин к воздействию повышенных

температур по условной прочности при растяжении по сравнению с образцом без минерального наполнителя. Так, после 72 ч старения изменение условной прочности при растяжении резин, содержащих 10,0 и 20,0 мас. ч. синтезированного наполнителя, составляет $-2,1$ и $-7,1\%$ соответственно. В тоже время, значение данного показателя у образца сравнения составляет $-8,7\%$.

Аналогичный характер имеет и изменение относительного удлинения при разрыве после теплового старения. Минимальное значение $S\varepsilon = -21,7\%$ выявлено у резины без минерального наполнителя, значение данного показателя образцов с минеральными наполнителями находится в диапазоне от $-19,3$ до $-10,8\%$.

Проведенные исследования показали возможность применения синтезированного диоксида кремния в резиновых смесях на основе каучуков общего назначения для получения вулканизатов не уступающим по упруго-прочностным свойствам серийным резинам и превосходящих их по стойкости к воздействию повышенных температур.

Литература

1. Jong, L. Improved mechanical properties of silica reinforced rubber with natural polymer / L. Jong // Polymer Testing. – 2019. – Vol. 79. – DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106009.
2. Меледина, Л. А. Новые наполнители и промоторы адгезии для резин, полученные на основе синтетических слоистых силикатов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 05.17.06 / Л. А. Меледина ; Московская госуд. Академия тонкой химической технологии имени М. В. Ломоносова. – М., 2006. – 24 с.

УДК 678.7 – 036

**Ленартович Л.А., Прокопчук Н.Р.,
Касперович О.М, Марач Д.Г.**

(Белорусский государственный технологический университет)

СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Применение полимерных материалов в различных областях требует от них устойчивости к воздействию повышенных температур в присутствии кислорода воздуха, УФ-излучению, повышенных деформационно-прочностных, диэлектрических, фрикционных свойств,

жесткости, морозостойкости, отличных внешних характеристик. Для этих целей разработан целый ряд функциональных добавок, таких как стабилизаторы, наполнители, поглотители кислот, смазывающие, антиблокирующие, скользящие, процессинговые и другие добавки. Совместное использование в композициях таких добавок может приводить как к синергическим, так и антагонистическим эффектам или без видимых эффектов взаимодействия. Данный факт должен быть учтен при составлении рецептур полимерных композиций с целью получения материалов с наилучшим комплексом свойств, ликвидации возможного перерасхода дорогостоящих добавок. Важнейшим направлением исследований является изучение влияния компонентов полимерных композиционных материалов на устойчивость к различным видам деструкции как при их использовании в отдельности, так и при совместном введении.

Целью данной работы было изучение совместного влияния различных функциональных добавок на изменение свойств композиций на основе полиамида-6 (ПА-6) под влиянием повышенной температуры. Для модификации ПА-6 применяли следующие функциональные добавки: антистатическая добавка Cromex AE 50025, скользящая добавка ADDITIVE DL 5644, антиблокирующая добавка AB 50035, концентрат пигмента Реалпакс 10030, стабилизатор Hostanox 03. Образцы для испытаний получали методом литья под давлением на термопластавтомате BOY 22A (Dr. Boy, Германия). Изменение относительного удлинения при разрыве, как наиболее чувствительного показателя, характеризующего изменение свойств композиций в результате теплового старения, определяли с помощью разрывной машины Тензометр T2020 DC10 SH (Alpha Technologies UK, США) согласно ГОСТ 11262–80.

В таблице представлены данные, полученные в результате испытаний после теплового старения в среде воздуха в течение 24 ч при температурах 135 ± 2 , 100 ± 2 и $80\pm 2^\circ\text{C}$.

Таблица – Значения относительного удлинения при разрыве композиций ПА-6

Композиция	Значение ϵ , %			
	25°C	80 °C (24 ч)	100 °C (24 ч)	135 °C (24 ч)
ПА6	407,6	106,4	68,8	6,83
ПА6+ AB 50035 2%	256,9	50,4	48,5	3,5

Композиция	Значение ϵ , %			
	25°C	80 °C (24 ч)	100 °C (24 ч)	135 °C (24 ч)
ПА6+ реалпакс 10030 1%	321,33	47,82	44,0	7,75
ПА6+ cromex 2%	436,63	172,2	155,8	36,85
ПА6+ DL 5644 2%	561,8	152,7	104,5	3,95
ПА6+ Hostanox 0.3%	405,8	89,8	71,2	36,0
ПА6+ Hostanox 0.3% + АВ 50035 2%	109,73	58,2	53,15	41,87
ПА6 + Hostanox 0.3% + DL 5644 2%	452,6	34,8	117,5	25,1
ПА6 + Hostanox 0.3% + реалпакс 1%	257,23	83,8	80,5	42,93
ПА6 + Hostanox 0.3% + cromex 2%	381	59,4	51,4	43,25

Из таблицы видно, что в случае применения для ПА-6 Hostanox в концентрации 0,3% масс. наблюдается выраженный стабилизирующий эффект. После старения при температуре 135°C в течение 24 ч значения относительного удлинения для стабилизированной композиции в 5,4 р выше, чем для композиции без стабилизатора. Для добавки реалпакс обнаруживается синергетический эффект при совместном использовании со стабилизатором. Для нестабилизированной композиции ПА-6+ Реалпакс 1% масс. значение относительного удлинения после старения при 100°C в течение 24 ч составляет 44%, что свидетельствует об интенсивном протекании деструктивных процессов. Использование стабилизатора Hostanox в чистом ПА-6 в концентрации 0,3% масс. позволяет сохранить значение ϵ на уровне 71,2%. Для композиций ПА-6+ Hostanox 0,3% масс. + реалпакс 1% масс. относительное удлинение равно 80,5%, что свидетельствует о выраженном стабилизирующем синергетическом эффекте, т.к. превышает эффект при совместном использовании добавок превышает эффект, Такая зависимость наблюдается и при увеличении температуры старения до 135°C при неизменной продолжительности старения.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности возникновения синергического эффекта при совместном использовании функциональных добавок в композициях на основе полиамида.

**Люштык А.Ю., Каюшников С.Н.,
Ипонова Е.Ю., Чилек М.С.**

(ОАО «Белшина»)

Песецкий С. С., Адериха В. Н.

(ГНУ «Институт механики металлополимерных систем
имени В.А.Белого НАН Беларуси»),

Шашок Ж.С., Усс Е.П.

(Белорусский государственный технологический университет)

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ШИННЫХ РЕЗИН С ВОЛОКНИСТЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Практический интерес представляет применение коротких волокнистых наполнителей в составе протекторных резин, что обеспечивает увеличение их прочности, износостойкости, сопротивления порезам и проколам и др. [1].

Целью данной работы являлось исследование влияния содержания коротких целлюлозных наполнителей типа Santoweb DX на механические свойства шинных эластомерных композиций.

Объектами исследования являлись протекторные эластомерные композиции на основе каучуков общего назначения. Предварительно получали 50%-ые концентраты исследуемых волокон в натуральном каучуке, которые изготавливали в государственном научном учреждении «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси» (ИММС НАН Беларуси) при использовании двухшнекового экструдера при температуре 130°C. Полученные концентраты вводили в протекторные резиновые смеси в дозировках от 1,5 до 15,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучука. Образцом сравнения являлась промышленная резиновая смесь без волокон.

При разработке протекторных резин шин определенного размера необходимо ориентироваться, прежде всего, на высокомодульные резины, так как в этом случае обеспечивается не только высокая износостойкость, но и улучшаются сцепные свойства. Результаты исследования влияния содержания коротких целлюлозных волокон на показатели механических свойств протекторных резин приведены в таблице 1.

Установлено, что короткие целлюлозные волокна типа Santoweb DX в определенных дозировках повышают модули протекторных резин в интервале деформаций от 50% до 300%. Определено, что при дозировках волокна свыше 4,5 мас.ч. условное напряжение при 50%-ом удлинении исследуемых резин увеличивается более чем в 1,2 раза. В то же время при значениях удлинения 100 и 300% модули

повышаются (до 23,3%) только при содержании волокнистого наполнителя свыше 7,5 мас.ч.

Таблица 1 – Механические характеристики протекторных резин с волокнами типа Santoweb DX

Содержание 50%-ого концентрата волокон Santoweb DX, мас.ч.	Условное напряжение при заданном удлинении, МПа		
	50%	100 %	300%
образец сравнения	1,4	2,7	10,3
1,5	1,5	2,8	11,0
3,0	1,5	2,9	10,5
4,5	1,6	2,8	10,7
6,0	1,7	2,9	10,9
7,5	1,8	3,1	11,7
10,0	2,0	3,3	11,9
15,0	2,2	2,8	12,7

При эксплуатации шин в карьерах, возникающие проколы и порезы протекторов шин являются первичными очагами разрушения при истирании и приводят к быстрому износу этих изделий. Прокол происходит под действием контактной нагрузки, вызывающей сложнопостоянное состояние резины, тогда как при стандартных методах испытаний прочность определяется только при растяжении [2].

Совместно с ИММС НАН Беларуси был внедрен метод испытания резин на сопротивление статическому проколу $\sigma_{пр}$. Испытания проводились в ИММС НАН Беларуси на машине Instron 5567, с погрешностью по нагрузке и перемещению не более 1 %. Результаты испытаний стойкости резин к статическому проколу приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Сопротивление резин статическому проколу $\sigma_{пр}$

Наименование показателя	Содержание концентрата волокна Santoweb-DX, мас.ч.							
	образец сравнения	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	10,0	15,0
$\sigma_{пр}$, МПа	25,6 ±0,6	28,5 ±1,9	32,7 ±0,7	33,4 ±0,7	32,4 ±1,0	36,6 ±0,6	37,2 ±1,3	41,4 ±1,1

Полученные результаты показали, что с увеличением содержания волокнистых материалов повышается стойкость протекторных резин к статическому проколу. Наибольшее значение $\sigma_{пр}$, равное 41,4±1,1 МПа, определено при дозировке 50%-ого концентрата волокна 15,0 мас.ч., что в 1,6 раза больше, чем у образца сравнения.

Сопоставление данных по сопротивлению проколу и напряжениям при заданных удлинениях, приведенное на рисунке, свидетельствует о наличии определённой корреляции между данными показателями свойств резин, что может быть полезно для прогноза эксплуатационного поведения резин.

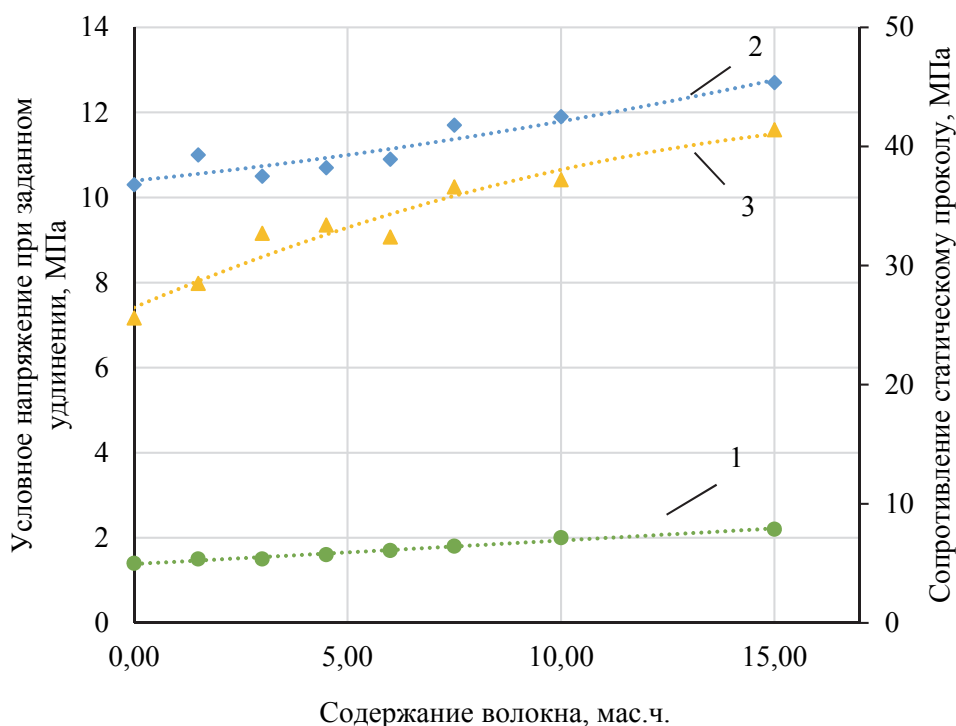


Рисунок – Условное напряжение при удлинении 50% (1) и 300% (2) и сопротивление статическому проколу (3) резин

Полученные результаты свидетельствуют о способности выбранных волокон оказывать значительный положительный эффект на ряд важных показателей свойств резин и целесообразность дальнейших работ по оптимизации состава протекторных резин.

Таким образом, установлено, что наполнение резин целлюлозными волокнами позволяет повысить сопротивление статическому проколу резин и даёт высокий процент корреляции с модулем при малых деформациях.

Литература

1. Гришин, Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): монография. В 2-х ч. Ч. 1. – Казань: КГТУ, 2010. – 506 с.
2. Истирание резин / Г.И. Бродский [и др.]. – М.: Химия, 1975. – 240 с.

Прокопчук Н.Р., Вишневская Т.А.
(Белорусский государственный технологический университет)

Крауклис А.В.
(ООО «Перспективные исследования и технологии»)

Можейко Ю.М.
(ОАО «Могилевхимволокно»)

УПРОЧНЕНИЕ ПЭТФ НИТЕЙ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Ранее [1] была показана принципиальная возможность упрочнения ПЭТФ мононитей углеродными нанотрубками на стадии синтеза полимера.

Поскольку зависимость Ед от концентрации нанотрубок для образцов синтезированных в 2019 году, была нарастающей, без замедления (т.е. оптимум концентраций не прослеживался) в 2020 году, были дополнительно синтезированы два образца ПЭТФ с увеличенным содержанием нанотрубок: 0,015% и 0,02%, а так же повторно контрольные и с содержанием 0,01% масс. нанотрубок.

Методики синтеза ПЭТФ с углеродными нанотрубками, формования и термовытяжки ПЭТФ мононитей описаны в [1].

Повторный синтез образцов ПЭТФ на лабораторной установке ОАО «Могилевхимволокно» показал следующее:

Значение параметра Ед не модернизированных образцов ПЭТФ, синтезированных в 2019 и в 2020 годах близки 170-172 кДж/моль соответственно. Это указывает на хорошую воспроизводимость качества образцов от синтеза к синтезу, что позволяет надежно отслеживать влияние нанотрубок на устойчивость к термоокислительной деструкции образцов модернизированного ПЭТФ. Данный факт, подтверждается, так же совпадений значений параметра Ед для образцов ПЭТФ синтезированных в 2019 и в 2020 годах в присутствии 0,01% нанотрубок (191 и 192 кДж/моль соответственно). Увеличение содержания нанотрубок привело к росту устойчивости к термоокислительной деструкции образцов модифицированного ПЭТФ: Ед возросло с 191 до 202 кДж/моль соответственно.

На зависимости Ед от концентрации нанотрубок отчетливо проявляется снижение Ед в интервале концентраций 0,015-0,020% (см. рис). Исходя из полученных данных можно считать оптимальной концентрацией нанотрубок, вводимый на стадии синтеза ПЭТФ 0,015% масс.

Анализ литературных данных по влиянию нанотрубок на устойчивость к термоокислительной деструкции расплавов полимеров,

показал, что объяснения этому явлению не существует. Можно было бы предположить, что это происходит за счет повышения теплопроводности модифицированного ПЭТФ. Уменьшения тепловой энергии подводимой к химическим связям С-С и С-О внутри макромолекул полимера. Однако, это представляется маловероятным из-за очень низкой концентрации нанотрубок в модифицированном ПЭТФ.

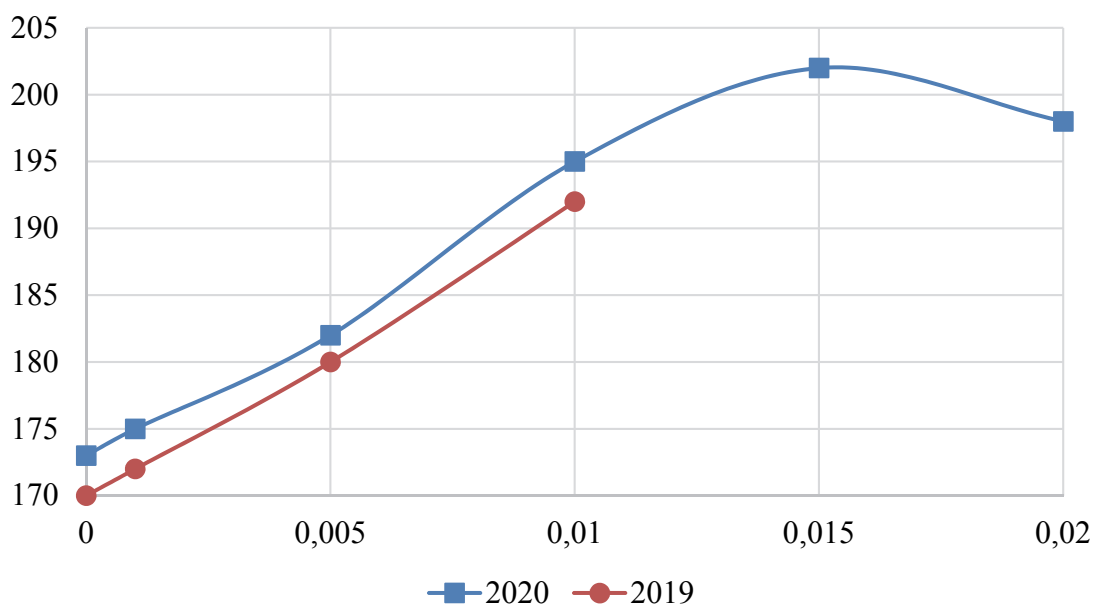


Рисунок - Зависимость Ед от концентрации нанотрубок

Более предпочтительной, на наш взгляд, является следующая гипотеза. Наноразмерные частицы имеют на своей поверхности не скомпенсированный значительный заряд. Взаимодействуя друг с другом они легко ассоциируются, образуя агломераты. Если такие частицы равномерно распределить по объёму полимерной матрицы, то они способны создать прочную физическую пронизывающую сетку, созданную макромолекулами ПЭТФ. Таким образом создается система взаимопроникающих сеток. В такой системе сильно заторможены движения звеньев макромолекул ПЭТФ. Потенциальный барьер разрыва химических связей -С-С- и -С-О- возрастает, что фиксируется ростом значений роста параметра Ед.

Об усилении межмолекулярных взаимодействий в ПЭТФ при введении в него углеродных нанотрубок свидетельствует так же, хотя и не значительный, но рост температуры холодной кристаллизации у модифицированных образцов ПЭТФ с концентрацией нанотрубок до 0,015%.

Температура холодной кристаллизации составляет 117,4°C у не модифицированного ПЭТФ; 118,8°C с концентрацией 0,015% и 116,3°C с концентрацией 0,02%. Рост температуры холодной кристаллизации

ПЭТФ можно объяснить затруднениями укладки звеньев макромолекул в кристаллическую решетку по причине усиления межмолекулярных взаимодействий в ПЭТФ нанотрубками.

Температура холодной кристаллизации ПЭТФ, содержащего 0,02% нанотрубок, снижается так же как и параметр Ед, что можно объяснить дефектностью сетки из нанотрубок при их передозировке.

Температура плавления кристаллической фазы всех образцов постоянная (около 259°C), что указывает на расположение наночастиц в аморфных областях полимера. Повышение устойчивости расплава ПЭТФ к термоокислительной деструкции весьма важно с практической точки зрения, так как процесс снижения прочности химических связей на всех стадиях технологии производства технической нити будет уменьшен. Это автоматически приводит к снижению обрываемости нити, при воздействии на нее сильных температурно-силовых полей в процессе формования и термовытяжки.

Еще более важной предпосылкой практического результата модификации ПЭТФ нанотрубками является повышение прочности технических нитей.

Таблица – Зависимость прочности ПЭТФ-мононитей от содержания нанотрубок

Содержание нанотрубок % масс.	Диаметр нити, мм	σ , Мпа	ϵ_p , %
Ст 1	0,09	$(680+662+724+740)^{1/4}=684$	$(18+15+17+27)^{1/4}=19,0$
Ст 3	0,09	$(538+700+807+580+718+657)^{1/6}=666$	$(18+15+26+15+12+11)^{1/6}=16,0$
Среднее значение Ст 1 и Ст 3		675	18
0,01 №4	0,08	$(1013+769+913+568+559+858+1176)^{1/7}=837$	$(29+32+11+14+30+30)^{1/6}=24,0$
0,01 №5	0,09	$(606+613+806+698+676+759+720)^{1/7}=697$	$(15+23+26+14+13+36+5)^{1/7}=19,0$
Среднее значение 0,01 №4 и 0,01 №5		767	22
0,015	0,07	$(1143+1122+713+1062+801+930)^{1/6}=965$	$(13+12+12+10+14+11)^{1/6}=12,0$
0,020	0,10	$(778+836+1213+836)^{1/4}=916$	$(11+13+8+14)^{1/4}=12,0$

Концентрация 0,020% масс. нанотрубок избыточно, прочность несколько меньше, чем при концентрации их в ПЭТФ 0,015% масс.

Установление упрочнения ПЭТФ-мононитей, связанное с ростом энергии активации термоокислительной деструкции, вызванным

введением углеродных нанотрубок на стадии синтеза полимера согласуется с кинетической теорией прочности твердых тел [2]:

$$\sigma = \gamma^{-1} (E_d - RT \ln \frac{\tilde{t}}{\tilde{t}_0})$$

где γ - структурно-чувствительный коэффициент, постоянный для всех образцов, термовытянутых до одной прочности 4,8;

T - температура испытания образцов постоянная, равная 20°C;

\tilde{t}_0 - константа, равная 10^{-13} с;

\tilde{t} - долговечность при испытаниях на разрывной машине, практически постоянная, так как время деформирования образцов до разрыва одинаково.

Таким образом прочность нитей изменяется симбатно с параметром E_d .

Эффект упрочнения: максимальный при концентрации 0,015% масс равный 43%. Это очень существенно, а так же имеет важное практическое значение.

Литература

1. Можейко Ю.М., Прокопчук Н.Р., Любимов А.Г., Крауклис А.В. / Модификация полиэтилентерефталата углеродными нанотрубками на стадии синтеза полимера / Нефтехимия - 2019; Материалы II Международного научно-технического и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтепереработке / 2019.- С.113-115.

2. Речень В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. / Кинетическая природа прочности твердых тел. / М. Наука, 1974.-С.560.

УДК 678.04

**Шашок Ж.С., Усс Е.П.,
Кротова О.А., Лешкевич А.В.**

(Белорусский государственный технологический университет)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С БУТИЛОВЫМ РЕГЕНЕРАТОМ

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к переработке резиновых отходов в регенерат и использование его в качестве добавки или основы в производстве резиновых изделий. Одним из перспективных направлений получения регенерата с лучшими свойствами, является радиационный метод. Пластоэластические свойства получаемого продукта определяются поглощенной дозой радиации.

Вследствие отсутствия дополнительных агентов регенерации и мягчителей полученный регенерат идентичен по составу исходной резине, что обуславливает его более высокое качество по сравнению с продуктами полученными другими методами [1].

Добавление радиационного деструктанта бутилкаучука приводит к улучшению динамических и технологических свойства диафрагменных, автокамерных, протекторных и каркасных резин. При этом применение бутилового регенерата как самостоятельного сырья для получения резин не получило пока широкого распространения [1].

Целью работы являлось определение влияния добавок бутилового регенерата на свойства эластомерных композиции основе хлорбутилкаучука специального назначения.

В качестве объектов исследования были использованы образцы бутилового регенерата, полученные радиационным методом путем радиационного воздействия с дозами облучения 30 кГр (БК(30)) и 50 кГр (БК(50)), а также дополнительно подвергшиеся специальной термомеханической обработке. Бутиловый регенерат вводился в резиновые смеси в дозировках: 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука.

Результаты исследования вязкости по Муни резиновых смесей [2] на основе хлорбутилового каучука (ХБК) с добавками регенерата представлены в таблице 1.

Из представленных данных видно, что при введении в резиновую смесь на основе ХБК бутилового регенерата и с увеличением его содержания вязкость по Муни резиновых смесей увеличивается. При это выявлено, что при введении минимальной дозировки (5,0 мас. ч.) регенерата БК (50) и БК (30), вязкость смесей изменяется менее чем на 2,0 усл. ед. Муни.

Таблица 1 – Вязкость по Муни резиновых смесей на основе ХБК с добавками регенерата

Исследуемые резиновые смеси	Начальная вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни
без регенерата	104,0	53,9
с 5,0 мас. ч. БК (30)	88,5	55,2
с 5,0 мас. ч. БК (50)	87,9	55,0
с 10,0 мас. ч. БК (30)	83,9	58,9
с 10,0 мас. ч. БК (50)	80,7	58,2
с 15,0 мас. ч. БК (30)	84,0	60,4
с 15,0 мас. ч. БК (50)	84,2	60,2
с 20,0 мас. ч. БК (30)	84,2	61,1
с 20,0 мас. ч. БК (50)	85,2	62,6

С увеличением содержания бутилового регенерата вязкость по Муни увеличивается на 9,2% (при введении 10,0 мас. ч.) и на 13,9% (при введении 20,0 мас. ч.). Следует отметить, что использование в составе смесей бутилового регенерата, полученного при воздействии различных доз облучения, не приводит к существенным отличиям показателей вязкости по Муни резиновых смесей. Так, при введении регенерата БК(30) в дозировке 10,0 мас. ч. вязкость по Муни смеси составляет 61,1 усл. ед. Муни, а при использовании БК(50) в указанной дозировке – 62,6 усл. ед. Муни.

Изменение вязкости по Муни резиновых смесей на основе ХБК при введении бутилового регенерата может быть связано с затруднением течения материала в направлении деформации сдвига из-за наличия в эластомерной матрице компонента, характеризующего большим значением вязкости по Муни, по сравнению с используемым каучуком.

Вулканизация – это комплекс физико-химических процессов, которые протекают в резиновой смеси, основным из которых является сшивание макромолекул каучука химическими связями различной энергии и природы в пространственную вулканизационную сетку [3]. Исследуемые компоненты, полученные из сшитых вулканизатов, могут оказывать влияние на процесс образования химических и физических связей на различных стадиях процесса формирования пространственной сетки резины.

В таблице 2 приведены результаты исследований кинетики вулканизации резиновых смесей [4] на основе ХБК с добавками регенерата.

Таблица 2 – Кинетические параметры вулканизации резиновых смесей на основе ХБК с добавками регенерата

Исследуемые резиновые смеси	ML	MH	t _{s2}	t ₅₀	t ₉₀	Rh	лS	tRh
без регенерата	5,1	21,7	5,5	12,2	27,9	1,1	16,6	7,6
с 5,0 мас. ч. БК (30)	5,1	21,1	5,5	12,3	27,9	1,1	16,0	7,6
с 5,0 мас. ч. БК (50)	5,1	21,2	5,6	12,3	27,8	1,1	16,1	7,6
с 10,0 мас. ч. БК (30)	5,5	20,8	5,7	12,4	27,5	1,0	15,3	7,4
с 10,0 мас. ч. БК (50)	5,4	20,5	5,7	12,6	27,6	1,0	15,1	7,7
с 15,0 мас. ч. БК (30)	5,6	20,2	5,7	12,4	27,5	1,0	14,6	7,7
с 15,0 мас. ч. БК (50)	5,5	19,9	5,8	12,4	27,4	1,0	14,4	7,7
с 20,0 мас. ч. БК (30)	5,8	19,8	5,9	12,5	27,6	0,9	14,0	7,7
с 20,0 мас. ч. БК (50)	5,6	19,5	5,8	12,4	27,5	0,9	13,9	7,8

Примечание: M_L – минимальный крутящий момент, дН·м; M_H – максимальный крутящий момент, дН·м; t_{s2} – время за которое минимальный крутящий момент изменяется на 2 единицы, мин; t₅₀ – время достижения заданной степени вулканизации, мин; t₉₀ – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин.; Rh – скорость вулканизации, дН·м/мин; лS – разница между максимальным и минимальным крутящим моментом, дН·м; tRh – время достижения максимальной скорости вулканизации, мин.

Время необходимое для увеличения минимального крутящего момента на 2 единицы (t_{s2}) косвенно свидетельствует о стойкости резин к подвулканизации [3]. По результатам исследования выявлено, что с введением регенерата значение t_{s2} незначительно повышается, для смеси без регенерата значение показателя равно 5,5 мин, а для смеси с дозировкой регенерата 20,0 мас. ч. показатель t_{s2} равен 5,9 мин (с регенератом БК(30)) и 5,8 мин (с регенератом БК(50)). Наименьшее изменение стойкости резиновых смесей к подвулканизации выявлено при введении 5,0 мас. ч. бутилового регенерата, полученного с различной дозой облучения.

Анализ кинетических кривых вулканизации показал, что введение в резиновую смесь на основе ХБК бутилового регенерата приводит к незначительному уменьшению времени достижения оптимальной степени вулканизации резины. Так, в случае введения регенерата БК(30) в количестве 10,0 и 20,0 мас. ч. значение t_{90} составляет 27,5 мин, а для образца без регенерата показатель t_{90} равен 27,9 мин (изменение времени достижения оптимальной степени вулканизации составляет 1,4%).

По разности максимального и минимального крутящих моментов можно косвенно судить о плотности сшивания вулканизатов. Установлено, что данный показатель в наибольшей степени уменьшается (на 16,4 %) при использовании регенерата БК(50) в дозировке 20,0 мас. ч. по сравнению с образцом без регенерата (16,6 дН·м). При этом введение регенератов БК(30) и БК (50) в количестве 5,0 мас. ч. оказывает минимальное влияние на данный показатель (уменьшение составляет 3,6 %).

Результаты исследования кинетических параметров вулканизации резиновых смесей показали, что характер изменения протекания процесса формирования пространственной структуры резин практически не имеет существенных отличий при использовании бутилового регенерата, полученного при дозах облучения 30 кГр и 50 кГр. При введении 5,0 мас. ч. бутилового регенерата основные параметры процесса структурирования изменяются незначительно (изменение составляет менее 2,0%). Однако, с увеличением содержания вторичного продукта в составе эластомерных композиций установлено уменьшение степени сшивания резин, что может оказывать отрицательное влияние на упруго-прочностные свойства вулканизатов и их стойкость к тепловому старению. В данном случае наличие в эластомерной матрице компонентов, выполняющих функцию разбавителей, несколько затрудняет процесс образования поперечных связей между макромолекулами каучука.

Таким образом, установлено, что применение добавок бутилового регенерата в дозировках 5,0 и 10,0 мас. ч. в эластомерных композициях

на основе хлорбутилкаучука не оказывает существенного влияния на технологические свойства резиновых смесей, поскольку не приводит к существенным изменениям вязкости по Муни и кинетики вулканизации резиновых смесей.

Литература

1. Кабанов, В.Я. Радиационная химия полимеров / В.Я. Кабанов [и др.]. // Химия высоких энергий. 2009. – Т.43, №1. – С. 5–21.
2. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552-2011. – Введ. 1.07.2013. – М. : Стандартинформ, 2013. – 22 с.
3. Овчаров, В. И. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров, М. В. Бурмистр, В. А. Тютин и др. – М.: САНТ-ТМ, 2001. – 400 с.
4. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре : ГОСТ 12535–84. – Взамен ГОСТ 12535–67; введ. 01.06.86. – М. : Изд-во стандартов, 1985. – 33 с.

УДК 678.002

Карпович О.И., Наркевич А.Л.

(Белорусский государственный технологический университет)

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СМЕШАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

В Республике Беларусь на всех уровнях огромное внимание уделяется переработке отходов. Так, основными руководящими документами в сфере обращения с отходами являются: Закон Республики Беларусь «Об обращении с отходами»; Национальная стратегия устойчивого развития Беларуси до 2035 года; Национальная стратегия по обращению с твердыми коммунальными отходами (ТКО) и вторичными материальными ресурсами (ВМР) в Республике Беларусь на период до 2035 года; Концепция создания объектов по сортировке и использованию ТКО и полигонов для их захоронения (до 2030 г.) [1]. Проанализировав данные документы можно выделить основные направления по обращению с отходами: 1) максимальное вовлечение отходов в гражданский оборот; 2) приоритет использования отходов в качестве ВМР по отношению к захоронению и сжиганию; 3) увеличение глубокой переработки всех видов отходов для получения ВМР;

4) разработка и внедрение технологических инноваций для повышения объемов используемого сырья.

Внедрение данных направлений позволит достигнуть определенного экологического эффекта за счет снижения потребности в первичных природных ресурсах, импортозамещения (как правило, первичные сырьевые материалы импортируются, часть ввозимых товаров также изготовлена из вторичных материалов), снижения нагрузки на полигоны захоронения отходов (учитывая, что экспорт отходов в другие страны имеет тенденцию к ограничению ввиду введения новых законов в этих странах).

По данным ГНУ «Институт жилищно-коммунального хозяйства Национальной академии наук Беларуси» ежегодно в Республике Беларусь образуется более 200 тыс. т. полимерных отходов, из них извлекается ВМР примерно 20-25% [1]. К традиционным формам обращения с полимерными отходами относятся захоронение, сжигание, экспорт, гранулирование для последующей переработки методами экструзии и литья под давлением [1, 2]. Большая часть ВМР извлекается на муниципальных предприятиях по обращению с ТКО, на которых, как правило, не осуществляется переработка в товарную продукцию в виде подготовленных ВМР и изделий, но есть необходимые ресурсы и оборудование для подготовки ТКО: грубой сортировки, идентификации с отделением смешанных и трудноидентифицируемых отходов, мойки, сушки, дробления, агломерирования. Лишь на единичных таких предприятиях организованы производства полимер-песчаной продукции, гранул из вторичных материалов, производства изделий методами литья под давлением и экструзии.

На предприятиях по обращению с ТКО извлекаются, прежде всего, хорошо идентифицируемые полимерные отходы (например, ПЭТ-бутылка, полиэтиленовая пленка, полипропиленовые емкости и т.п.), для которых известны технологии переработки. В тоже время, в так называемых «хвостах» мусоросортировочных линий образуются смешанные полимерные отходы, которые на данный момент не перерабатываются и захораниваются на полигонах. Например, в мае 2020 г. на мусоросортировочной линии УП «Экорес» доля смешанных полимерных отходов в общей массе полимерных отходов составила более 50 %.

Среди факторов, которые затрудняют переработку смешанных полимерных отходов во вторичное сырье или изделия можно выделить следующие:

- высокая вязкость полимерной композиции в расплаве;

- неоднородность реологических свойств и аномалии течения смесевых полимерных расплавов при формообразовании;
- наличие неплавких включений.

Данные факторы определяют низкую технологичность для традиционных методов переработки полимерных отходов (экструзия и литье под давлением) в сырье и изделия.

Также можно выделить технические факторы, ограничивающие применение смешанных полимерных отходов в изделия:

- неоднородность сырьевого состава;
- термодинамическая несовместимость компонентов;
- неоднородность структуры и свойств материалов;
- наличие загрязнений.

Данные факторы приводят к относительно невысоким значениям жесткости и прочности материала в изделиях.

Кроме того, такие экономические факторы, как сложность и затратность извлечения полезных фракций, дешевое захоронение отходов в настоящее время приводят к низкой инвестиционной привлекательности.

Проанализировав все эти факторы можно выделить основные требования к технологии переработки смешанных полимерных отходов:

- гибкость к компонентному полимерному составу и наполнителям;
- обеспечение гомогенизации смеси;
- инертность к мелким (прошедшим дробление) неплавким, в том числе металлическим включениям;
- температурное воздействие для обеззараживания остатков биозагрязнений;
- относительно широкий диапазон производительности основного оборудования для получения широкого спектра изделий по размерам и массе;
- применение технологического оборудования, типичного в процессах подготовки и переработки полимеров и отходов на их основе.

В рамках выполнения задания 2.2.3 подпрограммы II «Устойчивое использование природных ресурсов и охрана окружающей среды» государственной научно-технической программы «Природопользование и экологические риски» на 2016-2020 гг. в БГТУ разработана технология переработки смешанных полимерных отходов, в том числе наполненных (см. рисунок). В качестве компонента А (связующее) могут использоваться отходы потребления и производства термопластичных полимерных материалов и изделий на основе полипропилена, полиэтилена, полиамида, поливинилхлорида, АБС-пластика, полибутилентерефталата и др. и их смесей.

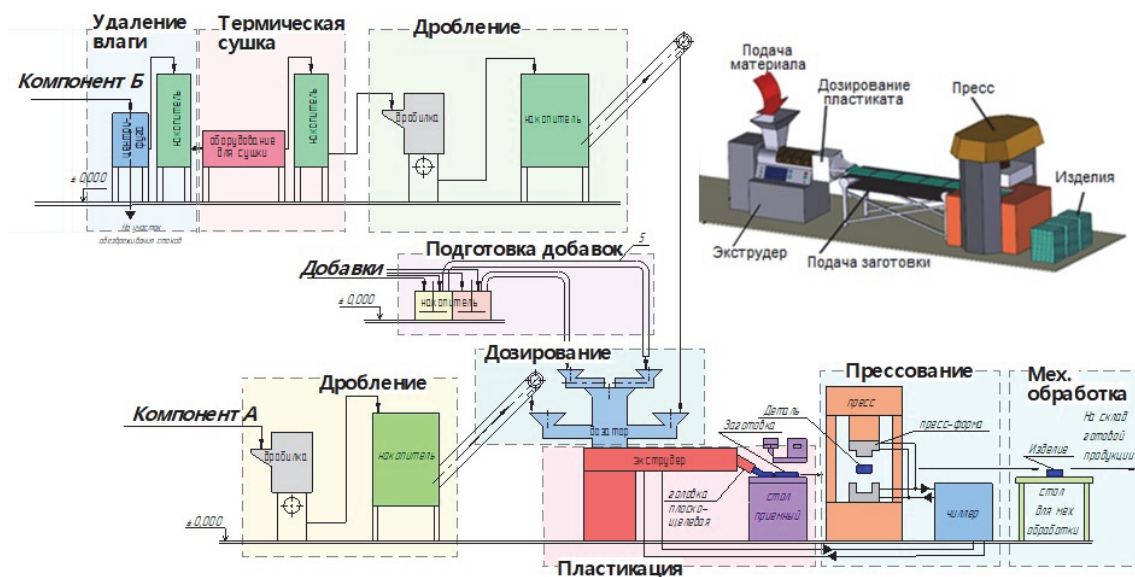


Рисунок – Технологическая схема производства изделий из смешанных полимерных отходов

В качестве компонента Б – наполнители различной природы (льняная костра и волокна; волокна растительного или искусственного происхождения и их смеси, в том числе текстиль, трикотаж, эко-мех и т.п.; натуральная кожа; стеклянные и др. минеральные волокна, в т.ч. отходы; термопласты с более высокой температурой плавления по сравнению с основным полимером (полиэтилентерефталат, полибутелентерефталат, полиамид); термореактивные полимеры (фенопласты, аминопласты, полиэфирные и кремнийорганические пластмассы, полиуретан, пенополиуретан); сверхвысокомолекулярный (сшитый) полиэтилен; бумага, фольга и др.).

Технология характеризуется высокой гибкостью как в отношении полимерных отходов и их композиций, так и в отношении конфигурации получаемых изделий, обеспечивает снижение экологической нагрузки за счет переработки в изделия не утилизируемых смешанных полимерных отходов. Основные преимущества: малые материальные затраты (минимальная стоимость компонентов); высокая производительность и низкая удельная энергоёмкость всех операций (не более 1,5 кВт·ч/кг); показатели эксплуатационных свойств материала в изделиях сравнимы с показателями вторичных термопластов. Производство изделий в промышленных масштабах может осуществляться с использованием в основном типового оборудования для переработки пластмасс, имеющегося на многих предприятиях республики. За счет этого могут быть снижены затраты на освоение производства и сроки освоения, повышена экономическая эффективность инвестиций.

Технология может быть использована для организации производства изделий различного общетехнического и потребительского назначения преимущественно плоских в плане, усиленных ребрами: поддоны, контейнеры, элементы линейного водоотвода, тротуарная плитка, бордюры, опалубка, садовые скамейки и т.п. Есть возможность применения закладных деталей, выполнения других конструктивных элементов.

Широкое внедрение технологии позволит ввести в гражданский оборот неиспользуемые в настоящее время в Республике Беларусь смешанные полимерные отходы и некоторые другие виды ТКО. В качестве потенциальных потребителей и/или заинтересованных в освоении технологии могут быть предприятия Республики Беларусь, на которых образуются смешанные полимерсодержащие отходы (на данный момент не перерабатываются в сырье и изделия и захораниваются) и есть потребность в выпуске дешевых изделий массового потребления.

Литература

1. Обращение с отходами: учебное пособие / А.А. Челноков и др. – Минск: Вышэйшая школа, 2018. – 460 с.

2. Китиков В.О. Анализ эффективных направлений получения вторичных материальных ресурсов из отходов пластика / В.О. Китиков, И.В. Барановский, И.И. Вага // Природопользование и экологические риски: материалы науч.-практ. конф., Минск, 5 июня 2019 г. – Минск : БГТУ, 2019. – С.60-64.

УДК 678.746.4

Гулаев Н.А., Можейко Ю.М.
(ОАО «Могилёвхимволокно»)

ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА СОПОЛИМЕРА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА – ПОЛИМЕРА ДЛЯ УПАКОВКИ ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ

В Институте природопользования НАН Беларуси разработана Полиэтилентерефталат (ПЭТ, PET) является одним из самых распространенных полимеров и находит широкое применение в самых различных областях. Он служит сырьем для получения полиэфирных волокон и нитей, пленок, нетканых материалов, инженерных пластиков, преформ для бутылок и др.

Популярность ПЭТ обусловлена его стойкостью к слабым кислотам и щелочам, жирам, бензину и спиртам. Как материал для упаковки, ПЭТ имеет и другие преимущества: малый вес достаточно объемной тары; возможность широкого применения благодаря химической нейтральности; износоустойчивость, долговечность и отсутствие хрупкости; высокую прозрачность, возможность окрашивания в любой цвет.

Высокомолекулярный ПЭТ бутылочного назначения в подавляющем большинстве случаев выпускается не в виде гомополимера, а в виде сополимера - модифицируется изофталевой кислотой (ИФК) или диэтиленгликолем (ДЭГ).

Добавление ИФК и ДЭГ понижают температуру плавления и стеклования полимера, повышают температуру кристаллизации, улучшают прозрачность и кристалличность ПЭТ. Это те характеристики, которые являются преимущественными при переработке сополимера ПЭТ по сравнению с гомополимером ПЭТ.

ОАО «Могилевхимволокно» является единственным в Республике Беларусь и СНГ крупным производителем диметилтерефталата (ДМТ) и на его основе гранулята ПЭТ, полиэфирных волокон и нитей, используемых в легкой промышленности Республики Беларусь.

Ещё в марте 1991 г. было создано СП «Белпак» - первое на рынке стран бывшего СССР производство ПЭТ для упаковки. Данное предприятие было интегрировано в технологический процесс производства ОАО «Могилевхимволокно» и находилось на его территории. Основным сырьем для производства ПЭТ 8200 – основной продукции СП «Белпак» являлся ПЭТ марки F (гомополимер), выпускаемый ОАО «Могилевхимволокно».

С 01.09.2007 года в результате приобретения 100 % акций СП «Белпак» было включено в состав ОАО «Могилевхимволокно» в качестве структурного подразделения – цех дополиконденсации завода органического синтеза.

В 2007 году введена в эксплуатацию установка непрерывной поликонденсации ПЭТ мощностью 80 тыс. тонн в год. В 2009 году данная установка была переведена на выпуск гранулята сополимера ПЭТ марки SF2, из которого получают высоковязкий гранулят, предназначенный для изготовления упаковочной тары. Синтез сополимера ПЭТ осуществляется методом этерификации терефталевой кислоты (ТФК) этиленгликолем с использованием добавок (ИФК, ДЭГ) с последующей поликонденсацией. Основное сырьё для производства сополимера ПЭТ, ТФК закупалась по импорту (в РФ, Польше, Южной Корее, Португалии и др.).

В 2015 году в соответствии с протоколом поручений Заместителя Премьер-министра РБ Семашко В.И. определена стратегия перспективного развития ОАО «Могилёвхимволокно», которая предусматривала модернизацию существующего производства и полный переход на новые технологии получения полиэфирной продукции. Согласно принятой стратегии в организации реализуется инвестиционный проект «Комплекс по производству полиэфирной продукции». В настоящее время реализована первая очередь проекта – на базе существующей установки непрерывной поликонденсации (мощность – 80 тыс. т в год) организован выпуск гранулята ПЭТ текстильного назначения, запущено новое производство полиэфирного волокна, в т.ч. типа «конжугейт».

Также следует отметить в настоящее время перенасыщение рынка гранулята ПЭТ для упаковки и высокой конкуренции с его производителями у наших соседей. Только в Российской Федерации имеются четыре крупных производителя – «Алко-Нафта», Калининград – 220 тыс.т./год; «Полиэф», Башкортостан - 269 тыс.т./год; «Сенеж», Московская обл. – 100 тыс.т./год; «Сибур-ПЭТФ», Тверь – 76 тыс.т./год.

Реализация инвестиционного проекта привела к прекращению выпуска сополимера ПЭТ в химическом цехе №2 (ХЦ №2). Поэтому для обеспечения, в первую очередь, отечественных производителей минеральной воды, безалкогольных напитков и пива сырьем для производства полимерной упаковки, было возобновлено производство из ДМТ гомополимера ПЭТ на старом производстве полиэтилентерефталата. Уже привыкшие к переработке сополимера потребители, безусловно, почувствовали разницу в переработке гомополимера: более высокие температуры плавления, стеклования и кристаллизации потребовали проведение корректировки технологических параметров при получении преформ и выдуве из них бутылок.

Для удовлетворения требований и возможности выбора всеми многочисленными потребителями могилёвского полимера было принято решение о проработке вопроса выпуска сополимера ПЭТ в химическом цехе производства органического синтеза (ХЦ ПОС).

Следует отметить, что первый опыт получения сополимера ПЭТ в ХЦ ПОС был реализован в 2006 году. Тогда после проведенных в центральной исследовательской лаборатории испытаний, в цехе регенерации ЛиОР был синтезирован дигликольизофталат (ДГИ) из ИФК и этиленгликоля. Затем на технологической линии 3.1 ХЦ ПОС из ДМТ и этиленгликоля с добавлением ДГИ был синтезирован со-ПЭТ марки СФ. Целью наработки являлось уточнение параметров технологического режима, исследование возможных неполадок и «узких мест»

оборудования установки. На СП «Белпак» из со-ПЭТ марки SF был получен кристаллический высокомолекулярный полимер, предназначенный для переработки в литьевые изделия. Продолжения производства со-ПЭТ в тот период не последовало по ряду причин, но в первую очередь, из-за перевода ХЦ №2 на выпуск сополимера марки SF2. Однако производственным персоналом был приобретен необходимый технологический опыт, который и был реализован в 2019 году.

С целью получения в ХЦ ПОС аналога сополимера ПЭТ марки SF2, выпускавшегося в ХЦ № 2 ПОС, в сентябре и декабре 2019 года на технологической линии №2 была проведена наработка опытных партий со-ПЭТ марки SF с дальнейшей переработкой его в высоковязкий со-ПЭТ.

Синтез со-ПЭТ марки SF проходил стабильно. Было получено более 550 тонн сополимера, качественные показатели которого аналогичны со-ПЭТ марки SF2.

Процесс твердофазной дополиконденсации опытного со-ПЭТ прошёл без замечаний. Качественные показатели полученного опытного высоковязкого со-ПЭТ марки SPET 8200 соответствовали требованиям для со-ПЭТ марки SPET 8200. Опытный высоковязкий сополимер отличался от со-ПЭТ марки SPET 8200 более низкой температурой плавления (~(245-247) и ~(248-250) °С соответственно) и лучшими цветовыми характеристиками.

Опытный высоковязкий со-ПЭТ марки SPET 8200 был реализован 17 потребителям Российской Федерации и Республики Беларусь. Получены заключения о положительных результатах переработки опытного гранулята: преформы хорошо раздувались, никаких отклонений по цветовым и литьевым характеристикам не обнаружено, рабочие температуры были на 5°С снижены по сравнению с ранее перерабатываемым гомополимером; качество преформ соответствовало критериям, установленным на данный вид продукции.

В марте 2020 года в ОАО «Могилевхимволокно» сополимер полиэтилентерефталата марки SPET 8200 был использован на литьевых инъекционных машинах PPS-72 и PPS-48 ф. «SIPA» для изготовления 2-х типов опытных преформ – коричневых типа СОПФБ-30,5 и неокрашенных силиконизированных типа СОПФБ-27-С. Полученные опытные преформы отправлены потребителям на переработку.

Сополимер полиэтилентерефталата марки SPET 8200, синтезированный на основе диметилтерефталата, а также преформы бутылок, полученные из указанного сополимера, как продукция со значительными улучшениями существующих продуктов за счёт изменений материалов, компонентах и прочих характеристик продукции, улучшающих

её свойства, решениями заседаний научно-технического совета концерна «Белнефтехим» отнесены к инновационной продукции.

Таким образом, в ОАО «Могилёвхимволокно» из отечественного сырья (паракилола ОАО «Нафтан») собственными силами организовано производство востребованного на рынке продукта – гранулята со-ПЭТ для упаковки. Преимуществом производства данного продукта также является возможность его получения на малопроизводительных технологических линиях химического цеха ПОС, где с учетом сезонности и спроса можно регулировать количество получаемого полимера и с минимальными затратами переходить на выпуск других марок полимера.

UDC 669:187.526.001.5

Khatia Ananiashvili, Mikheil Okrosashvili, Tamar Loladze

(Georgian Technical University, Tbilisi, Georgia)

Natalia Valko

(Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus)

STUDY OF TANTALUM AND NIOBIUM COATINGS ON COPPER SUBSTRATES OBTAINED BY ELECTRON-BEAM TECHNOLOGY

In the modern era, with the development of industry, innovative materials are created and technologies are developed. In this regard, the methods of depositing coatings of different materials on the surface of products are noteworthy, which leads to the improvement of the performance characteristics of the products. With electron-beam technology it is possible to obtain coatings on any material, including refractory metals, with good adhesion to the substrate.

The aim of this paper is to study the coatings of refractory metals (Nb, Ta) obtained by electron-beam technology on copper substrates at the temperatures experimentally defined by us. In particular, the morphology of the coatings, the phase composition of the "substrate-condensate" intermediate zone studied by diffraction analysis and the mechanism of phase merging are analyzed [1, 2].

Electron beam evaporation of the refractory metals and subsequent condensation of Ta (Nb) powders on the copper substrate provides formation of coatings with good adhesion that can be used in a variety of industries and technique, especially in high-temperature, aggressive environments.

It is known that copper does not form intermediate chemical compounds with niobium and tantalum and is characterized by negligible solubility of the components. The possibility of obtaining coatings of refractory metals (Ta, Nb), with such strongly different melting temperatures and chemical nature, on the selected substrates and studying their peculiarities was of great interest.

The study of morphology, elemental and phase compositions of the coatings, and also their adhesion to the substrate was carried out by electron-beam technology at the condensation temperature intervals established by us (for Ta, $t_{\text{cond}}=600-750^{\circ}\text{C}$; for Nb, $t_{\text{cond}}=300-500^{\circ}\text{C}$) [1, 2, 3].

Apart from substrate and coating metal peaks presence of copper tantalates (Ta_2CuO_6 , $\text{Cu}_7\text{Ta}_{15}\text{O}_{41}$) and niobates (CuNbO_3 , CuNb_2O_3 , $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_6$) on the Ta(Nb) coated copper specimens are revealed by diffraction analysis (Figure 1 (a), (b)).

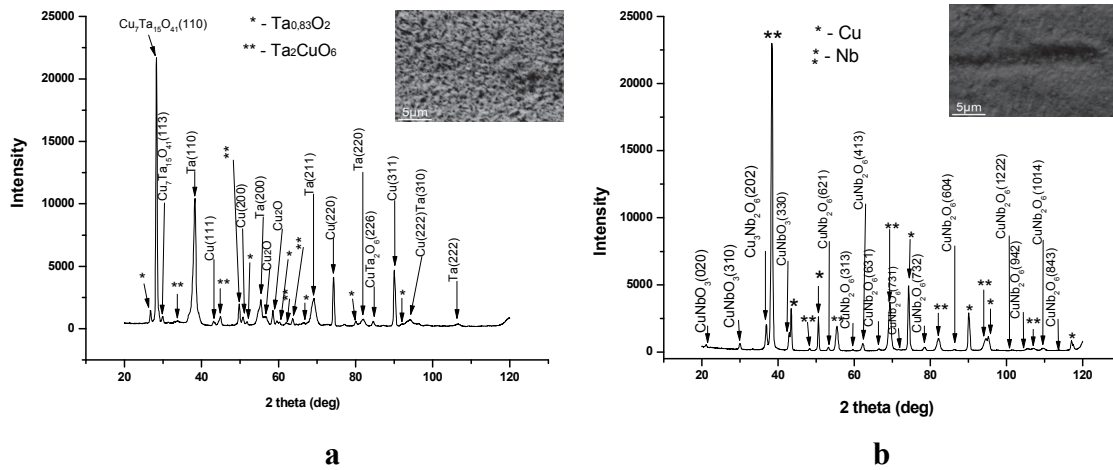


Figure 1 - a) X-ray diffraction pattern of a Ta coating on a copper substrate. Condensation temperature: $t_{\text{cond}} \approx 670^{\circ}\text{C}$ and surface microstructure; b) X-ray diffraction pattern of a Nb coating on a copper substrate. Condensation temperature: $t_{\text{cond}} \approx 500-520^{\circ}\text{C}$ and surface microstructure

The obtained coatings can withstand 10-12 alternative bendings and no condensation detachment from the substrate is observed even after the breaking of the sample, indicating the high quality adhesion between the substrate and the coating.

One of the main factors determining the conditions for application of the coating and selection of the technology for its obtaining is the amount of residual stresses in the product. Nevertheless, for good adhesion of condensed phase to the substrate the foremost factor is the lattice structural and geometric matching degree; i. e. the intergrowthed planes must be geometrically similar, and the relative difference of their periods must not

exceed 15%: $\Delta = (a_1 - a_2)/a_1$, where a_1 is the lattice period of the substrate material and a_2 - the period of the condensed phase [4, 5].

Therefore, the similarity of crystal lattices and a very low mismatching degree of their parameters should play a key role in ensuring satisfactory adhesion between copper substrate and niobium and tantalum coatings.

According to the diagrams, based on the experimental data, (Figure 2), the degree of lattice mismatch between the copper substrate and the tantalum (niobium) deposits depends on the condensation temperature; the lower the condensation temperature, the less is the lattice mismatch degree. Consequently, accumulation of significant residual stresses is excluded ensuring a satisfactory adhesion between the substrate and the coating.

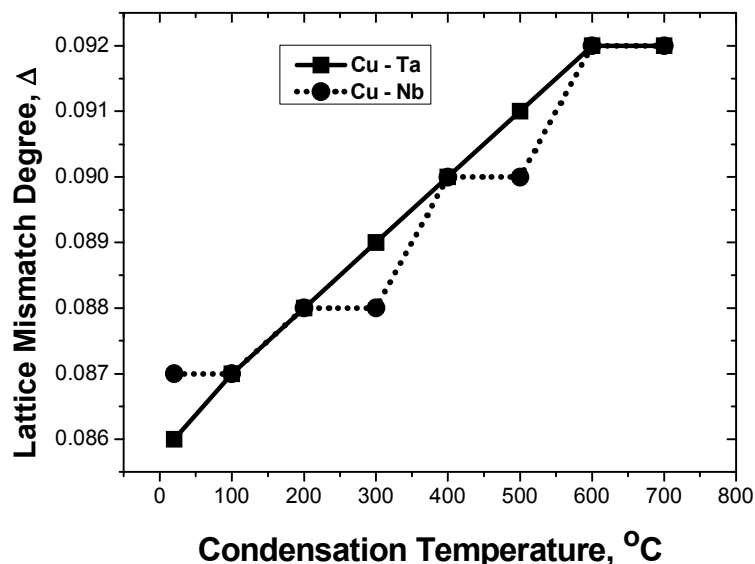


Figure 2 - The degree of incompatibility between the crystal lattices of copper substrate and the niobium and tantalum condensates depending on temperature

When the crystal lattices are not completely identical but slightly different from each other, in the initial stage of condensed film formation the discrepancy between the periods of the crystal lattices is partially compensated at the expense of some elastic (coherent) deformation of the crystal lattices of adjacent phases; it will facilitate the matching of the lattices. The magnitude of the elastic energy induced under such conditions depends mainly on the degree of mismatch between the atomic distances and the elastic constants of the lattices.

Because copper substrate has higher plasticity than those of tantalum (niobium), the development of a pseudomorphism phenomenon is not ruled

out, which will significantly reduce the stress caused by the elastic deformation at the phase boundary.

As a result of studies it was ascertained:

1. X-ray structural analysis also revealed following intermediate compounds between the substrate and condensate transition zones: Ta_2CuO_6 and $Cu_7Ta_{15}O_{41}$ - as a result of tantalum condensation on the copper substrate; $CuNbO_3$, $CuNb_2O_3$ and $Cu_3Nb_2O_6$.- as a result of niobium condensation on the copper substrate.

2. Experimentally established positive effect of deposition tantalum (niobium) onto the copper substrates in the ranges of 600–750°C and 300–500°C respectively must be promoted by the coherent link between the substrate and coating phase interface, which is maintained to the room temperature. The degree of satisfactory adhesion between the substrate and the condensate is also determined by the fact that no structural or phasic transformations take place in the composite during the cooling process.

This research was funded by Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia (SRNSFG) – PHDF-18-736 “Development of the Technology for Obtaining Functional Coatings on the Special Substrate.”

References

1. Окросашвили М.Н. Технология получения покрытий Ni, Nb и Ta на алюминиевой подложке / М.Н. Окросашвили, Г.Л. Размадзе, Т.П. Ломая, Т.О. Лоладзе, А.Б. Пеикришвили // Труды Грузинского технического университета – 2015, № 3(497), С. 161-175.

2. Khatia Ananiashvili K. O. Technology for obtaining of Niobium and Tantalum coatings on the copper Substrate / Khatia Ananiashvili, Mikheil Okrosashvili, Tamar Loladze // Works of Georgian Technical University – 2019, № 3(513), P. 98-110. (in Georgian). DOI: <https://doi.org/10.36073/1512-0996-2019-3-98-110>

3. Ananiashvili K.O. Structure and properties of tantalum coatings obtained by electron beam technology on aluminum substrates / Khatia Ananiashvili, Mikheil Okrosashvili, Tamar Loladze, Natalia Valko and Tomasz N. Koltunowicz // Appl. Sci - 2020, Volume 10, Issue 11, 3737. MDPI, Basel. doi:10.3390/app10113737

4. Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий / В.А. Барвинок. – М.: Машиностроение, 1990. – С. 384

5. Палатник Л.С. Материаловедение в микроэлектронике / Л.С. Палатник В.К., Сорокин // М, «Энергия - 1978, С. 277

Евстигнеева В.П., Богдевич Д.И., Валько Н.Г.
(ГрГУ им. Янки Купалы, Гродно)

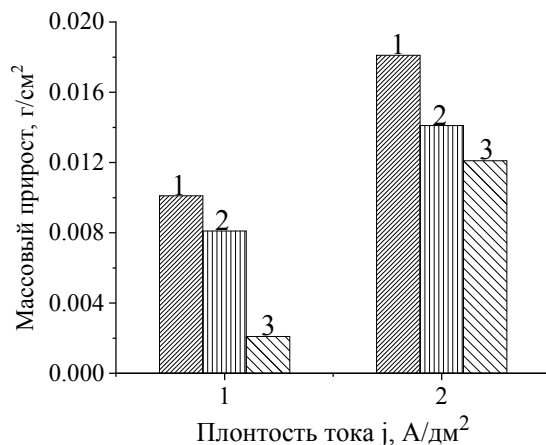
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ Ni/Ag КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ Ag, ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Представлены результаты исследования скорости электроосаждения композиционных покрытий на основе никеля с наночастицами Ag, полученными методом лазерной абляции. Актуальность работы связана с широким использованием в промышленности никелевых гальванических покрытий в качестве защитно-декоративных слоев, и обусловленной в связи с этим необходимостью разработки/усовершенствования технологий нанесения покрытий с требуемыми эксплуатационными свойствами, позволяющие снизить экономические затраты на их производство [1].

Покрытия Ni/Ag получали из промышленного электролита (NiSO₄ – 170 г/л, MgSO₄ – 40 г/л, Na₂SO₄ – 60 г/л, NaCl (7,5 г/л), H₃BO₃ (27,5 г/л)). Концентрация наночастиц серебра в электролите составляла 0,5 г/л, 0,25 г/л и 0,125 г/л. Покрытия осаждались в течение 1 ч, при температуре 22 °С, при плотностях тока 1 и 2 А/дм².

Получение наночастиц серебра проводилось из серебряной мишени (слиток НБРБ 999 пробы) методом лазерной абляции в дистиллированной воде с помощью Nd³⁺:YAG-лазера (LS-2147 Lotis TII). Концентрацию наночастиц серебра в растворе определяли по спектру поглощения раствора наночастиц серебра. Размер наночастиц серебра 100 нм.

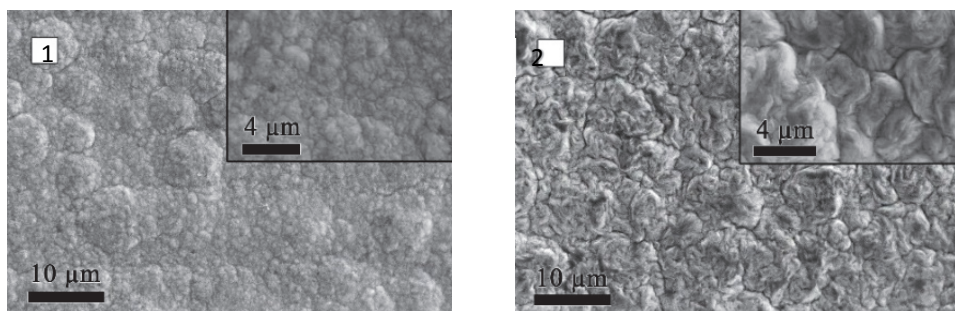
Зависимость массового прироста от плотности тока и концентрации наночастиц представлена на рисунке 1. Видно, что массовый прирост покрытий Ni/Ag зависит от плотности тока осаждения и количества наночастиц в электролите, что коррелирует с законами Фарадея. Стоит отметить, что с уменьшением наночастиц в электролите массовый прирост покрытий также снижается, что свидетельствует о сокращении количества наночастиц в покрытии. Видно, что разница в массовом приросте покрытий с увеличением плотности тока осаждения уменьшается, что указывает на возможную агрегацию и седиментацию наночастиц Ag в электролите при повышенных плотностях катодного тока осаждения, результатом которых является ограниченность доставки наночастиц к поверхности покрываемого изделия.



1 – концентрация наночастиц 0,5 г/л; 2 - 0,25 г/л; 3 - 0,125 г/л

Рисунок 1 – Плотность массового прироста КЭП Ni/Ag, осажденных при плотностях тока 1 и 2 А/дм² из электролитов с различной концентрацией наночастиц Ag в электролите

Результаты исследования морфологии поверхности КЭП Ni/Ag, осажденных из электролита с содержанием наночастиц Ag, равным 0,5 г/л, при различных плотностях тока, согласуются с данными исследования скорости электроосаждения и указывают на формирование более развитой геометрии поверхности покрытий, осаждаемых при плотности тока 2 А/дм², в сравнении с плотностью тока осаждения 1 А/дм².



1 – плотность тока осаждения 1 А/дм²;
2 – плотность тока осаждения 2 А/дм²

Рисунок 2 – Морфология поверхности покрытий Ni/Ag, осажденных из электролита с содержанием наночастиц Ag 0,5 г/л при различных плотностях тока

Литература

1. О.Н. Гаврилин. Химическое никелирование: вчера и сегодня. Журнал Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева. Наука в России. 2004;3: 20-21.

**Касперович А.В., Фарафонов В.Н.,
Шевчик А.В., Боброва В.В., Барашко О. Г.**
(Белорусский государственный технологический университет)

Валько Н.Г.
(ГрГУ им. Янки Купалы)

Ян Крмела
(Университет Александра Дубчека в Тренчине, Словакия)

МОДИФИКАЦИЯ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Радиационная технология изучает, разрабатывает и совершенствует методы, приемы и устройства, в которых используются ионизирующие излучения – электроны и тормозное γ -излучение электронных ускорителей. Радиационная технология подразделяется на радиационно-химическую, радиационно-физическую и радиационно-биологическую. Современная радиационно-химическая технология развивается, главным образом, в следующих направлениях: радиационное модифицирование материалов (преимущественно полимерных); радиационная полимеризация, в том числе радиационное отверждение и радиационная прививочная полимеризация; радиационная деструкция (в основном полимерных материалов); экология.

Ускоренные электроны генерируются с помощью специальных установок, работающих с потреблением электрического тока – ускорителей электронов. Электронные пучки и пучки тормозного γ -излучения, получаемые на электронных ускорителях, широко применяются для радиационного модифицирования материалов, радиационной полимеризации, стерилизации медицинских изделий, обработки пищевых продуктов, в радиационно-физических технологиях, а также в экологии для очистки сточных вод, выбросных газов и обработки твердых отходов. Радиационные технологии в промышленности обладают высокими экономическими показателями: низкие эксплуатационные расходы, экономия сырья и материала, соответствие экологическим нормам, высокая производительность.

Область применения различных источников ионизирующего излучения определяется физическими свойствами излучения, а также составом, агрегатным состоянием, формой и габаритами облучаемых объектов.

При прохождении ионизирующего излучения через вещество происходит ионизация и возбуждение молекул этого вещества. При использовании потоков заряженных частиц ионизация и возбуждение происходит непосредственно в результате столкновений.

При прохождении ионизирующего излучения через вещество в нем возникает большое количество активных частиц разной природы (свободные радикалы, ионы, сольватированные электроны, фотоны и др.), причем их концентрация может намного превышать концентрацию, характерную для термодинамического равновесия. Поэтому радиационно-химические процессы протекают обычно с большими скоростями при очень низких температурах.

Главные технологические преимущества радиационно-химических процессов связаны со стадией инициирования реакций:

– возникновение сверхравновесной концентрации активных частиц происходит при низких температурах; отсутствует значительная зависимость скорости процесса от температуры;

– активные частицы образуются из молекул реагентов, что исключает загрязнение продукта катализаторами и инициаторами;

– скорость образования активных частиц легко регулируется изменением интенсивности источника излучения.

В данной работе проводились исследования влияния воздействия ускоренных электронов на свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука, используемая для производства уплотнительных деталей.

В ходе исследования образцы резин, полученные при разных степенях вулканизации, подвергались модификации ускоренными электронами с различной дозой от 5 до 100 кГр. В связи с этим первоочередной задачей работы являлся выбор оптимальных параметров модификации вулканизатов.

На основании полученных данных установлено, что оптимальной дозой облучения является 40-60 кГр, т.к. в этом диапазоне вулканизаты обладают наилучшими характеристиками. Так плотность поперечного сшивания увеличилась на 14–16% по сравнению с немодифицированным образцом, что свидетельствует о том, что в процессе воздействия излучения происходит образование свободных радикалов и их последующая рекомбинация.

Физико-механические показатели образцов резины, облученной после вулканизации различными дозами, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-механические показатели образцов

Образец	Условная прочность, МПа	Относительное удлинение, %
Исходный	10,1	205
5 кГр	10,2	201
10 кГр	10,3	199
20 кГр	10,6	196

Образец	Условная прочность, МПа	Относительное удлинение, %
30 кГр	10,9	194
40 кГр	11,9	200
45 кГр	12,1	206
50 кГр	12,8	212
60 кГр	12,5	200
100 кГр	11,4	191

Из данных представленных в таблице видно, что условная прочность облученных образцов выше, чем исходного, особенно это заметно у образцов с дозой облучения 40-60 кГр. Относительное удлинение при разрыве остается в пределах погрешности. Из этого можно сделать вывод о возможном дополнительном сшивании макромолекул при воздействии пучка ускоренных электронов.

Литература

1. Kasperovich, A.V., Bobrova, V.V., Shashok, Zh.S., Lastovskii, S.B., Polevoy, P.S. Influence of accelerated electrons on the properties of elastomeric compositions / A.V. Kasperovich, V.V. Bobrova etc. // 13-th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers (IRaP 2018), Moscow, August 26–31. – Moscow: MSU, 2018. – p. 120.

УДК 678.074.01:541.15

Касперович А.В., Фарафонов В.Н.,

Шевчик А.В., Боброва В.В.

(Белорусский государственный технологический университет)

Валько Н.Г.

(ГрГУ им. Янки Купалы)

Ян Крмела

(Университет Александра Дубчека в Тренчине, Словакия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Многообразие условий эксплуатации уплотнительных резинотехнических деталей (РТИ) в подвижных узлах и механизмах автоагрегатов связано с повышенными требованиями к устойчивости резиновых деталей к действию агрессивных сред, износостойкости и теплообразованию.

В данной работе проводились исследования влияния воздействия ускоренных электронов на эксплуатационные характеристики вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука.

При исследовании влияния ионизирующего излучения на основные физико-механические свойства вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука было установлено, что оптимальной дозой облучения является 40-60 кГр, т.к. в этом диапазоне вулканизаты обладают наилучшими характеристиками, таблица 1.

Таблица 1 – Эксплуатационные характеристики образцов

Образец	Сопротивление истиранию, Дж/мм ³	Относительная остаточная деформация сжатия, %	Теплообразование, °С
Исходный	5,12	58,2	90,3
40 кГр	6,65	55,9	86,7
45 кГр	7,17	54,7	85,2
50 кГр	7,68	52,4	83,9
60 кГр	8,21	52,1	82,5

Из данных, представленных в таблице видно, что основные характеристики улучшились от 4 до 10 % у модифицированных образцов.

УДК 541.15

Валько Н.Г., Ван дер Вел Д.Д., Книга В.А.

(ГрГУ им. Янки Купалы, Гродно);

Касперович А.В.

(Белорусский государственный технологический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ЭЛАСТОМЕРОВ

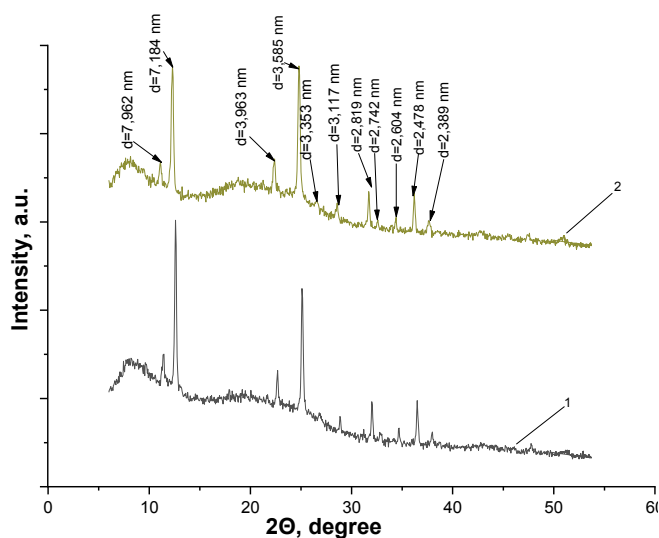
Разработка новых технологических приемов радиационного модифицирования полимерных композиционных материалов, в частности эластомерных композиций общего и специального назначения, с целью формирования радиационно-стойких слоев и изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками является актуальным и активно развивающимся направлением машиностроительной отрасли в Республике Беларусь [1].

В связи с этим целью работы является исследование влияния рентгеновского (0,154 нм) излучения на структуру эластомерных композиций общего и специального назначения. Одним из основных структурных параметров, показывающих, какая часть полимера является кристаллической, то есть входит в состав полимерных кристаллитов является степень кристалличности полимеров.

В работе представлены результаты определения степени кристалличности резины, облучаемой рентгеновским излучением (0,154 нм) в течение 20 мин. Мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения составила 33kR/h.

Для определения степени кристалличности эластомеров были использованы данные рентгеноструктурного анализа, а именно участки дифрактограмм, на которых присутствуют кристаллические и аморфные пики (рисунок 1). Степень кристалличности определялась по отношению площади под кристаллическими пиками к площади кристаллических и рентгеноаморфных пиков.

На рисунке 1 представлены участки дифрактограмм контрольных эластомеров и облучаемых в течение 20 мин рентгеновским излучением (0,154нм). Видно, что положение рефлексов у двух образцов одинаковое, что указывает на то, что действие рентгеновским излучением (0,154 нм) в течение 20 мин на поверхность эластомеров не приводит к изменению их фазового состава. Изменение же интенсивности рефлексов связано с изменением степени кристалличности эластомеров при воздействии на них излучением.



1— контрольные образцы;

2—образцы, облученные рентгеновским излучением (0,154нм)

Рисунок 1 – Участки дифрактограмм эластомеров, облучаемых в течение 20 мин

Результаты расчета степени кристалличности эластомеров показали, что степень кристалличности у облученных эластомеров незначительно увеличивается. Так, степень кристалличности контрольных образцов составляет 23,5 %, а у облучаемых на 3 % выше, что связано с увеличением числа межмолекулярных связей, в соответствии с усилением межмолекулярного взаимодействия, придающих эластомерным материалам большую механическую прочность.

Литература

1. Касперович, А.В. Модификация теплофизических и эксплуатационных свойств эластомерных композиций / А.В. Касперович, В.В. Боброва и др. // Современные инновации в области науки, технологий и интеграции знаний: материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию Рудненского индустриального института.- Рудный: РИИ, 2019. - С. 115-122.

УДК 685.363

**А. В. Полховский, С. А. Прохорчик,
С. В. Шетько, Е. В. Ручкина**

(Белорусский государственный технологический университет)

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ ОБЛЕГЧЕННЫХ СПОРТИВНО-БЕГОВЫХ ПЛАСТИКОВЫХ ЛЫЖ

На основании анализа материалов и конструкций клиньев, применяемых при изготовлении облегченных спортивно-беговых лыж были разработаны и изготовлены несколько перспективных конструкций среднего клина. А именно клин из материалов на основе сотового заполнителя, клин из вспененных материалов, клин полученный методом 3d печати и клин из древесины низкой плотности.

Средний клин из материалов на основе сотового заполнителя. Сотовая структура представляет собой тип ячеистых материалов с регулярными и периодически повторяющимися наборами ячеек различной формы, образованных между тонкими вертикальными стенками. Для изготовления сот могут применяться различные виды материалов (алюминий, нержавеющая сталь, арамид, кевлар, термопластик, картон).

Из всех видов сотовых материалов мы остановились на гофрокартоне, который сочетает в себе такие показатели как низкая стоимость, доступность, высокие физические параметры. Для изготовления клиньев лыж был использован пятислойный гофрокартон. Для упрочнения клиньев были использованы боковые поверхности из четырехмиллиметровой березовой фанеры.

Средний клин из вспененных материалов. В качестве вспененного материала использовался пенополиуретан. Технология изготовления клиньев из пенополиуретана заключается в заливке пены в форму. Для придания клину дополнительной прочности в конструкции клина были использованы боковые поверхности из древесины осины.

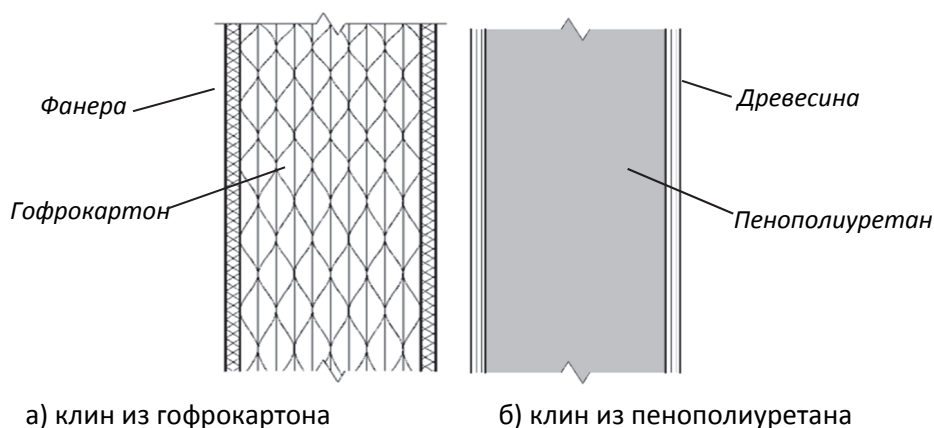


Рисунок 1 – Структуры среднего клина

Средний клин, полученный методом 3d печати. Принцип построения среднего клина заключается в послойном выращивании изделия из предварительно расплавленной пластиковой нити. После завершения процесса построения изделия вспомогательные конструкции удаляются (вручную или растворяются в специальном растворе). Готовое изделие может быть использовано в напечатанном виде или подвергнуто любому способу пост-обработки.

Средний клин из древесины низкой плотности. Технология изготовления клина из древесины низкой плотности аналогична технологии изготовления спортивно-беговых пластиковых лыж с клином из древесины осины, которая применяется в филиале «Телеханы» государственного предприятия «Беларусьторг» (калибровка заготовок; оптимизация заготовок; сращивание заготовок по длине; формирование поперечного сечения; склеивание заготовок по ширине; раскрой заготовок вдоль; создание базовой поверхности; торцовка заготовок; фрезерование по профилю, придание клину окончательной формы).

Далее, изготовленные образцы лыж были подвергнуты испытаниям по определению эксплуатационных показателей качества согласно ГОСТ 30045-93 [1] и разработанной на его основе методике (Лыжа спортивно – беговая. Методики оценки основных эксплуатационных показателей. 01.12.00.000 ПМ1, утверждена 22.07.2019 г.)

Таблица 1 – Результаты испытаний

Материал	Длина лыжи/высота колодки, мм	№ образца	Масса, г	Положение центра тяжести, мм	Стрела прогиба, мм (норма не более 30 мм)
Гофрокартон	1900/21,5	1	687	901	27,8
		2	581	904	30,0
	1950/29,5	1	704	945	29,4
		2	704	945	30,5
		3	817	944	25,9
Пенополиуретан	1900/21,5	1	506	912	31,1
		2	631	911	34,0
	1950/29,5	1	720	944	26,7
		2	596	952	26,6
		3	688	945	25,5
		4	713	955	24,2
3d печать	1900/21,5	1	672	907	35,4
		2	675	910	27,9
Древесина низкой плотности	1900/21,5	1	601	911	601
		2	597	910	597
		3	548	910	548
	1950/29,5	1	777	952	777
		2	680	952	680
		3	762	945	762

Таблица 2 – Результаты испытаний

Материал	Длина лыжи/высота колодки, мм	№ образца	Жесткость средней части, Н/мм	Индекс жесткости по FA (остаточный прогиб 0,2 мм), Н	Нормативная нагрузка	Остаточная длина, мм (норма 350-550 мм)	Остаточный прогиб, мм (норма 0,6-1,7 мм)
Гофрокартон	1900/21,5	1	98,3	310	294	480	0,3
		2	64,8	210	294	-	-
	1950/29,5	1	140,5	270	319	-	-
		2	138,2	310	319	-	-
		3	195,7	420	319	660	0,9
Пенополиуретан	1900/21,5	1	61,2	170	294	-	-
		2	88,1	250	294	-	-
	1950/29,5	1	141,5	320	319	520	0,2

Материал	Длина лыжи/ высота колодки, мм	№ образца	Жесткость средней части, Н/мм	Индекс жесткости по ФА (остаточный прогиб 0,2 мм), Н	Нормативная нагрузка	Остаточная длина, мм (норма 350- 550 мм)	Остаточный прогиб, мм (норма 0,6- 1,7 мм)
Пенополиуретан	1950/29,5	2	144,4	310	319	-	-
		3	176,3	430	319	660	0,9
		4	194,3	420	319	640	0,95
		5	128,8	370	319	560	0,46
3d печать	1900/21,5	1	62,7	210	294	-	-
		2	61,4	190	294	-	-
Древесина низкой плотности	1900/21,5	1	123,2	420	294	495	0,8
		2	89,0	305	294	480	0,3
		3	124,2	415	294	490	0,9
	1950/29,5	1	223,1	470	319	730	1,1
		2	211,3	560	319	610	1,35
		3	267,5	630	319	795	1,7

Были проведены испытания по определению разрушающей нагрузки для образцов из гофракртона 1900/21,5 №1 и 1950/29,5 №3, а также из пенополиуретана 1950/29,5 №1 и древесины низкой плотности 1900/21,5 №3, и значения которых составили 2416 Н, 3075 Н, 1314 Н и 2458 Н соответственно.

Для образца из древесины низкой плотности 1950/29,5 №3 были проведены испытания по определению показателя усталости при циклическом нагружении, показатель усталости составил 6,7% (при норме не более 60%).

На основании проведенных испытаний можно сделать вывод, что наиболее перспективным материалом для производства облегченных лыж является древесина низкой плотности, так как лыжи, изготовленные на его основе помимо достижения необходимых эксплуатационных показателей, не требуют закупки нового оборудования, технологический процесс практически полностью идентичен тому что реализован в филиале «Телеханы» государственного предприятия «Беларусьторг».

Литература

1. Лыжи спортивно-беговые. Методы испытаний: ГОСТ 30045–93. Введ. 01.01.1995. М.: Изд-во стандартов, 1994. 15 с.

Krmela Jan

(Alexander Dubček University of Trenčín Slovak Republic;
University of Pardubice, Czech Republic)

Krmelová Vladimíra, Gavendová Mária, Bakošová Alžbeta

(Alexander Dubček University of Trenčín Slovak Republic)

Kasperovich Andrei

(Belarusian State Technological University, Belarus)

Sadjiep Sylvain

(University of Pardubice, Czech Republic)

METHODS FOR DETERMINING THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS

The paper deals with design of methods for static experiment and dynamic experiment as low-cyclic tensile tests of polymer reinforcements for composites with using temperature chamber. For textile materials, DIN 53835-13 standard is defined [1] and according to mentioned standard the conditions are taken into consideration during the first 5 cycles.

The universal testing device Autograph AG-X plus 5 kN – Shimadzu with video-extensometer with test mode Control of software Trapenizum X was used for experiments [2]. The calibration process is shown on the Fig. 1.

The design of method is on the Fig. 2, loading speeds are set to 250 mm/min for cycles and 50 mm/min for a pre-test by force value 2 N. The test consisted of ten cycles; every cycle is defined as loading to certain percent of elongation with pause 5 sec (measurement with stress relaxation). The loading speed of 150 mm/min (as the second method) was used to compare the results with loading speed of 250 mm/min. Special jaws for textile materials were used. The initial length between the jaws was 250 mm. The measured length (i.e. the distance between points for the video-extensometer) was approximately 150 mm.

The first tests for polyester were done upon selected positive temperatures (25 and 80 °C), see sample on the Fig. 3. Dependences of force on deformation obtained by video-extensometer are on Fig. 4.

The results will be used in computational modeling as inputs for calculations in relation to the material characteristics and parameters. The next research area of authors will be focused on the specific testing of polymers upon cyclic multi-axis (biaxial) temperature loading with special testing equipment called Arcan test (see Fig. 5) with temperature chamber allows the tests from -70 to + 180 °C and from +20 to + 80 °C it is possible change humidity from 30 to 95 %.

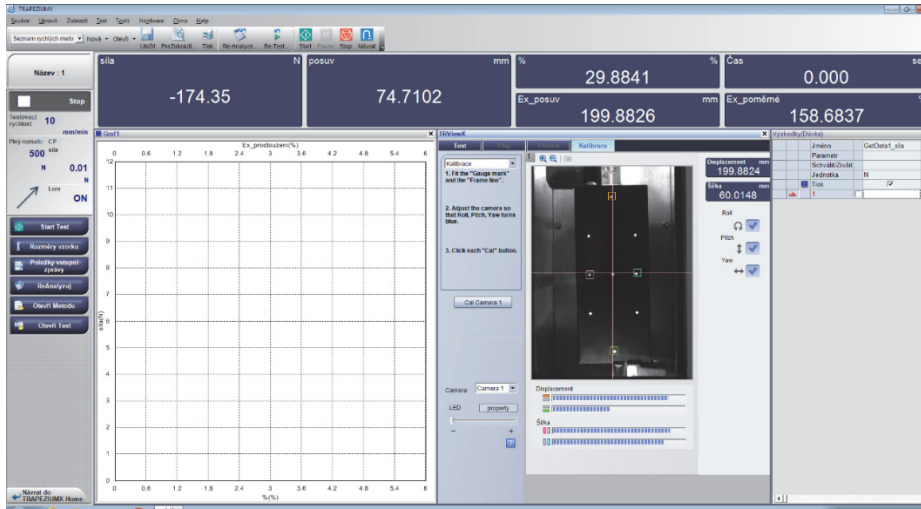


Figure 1 – Calibration process

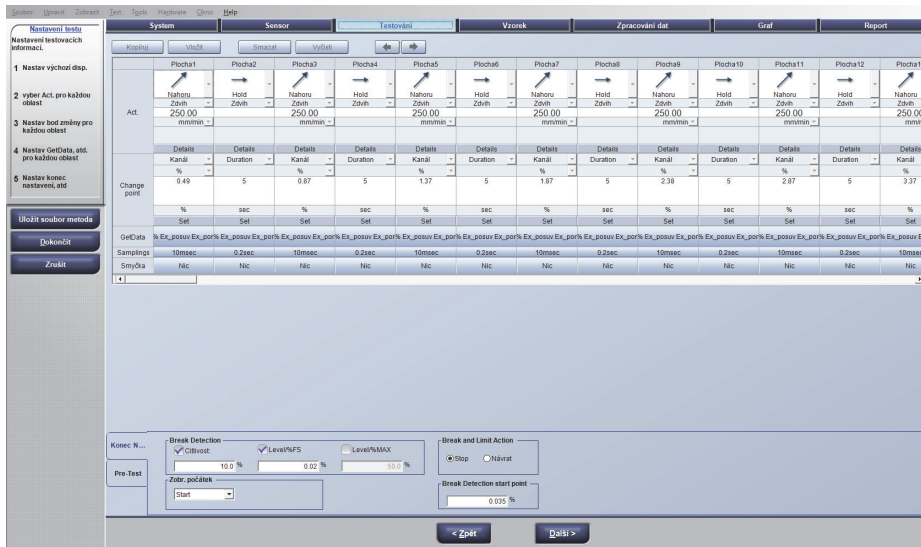


Figure 2 – Method design for cycle loading

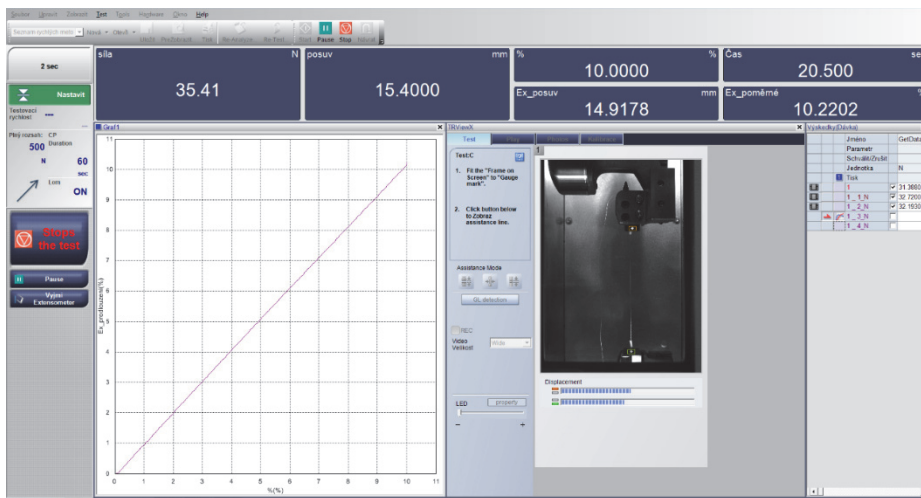


Figure 3 – Testing with temperature chamber

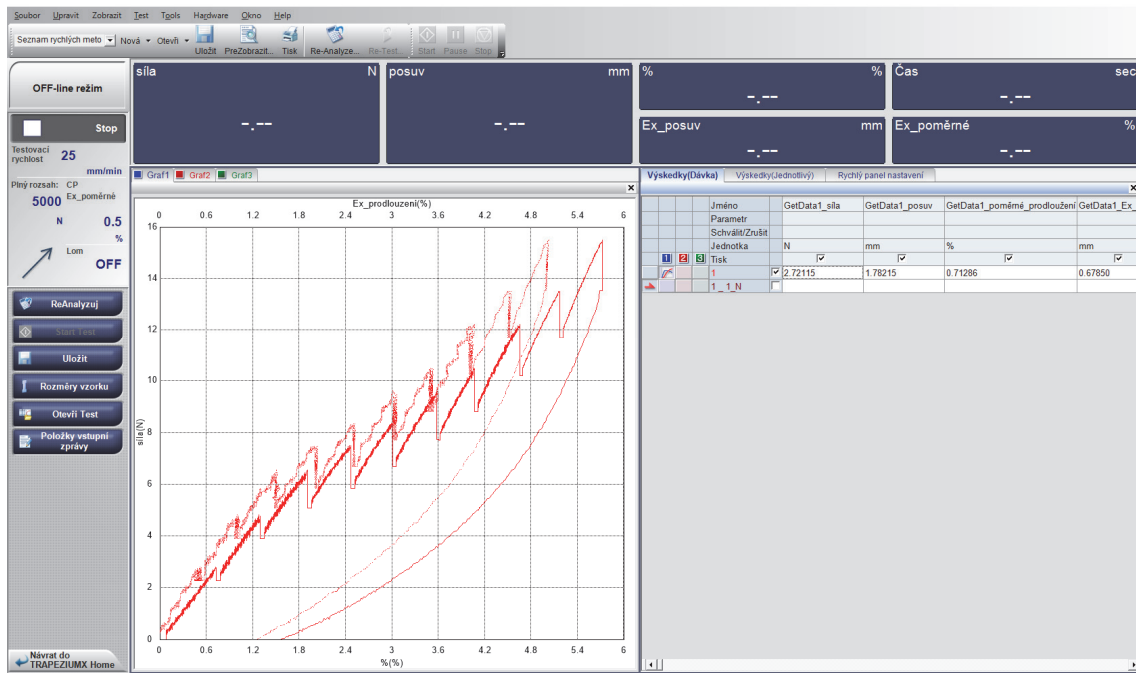


Figure 4 – Dependences of force on deformation (elongation)

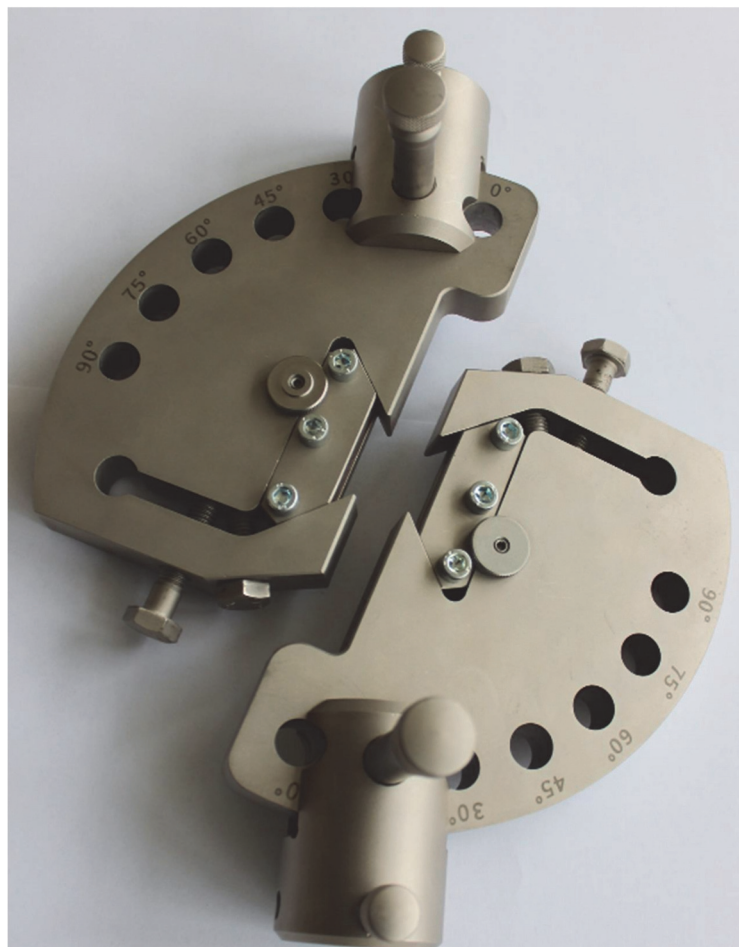


Figure 5 – Arcan test

Acknowledgement: This research work had been supported by the Cultural and Educational Grant Agency of the Slovak Republic (KEGA), project No. **KEGA 002TnUAD-4/2019**.

References

1. DIN 53835-13, Testing of textiles; determination of the elastic behaviour of textile fabrics by a single application of tensile load between constant extension limits. 1983.

2. KRMELA, J. Tire Casings and Their Material Characteristics for Computational Modeling. Scientific monograph. Czestochowa, Poland, 2017. ISBN 978-83-63978-62-4. http://krmela.wz.cz/kniha_obalka_en.png

Секция III
**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ
И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ
И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ**

УДК 662.613.1+662.749.3

**Черкасова Т.Г., Субботин С.П., Черкасова Е.В., Папин А.В.,
Тихомирова А.В., Неведров А.В., Васильева Е.В.**
(Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева)

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОЕКТЫ В ОБЛАСТИ
ХИМИИ УГЛЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ**

Разработка высокотехнологичных материалов и технологий является одним из основных факторов экономического развития и роль его возрастает в условиях санкционных ограничений. В производстве высокотехнологичной продукции используются редкие и редкоземельные металлы (РЗМ). В рамках реализации стратегии развития собственной минерально-сырьевой базы редких и РЗМ возможно расширение ресурсной базы за счет вовлечения в хозяйственный оборот отходов горнодобывающего и перерабатывающего производств, в частности золошлаковых отходов, содержащих редкие и редкоземельные металлы. Одновременно решаются экономические и экологические проблемы.

В рамках НОЦ Кузбасс нами осуществляется реализация проекта «Редкие и редкоземельные элементы из отходов угледобычи и углепереработки». Целью проекта является разработка научных основ и создание технологии получения концентратов оксидов редких и редкоземельных металлов из углеотходов и зол предприятий ТЭК Кемеровской области. Исследования направлены на изучение фундаментальных процессов извлечения ценных компонентов из отходов угледобычи и углепереработки.

Задачи проекта заключаются в изучении сырьевой базы производства редких и редкоземельных элементов, а также оценке их содержания в различных угольных месторождениях Кузбасса и отходах угледобычи и углепереработки: анализе существующих методов обогащения руд и отходов углепереработки; разработке технологии обогащения отходов угледобычи и углепереработки до промышленно

значимых концентраций ценных компонентов; выделении редких и РЗМ из отходов в виде оксидов.

В КузГТУ имеется фундаментальный научный задел под разработку технологии получения концентратов редких и РЗМ из углеотходов и зол предприятий ТЭК Кемеровской области, заложенный исследованиями ученых через реализацию государственного задания [1, 2]. Авторы продолжают дальнейшие исследования, связанные с анализом взаимосвязанных характеристик и элементных составов отходов, а также разработкой технологии концентрирования редких металлов и более полного их извлечения на основе генетических и физико-химических характеристик. На основе полученных концентратов редких и рассеянных элементов в ранних работах коллектива были получены комплексные соединения широкого спектра применения, а также разработаны методики выделения конкретных элементов.

Разработка принципиальной технологической схемы получения концентратов оксидов редких, редкоземельных и рассеянных элементов из углеотходов и зол предприятий ТЭК Кузбасса осуществляется с применением процессов магнитной сепарации, ионной флотации, выщелачивания и комплексообразования. Нарботаны опытные партии концентратов с содержанием концентраций ценных компонентов до промышленно значимых.

В Российской Федерации наблюдается дефицит высококачественного пекового сырья как для производства углеграфитовых материалов, так и для других отраслей, в том числе производства пековых волокон. В настоящее время основным сырьем для получения углеродных волокон являются полиакрилонитрил и каменноугольный пек. Углеродное волокно из каменноугольного пека характеризуется высоким модулем упругости, устойчивостью к окислению и высокой теплопроводностью, однако сам каменноугольный пек и технологии с его применением отличаются большой экологической опасностью ввиду высокого содержания в нем канцерогенных веществ (включая бенз[а]пирен). Кроме того, на сегодняшний день в Российской Федерации не развиты технологии производства пека с показателями качества, требуемыми для производства углеродных волокон, ввиду чего пековые углеродные волокна в стране не производятся. Решением данной проблемы может являться разработка технологии производства высококачественного экстрактивного пека, отличающегося меньшей экологической опасностью.

Нами осуществляется научно-практическая реализация проекта «Разработка технологии переработки угля с получением нового вида сырья для производства углеродных волокон». Целью проекта является

разработка научных основ и создание технологии получения нового вида сырья для производства углеродных волокон методами «мягкого» воздействия на органическое вещество углей в присутствии растворителей.

Исследования направлены на изучение фундаментальных процессов взаимодействия углей Кузнецкого бассейна с органическими растворителями с целью получения знаний о взаимосвязи генезиса углей, состава и свойств углей и растворителей, структуры и свойств получаемых из них пеков. Также изучаются основные параметры качества углей, являющиеся функцией строения их вещества и косвенно показывающие влияние структуры Кузнецких углей на процесс их термического растворения в различных растворителях, дающие возможность образования мезофазного экстрактивного пека. Процесс термического растворения угля осуществляется при температурах 350-450 °С. Эффективным и технически доступным растворителем, близким по химической природе к продуктам термического растворения угля, является антраценовая фракция перегонки каменноугольной смолы.

Выполнены следующие научно-исследовательские работы по тематике проекта:

а) проведены исследования качества некоторых углей Кузнецкого бассейна и их термического растворения в среде антраценовой фракции переработки каменноугольной смолы, получены образцы экстрактивного пека [3, 4];

б) проведено исследование качества антраценовой фракции переработки каменноугольной смолы, используемой в процессе в качестве растворителя;

в) проведено изучение влияния некоторых условий проведения процесса на выход и некоторые показатели качества экстрактивного пека;

г) собрана установка для проведения процесса термического растворения;

д) определен сегмент рынка сбыта продукции.

Проекты прошли экспертную оценку и включены в Комплексную научно-техническую программу инновационного цикла НОЦ Кузбасс – «Чистый уголь» – «Зеленый Кузбасс».

Литература

1. Cherkasova T.G. Study of the Processes of Rare and Rare-Earth Metal Extraction from Ash and Slag Materials / T.G. Cherkasova, A.V. Tikhomirova, A.A. Golovachev, O.B. Dormeshkin // E3S Web of Conferenes: Vth

International Innovative Mining Symposium (Devoted to Russian Federation Year of Environment), 2020. – V. 174. – P. 02031-0235.

2. Черкасова Е.В. Процессы переработки золошлаковых отходов в Кузбассе с целью извлечения ценных материалов / Е. В. Черкасова, А.А. Головачев // Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения-2020): Материалы Междунар. конф-и. Апатиты 21-26 сент. 2020/ Кольский НЦ РАН. С. 307-308.

3. Vetoshkina I.S. Solution of Coking Coal in the Anthracene Fraction of Coal Tar at PAO Koks / I.S. Vetoshkina, V.S. Solodov, T.G. Cherkasova, S.P. Subbotin, E.V. Vasileva, A.V. Nevedrov // Coke and Chemistry, 2019. – V. 62. – No 6. – P. 245-248.

4. Kozlov A.P. Innoate Coal-Tar Products at PAO Koks / A.P. Kozlov, T.G. Cherkasova, S.V. Frolov, S.P. Subbotin, V.S. Solodov // Coke and Chemistry, 2020. – V. 63. – No 7. – P. 344-350.

УДК 541.182.42

Цыганов А.Р.

(Белорусский государственный технологический университет)

Томсон А.Э., Соколова Т.В., Царюк Т.Я., Пехтерева В.С.

(Институт природопользования НАН Беларуси)

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ НЕФТЕМАСЛОПРОДУКТОВ

Для очистки водных объектов от нефтемаслопродуктов (НМП) в настоящее время применяют механические, физико-химические и биологические методы.

Для глубокой очистки воды от НМП, находящихся в тонкоэмульгированном и растворенном состояниях, основным методом является сорбционный.

Большинство используемых в настоящее время сорбционных (нефтепоглощающих) материалов (НПМ) для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов получают на основе синтетических и природных полимеров.

Типичными представителями НПМ, полученных на основе синтетических полимеров и изделий из них, являются сорбенты на основе полипропиленовых волокон, пенографита, пенопластов (пенополиуретаны),

изделий из поливинилхлорида (ПВХ), фенолформальдегидных смол. Одной из основных проблем использования для этих целей синтетических НППМ является утилизация их в нефтенасыщенном состоянии.

Большинства этих недостатков лишены сорбционные материалы, полученные на основе природных полимеров (мхи, торф, сапропели, отходы хлопкового и льняного производства и др.), а также продуктов их переработки. Отработанные природные НППМ материалы легко подвергаются утилизации путем сжигания либо захоронения в почве.

Проведена сравнительная оценка возможности применения органических сорбентов для сбора НМП с водной поверхности и очистки сточных вод, содержащих НМП в эмульгированном и растворенном состояниях.

Исследованы физико-химические свойства и сорбционно-адгезионная активность органических сорбентов, применяемых для ликвидации аварийных разливов нефти на воде.

В качестве объектов исследования выбраны:

- сорбционный материал на основе торфа, получаемый по технологии, разработанной в Институте природопользования НАН Беларуси;
- сорбент «Ливсор-С», полученный в результате термического расщепления специально обработанного графита;
- дисперсный сорбент на основе сфагнового торфа.

Эффективность сорбентов в лабораторных условиях оценивали по насыпной плотности, сорбционной емкости по нефти (нефтеемкости) и водопоглощению.

Результаты определений указанных выше характеристик представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Физико-химические и сорбционные характеристики нефтемаслопоглощающих сорбентов

Сорбент	Насыпная плотность, кг/м ³	Нефтеемкость		Водопоглощение, %
		кг/кг	кг/м ³	
«Ливсор-С»	7,4	58,6	433,6	7500
Гранулированный сорбент на основе торфа	328,0	1,9	623,2	84,9
Дисперсный сорбент на основе сфагнового торфа	84,0	10,1	848,4	325,5

Из табл. 1 следует, что сорбент «Ливсор-С» обладает высокими показателями нефтеемкости в пересчете на единицу массы по сравнению с торфяными сорбентами, но с учетом низкой насыпной плотности значение нефтеемкости в пересчете на единицу объема по сравнению с

дисперсным торфяным сорбентом на основе торфа почти в 2 раза меньше. Кроме этого сорбент «Ливсор-С» имеет высокие значения водопоглощения, превышающие таковые для дисперсного торфяного сорбента более чем в 20 раз. В результате этого сорбент «Ливсор-С» при применении его для ликвидации аварийных разливов нефти на поверхности воды не будет реализовывать способность поглощать нефтяное загрязнение, так как будет происходить конкурентный процесс поглощения воды. Таким образом, учитывая малый насыпной вес и невысокие значения объемного поглощения нефти, доставка к местам применения такого рода легких сорбционных материалов неэффективна. о

Дисперсный сорбент на основе сфагнового торфа и гранулированный сорбент обладают в 34 и 88 раз меньшими значениями водопоглощения по сравнению с «Ливсор-С», что служит преимуществом при применении для сбора нефти с поверхности воды.

Изучено применение органических сорбентов для очистки нефтемаслосодержащих сточных вод.

В качестве объектов исследовались:

- гранулированный торф, упомянутый выше;
- сорбент «Ливсор-С»;
- активированный уголь, полученный на основе сосново-пушицевого торфа со степенью разложения 40–45% по технологии, разработанной в Институте природопользования НАН Беларуси;
- фильтрующая загрузка, включающая гранулированный торф и «Ливсор-С» в равных частях.

Лабораторные исследования сравнительной эффективности применения указанных сорбентов для очистки модельных сточных вод от НМП проводили на опытной установке, состоящей из фильтровальной колонки круглого сечения (диаметр колонки 3 см, высота 60 см, объем загрузки 100 см³ в сухом состоянии) и резервуара исходной эмульсии. В колонку загружали набухший в воде сорбент. Скорость фильтрации составляла 2 м/ч. Модельная вода готовилась на водопроводной воде с добавлением нефтемаслосодержащей смеси, состоящей из дизельного топлива, моторного масла и бензина. Концентрация НМП в модельной воде составляла 50–60 мг/дм³. Устойчивую эмульсию получали путем встряхивания в аппарате РТ-1 в течение 1 мин.

Эффективность очистки рассчитывали по формуле

$$(C_0 - C)/C_0 \cdot 100,$$

где C_0 – концентрация НМП в исходной модельной воде; C – остаточная концентрация в фильтрате.

Экстракцию НМП из водной фазы проводили четыреххлористым углеродом. Концентрацию НМП в экстрактах определяли методом ИК-спектроскопии. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Анализ данных, представленных в табл. 2, показывает, что применение органических сорбентов для очистки сточных вод, содержащих НМП, является достаточно эффективным. Степень очистки модельной воды гранулированным торфом и сорбентом «Ливсор-С» составляет 94–96 %, а остаточное содержание НМП – 3,4–2,5 мг/дм³. Положительный эффект достигается при сочетании гранулированного торфа и сорбента «Ливсор-С» в соотношении 1:1.

Таблица 2 – Эффективность очистки модельной нефтемаслосодержащей сточной воды органическими сорбентами

Сорбент	Концентрация НМП в модельной воде, мг/дм ³		Эффективность очистки, %
	до очистки	после очистки	
Гранулированный торф	57,5	3,4	94,1
«Ливсор-С»	63,4	2,5	96,3
Гранулированный торф:«Ливсор-С» 1:1	61,9	1,7	97,3
Гранулированный торф:«Ливсор-С»: активированный уголь 1:1:1	56,54	1,2	97,9

Степень очистки повышается до 97,3 % при остаточной концентрации НМП в модельной воде 1,7 мг/дм³. Включение в композиционную загрузку активированного угля на основе торфа повысило степень очистки модельной воды до 98 %, остаточная концентрация НМП снизилась до 1,2 мг/дм³, что отвечает требованиям, предъявляемым к технической воде на технические нужды и для мойки автомашин.

Таким образом, применение органических сорбентов для очистки сточных вод от НМП в эмульгированном и растворенном состояниях позволяет достичь остаточной их концентрации в фильтрате 1,7–1,2 мг/дм³, что согласуется с данными, приведенными в литературе. Для снижения концентрации НМП в очищенной сточной воде до значений меньше 1 мг/дм³ необходимо применение методов электрокоагуляции и флотации [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Томсон, А.Э. Сорбционные материалы на основе торфа в процессах очистки нефтесодержащих сточных вод / А. Э.Томсон, Т. В. Соколова, В. С. Пехтерева // Природопользование. – 2001. – Вып. 7. – С. 113–116.

**Томсон А.Э., Наумова Г.В.,
Жмакова Н.А., Макарова Н.Л., Овчинникова Т.Ф.**
(Институт природопользования НАН Беларуси)

Цыганов А.Р.
(Белорусский государственный технологический университет)

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНАЯ ПЕКТИН- И МЕЛАНОИДИНСОДЕРЖАЩАЯ КОРМОВАЯ ДОБАВКА

В Институте природопользования НАН Беларуси разработана новая биологически активная кормовая добавка, получаемая на основе продуктов химической переработки отходов пивоваренного и сахарного производств – ростков солода и свекловичного жома.

Ростки солода содержат широкий набор биологически активных веществ – витаминов, ферментов, протеинов, аминокислот, пектинов, природных фенольных соединений. Кроме того, в процессе сушки проросшего ячменя образуются меланоидины.

Реакция меланоидинообразования – это сложный окислительно-восстановительный процесс взаимодействия аминсоединений, имеющих свободные аминогруппы, с веществами, содержащими свободные карбонильные группы, с образованием высококонденсированных азотсодержащих темноокрашенных веществ. Летучие промежуточные соединения этой реакции, в основном альдегиды, обуславливают аромат пищевых продуктов. Реакция идет как в кислой, так и в щелочной среде. В щелочной среде реакция протекает наиболее интенсивно, в интервале рН 6,5–8,5 реакция катализируется гидроксильными ионами [1].

Свекловичный жом – это высоложенная свекловичная стружка, выход которой при переработке свеклы составляет около 30 % от ее сухого вещества. Около половины углеводного комплекса свекловичного жома представлено пектиновыми веществами. Согласно литературным данным, более половины пектиновых веществ жома сахарной свеклы составляют нерастворимые протопектины, которые переходят в растворимое состояние только в результате химического воздействия [2].

Способ получения кормовой добавки заключается в химической деструкции смеси ростков солода и свекловичного жома в щелочной среде, в результате которой в раствор переходят пектины сахарной свеклы, биологически активные соединения ростков солода и происходят вторичные реакции синтеза биологически активных соединений – меланоидинов. Так как свекловичный жом и ростки солода являются гемицеллюлозо-содержащим сырьем, в процессе их химической деструкции образуется

избыток соединений, содержащих карбонильные группы (углеводы, органические кислоты и др.), поэтому с целью интенсификации процесса меланоидинообразования в реакционную среду вводится азотсодержащий агент, имеющий в своем составе две аминогруппы.

Преобладающими компонентом новой биологически активной кормовой добавки являются пектины, поэтому ее можно отнести к пектинсодержащим. Такие добавки имеют большую перспективу в животноводстве в связи с многообразными биологическими свойствами этих соединений.

Выполнена химическая характеристика кормовой добавки, в составе которой определены такие биологически активные компоненты, как пектины, меланоидины, низкомолекулярные карбоновые кислоты, свободные фенольные соединения, аминокислоты.

Пектины выделяли путем осаждения из подкисленного раствора пятикратным объемом этилового спирта [3]. Выпавший осадок полисахаридов выдерживали в холодильнике 24 ч, а затем отделяли центрифугированием, промывали этиловым спиртом и высушивали до воздушно-сухого состояния.

Образцы пектинов охарактеризованы по содержанию золы, сухих и органических веществ. Пектины, выделенные из кормовой добавки, характеризуются высоким содержанием минеральных веществ – 15,9 % что, по-видимому, связано с их высокой сорбционной способностью по отношению к металлам. Массовая доля пектинов в органическом веществе препарата составляет около 50 %, а выход пектинов из исходного сырья – около 30 %.

Для выделения фракции аминокислот были использованы известные методы ионообменной хроматографии. На аминокислотном анализаторе марки «Agelent 1100» идентифицировано 17 аминокислот (таблица 1).

Содержание аминокислот в препарате составляет 0,06 %, или 1,29 % от общего содержания органических веществ, при этом наиболее высокое содержание аспарагиновой кислоты (16,75 % от суммы аминокислот), глутаминовой (12,58 %), аланина (10,26 %), глицина (9,84 %). В ее составе содержатся биологически активные и незаменимые не синтезируемые в животном организме – валин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, лизин, фенилаланин, триптофан, гистидин и аргинин.

Таблица 1 – Аминокислотный состав кормовой добавки

Аминокислота	Содержание	
	мг/кг в растворе	% от суммы
Цистеин	33,28	5,35
Лизин	10,25	1,64

Аминокислота	Содержание	
	мг/кг в растворе	% от суммы
Гистидин	2,71	0,43
Аргинин	38,10	6,13
Аспарагиновая	100,68	16,75
Серин	41,05	6,51
Глицин	61,73	9,84
Глутаминовая	78,75	12,58
Треонин	7,96	1,28
Аланин	63,72	10,26
Пролин	42,20	6,79
Тирозин	19,41	3,11
Метионин	26,47	4,25
Валин	23,45	3,66
Фенилаланин	26,10	4,19
Лейцины	19,59	3,14
Триптофан	25,50	4,09
Сумма аминокислот	620,95	100,0

Общее содержание карбоновых кислот определяли в пересчете на янтарную в растворе, прошедшем через катиониты, титрованием 0,05 н NaOH. Содержание кислот в препарате составляет 0,69 %, или 14,5 % от ОВ.

Фракцию фенольных соединений получали путем их экстракции диэтиловым эфиром. Для определения суммарного содержания фенольных соединений использовали методику, основанную на их взаимодействии с реактивом Фолина–Дениса (смеси фосфомолибденовой и фосфовольфрамовой кислот) в присутствии углекислого натрия. В результате реакции развивается синее окрашивание, основанное на образовании молибденовой и вольфрамовой сини. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре при 725–730 нм. Количество фенольных соединений определяли по калибровочной кривой, построенной по хлорогеновой кислоте [3]. Содержание фенольных соединений в составе кормовой добавки – 0,07 %, или 1,4 % от органической массы.

Меланоидины выделяли путем осаждения безводным ацетоном [4]. Препараты предварительно диализовали против проточной воды до pH 8,5, а затем обрабатывали ацетоном. Полученную суспензию меланоидинов центрифугировали, осадок промывали этанолом, а затем высушивали при температуре 60°C. Содержание меланоидинов в кормовой добавке составляет 27,5 % от массы органических веществ. Химический состав кормовой добавки приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав кормовой добавки

Компонент препарата	Содержание компонентов, %	
	в препарате	на ОВ
Органические вещества	4,80	100,0
Пектины	2,41	50,19
Низкомолекулярные карбоновые кислоты	0,69	14,50
Аминокислоты	0,06	1,29
Фенольные соединения	0,07	1,40
Меланоидины	1,32	27,5
Минеральные вещества	3,7	–

Таким образом, исследование химического состава новой кормовой добавки показало, что она содержит ценные биологически активные соединения, около половины ее органического вещества представлено кислыми полисахаридами – пектинами. Выявлено также наличие меланоидинов, аминокислот, фенольных соединений, низкомолекулярных карбоновых кислот.

Литература

1. Дамберг, Б.Э. Реакция меланоидинообразования и ее биологическое значение / Б.Э. Дамберг // Извс. АН Латвийской ССР. – 1976. – Т. 1. – С. 97–105.
2. Лысенко, Т. А Биологическая активность комплекса водорастворимых полисахаридов из растительного сырья / Т. А. Лысенко [и др.] // Международный журн. эксперимент. образования. – 2012. – № 12. – С. 103–110.
3. Методы биохимического исследования растений / Под ред. А.И. Ермакова. – Л., 1987. 456 с.
4. Бугаенко, И.Ф. Выделение красящих веществ и определение их молекулярной массы методом гель-фильтрации / И.Ф. Бугаенко // Сахарная промышленность.– 1971.– № 6.– С. 5–8.

УДК 630.79

Залыгина О.С., Латош Е.С.

(Белорусский государственный технологический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ СКОПА

Продукция целлюлозно-бумажной промышленности имеет большой объем производства, что обусловлено ее широким использованием

в хозяйственной деятельности и в быту. По статистическим данным [1] в Республике Беларусь в 2019 году было произведено 368,5 тыс. тонн бумаги и картона. Вместе с тем целлюлозно-бумажная промышленность оказывает негативное воздействие на окружающую среду, в том числе вследствие образования отходов производства, наибольшим объемом образования среди которых характеризуется скоп.

Технологический процесс изготовления картонно-бумажной продукции включает в себя следующие стадии: подготовку макулатурной массы, подачу очищенной макулатурной массы на бумагоделательную машину, формовку, проклейку, сушку, накат и отделку готового бумажного полотна. В процессе формования бумажной массы и промывки технологического оборудования образуются сточные воды с высоким содержанием взвешенных веществ (мелкая фракция макулатурного волокна), при очистке которого образуется большое количество осадка – скопа, состоящего из макулатурного волокна, глины и неорганических примесей.

Согласно классификатору отходов, образующихся в Республике Беларусь, скоп относится к отходам 4 класса опасности [2]. Каждый год в Республике Беларусь образуется более 90 000 т скопа [3]. До настоящего времени скоп практически не используется, вывоз его в отвалы требует значительных затрат. Отвалы занимают большие площади, зачастую пригодные для земледелия, загрязняют прилегающие участки химически агрессивными стоками.

В настоящее время существуют различные варианты использования скопа, такие как:

- использование скопа в производстве бумаги и картона;
- биокомпостирование скопа, в том числе вермикомпостирование и компостирование в смеси с отходами других производств;
- использование скопа в качестве сорбента для сбора нефтепродуктов с водной поверхности и грунта;
- использование скопа в производстве строительных материалов, в том числе в производстве керамического кирпича, керамзита, пенобетона, плит несъемной опалубки.

Анализ литературы показывает, что наибольшее распространение получило применение скопа в производстве строительных материалов, что указывает на перспективность данного варианта переработки скопа, поэтому целью работы является исследование возможности использования скопа в качестве выгорающей добавки в производстве керамического кирпича.

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны составы опытных масс на основе белорусской глины новолукомльского

месторождения. В качестве отощающей добавки использовался гранитный отсев, а в качестве выгорающей добавки – скоп предприятия ОАО «СКБЗ «Альбертин». При проведении эксперимента применяли скоп с влажностью 37 %.

Скоп вводился в шихту в различном виде: высушенный скоп, гранулированный скоп, влажный скоп, высушенный измельченный скоп.

Изготовление образцов осуществлялось методом пластического формования с последующей сушкой в естественных условиях. Влажность формовочной массы корректировалась с учетом вводимых добавок. Отформованные образцы обжигали в электрической печи при температуре 1000 °С с выдержкой в течении 30 минут.

Свойства образцов исследовались по стандартным методикам.

Характеристика образцов, полученных без использования скопа и при введении скопа в шихту приведена в таблице 1.

По полученным данным видно, что у образцов с использованием скопа в качестве выгорающей добавки воздушная усадка находится в пределах 5,5 – 10 %, общая усадка 7,2 – 11,5 %, кажущаяся плотность 1219 – 1880 кг/м³, водопоглощение 17,36 – 26,11 %. Было отмечено, что с увеличением содержания скопа кажущаяся плотность, воздушная и общая усадка снижаются, а водопоглощение увеличивается.

В ходе эксперимента было отмечено, что образцы с содержанием скопа 15 % обладают более худшими формовочными свойствами в сравнении с другими образцами.

Скоп также влияет на колористические характеристики керамического кирпича. С повышением содержания скопа образцы приобретали более светлый цвет с бежево-оранжевым оттенком.

Из таблицы видно, что способ подготовки скопа (высушивание, гранулирование, измельчение) в очень малой степени влияет на свойства полученных образцов. Однако предварительная подготовка скопа к переработке требует дополнительных затрат на обезвоживание, сушку, гранулирование, помол, что значительно повышает стоимость получаемой продукции, а иногда делает ее выпуск экономически невыгодным. Поэтому наиболее целесообразным вариантом переработки скопа с получением керамического кирпича является его использование без предварительной обработки. При этом влажность скопа учитывается при приготовлении формовочной массы вследствие чего уменьшается количество воды для приготовления формовочной массы нормальной консистенции.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика исследуемых образцов

Вид вводимого скопа	Массовое содержание скопа, %	Значение показателя			
		Усадка воздушная, %	Усадка общая, %	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %
Образец без скопа	0	10	12	1879	13,71
Высушенный скоп	5	10	11	1611	17,45
	10	8	10,2	1380	22,88
	15	5,5	8	1219	26,11
Гранулированный скоп	5	10	11,5	1560	17,36
	10	8	9,5	1381	19,96
	15	6	7,2	1334	22,12
Влажный скоп	5	8	9,8	1880	15,25
	10	6,8	9	1631	18,33
	15	5,5	7,2	1451	21,16
Высушенный измельченный скоп	5	8,8	9,8	1518	19,46
	10	8,5	9	1457	21,08
	15	7,8	8	1298	22,91

Полученные образцы соответствуют требованиям ГОСТ 530-2007 Кирпич и камни керамические. Общие технические условия.

Поскольку скоп влияет на цветовые характеристики полученных изделий, то полученные кирпичи можно использовать для декоративных или облицовочных работ.

Литература

1. Промышленность Республики Беларусь. Статистический буклет. – Минск: Национальный статистический комитет Республики Беларусь, 2020. – 51 с.
2. Об утверждении классификатора отходов, образующихся в Республике Беларусь: Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь №3-Т от 09.09.2019 г.– 88 с.
3. Плышевский, С.В. Отходы скопа: состав, свойства и пути утилизации / А.Л. Ковш, Р.Я. Мельникова, А.В. Салита / Экология на предприятии. – № 4 (58). – 2016 г. – С. 35-47.

НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕАКТИВОВ С ИСТЕКШИМ СРОКОМ ХРАНЕНИЯ

В настоящее время химические лаборатории есть на многих предприятиях, учебных учреждениях, проектных институтах и пр. В таких лабораториях используется большой ассортимент химических реактивов. Качество, которых во многом определяет точность проводимых анализов. Знание классификации, условий хранения и использования, свойств, используемых реактивов, является основой качественного, метрологически обеспеченного получения результатов исследований (определений), а также обеспечивает безопасность персонала, работающего с ними.

В Республике Беларусь в соответствии с действующим Классификатором отходов [1] 40 наименований отходов относятся к лабораторным. Скопление химических отходов на производственных объектах и других территориях создает повышенную опасность для предприятия и его бюджета. Обращение с химическими реактивами с истекшим сроком годности является мероприятием, требующим ответственного и профессионального подхода с соблюдением требований действующих нормативов.

Объектом исследования в данной работе является ацетат никеля, который как реактивом с истекшим сроком хранения в количестве более 200 кг накоплен на складе химических реактивов БГТУ. В соответствии с [1] этот отход относится к разделу «Прочие отходы химических производств и синтеза», к группе «Лабораторные отходы и остатки химических препаратов», имеет код 5930400 «Реактивы с истекшим сроком хранения».

Процедура обращения с такими отходами четко не определена. Однако, прежде чем использовать деструктивные методы к данным отходам необходимо выполнить проверку пригодности реактивов к применению. Так как гарантийный срок хранения этих реактивов истек, то их качество может оказать влияние на точность результатов измерений, получаемых лабораторией. К проверке пригодности реактива к применению целесообразно приступить не ранее, чем за три месяца до истечения срока хранения реактива. Реактивы, которые накоплены на складе университета, имеют просроченный срок более двух лет, что исключает возможность выполнения данного подхода.

Все способы обращения с реактивами с истекшим сроком хранения можно разделить на несколько групп:

– Термическая обработка: сжигание или пиролиз. На практике чаще всего применяют мусоросжигательные печи. В качестве альтернативы используют автоклавирование, паровую обработку и микроволновые печи, что позволяет минимизировать вред окружающей среде из-за выделения опасных веществ.

– Обезвреживание лабораторных отходов в месте образования. Например, реактивы нейтрализуют до образования нетоксичных веществ путем проведения химических реакций.

– Захоронение на полигонах.

– Переработка отходов.

Переработка таких отходов это сложная задача, решение которой требует соблюдения всех установленных правил при работе с химическими веществами и поэтому чаще всего проводится на специальных полигонах.

Однако, возможно и другое направление обращения с реактивами с истекшим сроком годности – это их переработка с получением целевых продуктов. Данное направление рассматривается на примере ацетата никеля.

В данной работе реактив с истекшим сроком годности ацетат никеля рассматривается как сырьевой ресурс для получения:

– высокодисперсного порошкового никеля термическим методом [2], который находит широкое применение в порошковой металлургии, в качестве катализаторов в химической промышленности, в производстве изделий из полимерных материалов и в лакокрасочной промышленности, при изготовлении пиррофоров и т.д.;

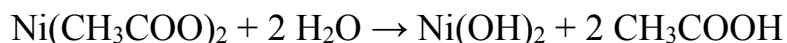
– гидроксида никеля, применяемого для производства положительных аккумуляторных масс Ni-Cd (никель-кадмиевых) и Ni-Fe (никель-железных) аккумуляторов;

– оксида никеля, применяемого при получении солей никеля (II), никельсодержащих катализаторов и ферритов, как зелёного пигмента для стекла, глазурей и керамики.

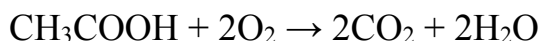
В данной работе исследовали возможность получения цинксодержащего пигмента из лабораторного отхода ацетата никеля методом гидролиза. Процесс гидролиза проводили при температуре 100 °С при разном соотношении соль:вода. Полученное вещество сушили при температуре 105 °С до постоянной массы и прокаливали при температуре 500 °С в течение 1 часа.

Химизм процесса:

гидролиз соли:

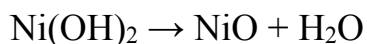


при нагревании частично протекает реакция окисления уксусной кислоты:



большая часть уксусной кислоты испаряется.

При прокаливании, полученного материала, протекает следующая реакция:



Далее определяли характеристики полученных материалов, такие как маслосемкость, укрывистость, цвет. Свойства получаемого продукта являлись основными параметрами для определения области применения полученного продукта. В данном случае определяли показатели, характеризующие пигменты.

Цвет полученных материалов – темно-зеленый. Маслосемкость составляла 34,7-77,1 г/100 г продукта. Укрывистость – 41,8-133,6 г/м². По характеристикам маслосемкости и укрывистости все полученные материалы можно отнести к пигментам.

По полученным экспериментальным данным был составлен материальный баланс процесса, на основании которого определено, что из 200 кг отходов можно получить 66 кг пигмента.

Таким образом, правильно организованная система сбора реактивов с истекшим сроком годности может позволить рассматривать данный отход в качестве сырьевого ресурса для получения востребованных продуктов.

Главной особенностью современных методик остается сохранение окружающей среды и выявление эффективных направлений обезвреживания с последующим получением новых, пригодных для производства веществ.

Литература

1. ОКРБ 021-2019 «Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь» (ОКО РБ). Утв. Постановлением Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды от 9 сентября 2019 г. № 3-Т.

2. Каменщиков, О.Ю. и др. Синтез дисперсного никеля термическим разложением формиата, ацетата и оксалата никеля (II) / Каменщиков, О.Ю., Кетов, А.А., Корзанов, В.С., Красновских, М.П. // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 278–285.

**Медяк Г.В., Шункевич А.А., Поликарпов А.П.,
Пансевич В.В., Акулич З.И.**
(ИФОХ НАН Беларуси)

ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛОКНИСТЫХ АНИОНИТОВ ФИБАН

Диоксид серы является одним из наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих атмосферу. Конденсируясь в сернистую и серную кислоты, он участвует в образовании кислотных дождей, туманов и аэрозолей, оказывая разрушительное действие на флору и фауну Земли. Основными источниками диоксида серы в атмосферном воздухе служат дымовые газы тепловых электростанций, а также химических, нефтехимических и металлургических производств. Наиболее эффективными методами очистки больших объемов воздуха от сравнительно небольшого количества газообразных примесей кислого характера являются хемосорбционные методы с использованием волокнистых анионообменных материалов [1]. Материалы ФИБАН АК-22, ПАНИОН, МИОН сегодня работают в промышленных фильтрах санитарной очистки воздуха, а нетканый материал ФИБАН А-5 используется в системах вентиляции для глубокой очистки воздуха «чистых комнат» [2]. Разработаны новые волокнистые аниониты ФИБАН с повышенной сорбционной емкостью и работоспособностью в условиях низкой относительной влажности воздуха [3].

Цель настоящей работы заключалась в сравнительном анализе новых и уже используемых по другим назначениям волокнистых материалов ФИБАН для очистки воздуха от диоксида серы. Одновременно на этих ионитах проведен анализ сорбции паров воды, как одного из основных факторов их эффективной работы в газовой среде. В качестве объектов исследования использованы образцы анионитов ФИБАН с третичными аминогруппами: ФИБАН А-5, А-5N, А-5W, А-11, А-11N, А-11ЭГ где ЭГ означает, что процесс аминирования проводили из раствора этиленгликоля, а N служит указанием на то, что ионит синтезирован по усовершенствованной методике с использованием катализатора (табл. 1).

Влагоемкость ионитов определяли изопиестическим методом. Исследование процесса сорбции осуществляли в динамических условиях при скорости газо-воздушного потока $v = 0,065$ м/сек, характерной для систем газоочистки, начальной концентрации диоксида серы

C_0 31-32 мг/м³, в 3 раза превышающей величину ПДК, и температуре 18-20⁰С [4]. Сорбенты испытывали в виде штапеля и нетканых материалов, предварительно переведенных в бикарбонатно-основную форму. Высота сорбционного слоя составляла 6-7 мм.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики анионитов ФИБАН

Тип анионита	ОЕ, мг-экв/г		W, г H ₂ O/г ионита
	по аминорг.	по COOH	
А-5 штапель	4,06	0,20	1,16
А-5N штапель	4,28	0,28	1,22
А-5W нетканый	3,7-3,9	0,5-0,6	1,35-1,40
А-11 штапель	5,11	0	0,87
А-11N штапель	5,54	0,04	1,65
А-11ЭГ штапель	5,97	0	1,78

ОЕ – обменная емкость, W – набухание.

Анализ сорбции паров воды (табл. 2) анионитами ФИБАН показал высокие значения как абсолютной величины поглощения паров воды Q, так и эквивалентного коэффициента влагоемкости K^э для ионита ФИБАН А-5W во всем исследованном интервале относительных влажностей воздуха. Этот ионит был разработан специально для сорбции ионогенных органических веществ из природной воды и отличался пониженным содержанием сшивающего агента. Так что при одинаковом строении функциональных групп количество свободной воды в составе ФИБАН А-5W выше, чем у его аналогов.

Таблица 2 – Поглощение паров воды анионитами ФИБАН

Тип анионита ФИБАН	φ=20%		φ=43%		φ=64%	
	Q,%	K ^э , моль/экв	Q,%	K ^э , моль/экв	Q,%	K ^э , моль/экв
А-5	8,86	1,16	14,2	1,85	21,9	2,86
А-5N	10,2	1,25	14,6	1,78	22,7	2,76
А-5W	22,2	2,84	26,8*	3,42*	36,5	4,67
А-11	13,1	1,42	19,0	2,06	30,7	3,33
А-11N	17,6	1,75	22,2	2,21	38,4	3,83
А-11ЭГ	14,6	1,36	22,0	2,05	35,3	3,29

φ – относительная влажность газо-воздушного потока,

Q, – поглощение паров воды, %, * – поглощение воды при φ = 35%.

Совершенствование методики синтеза анионитов ФИБАН А-5 и А-11 с использованием гидросиламина в качестве катализатора позволило

сократить время синтеза и уменьшить энергозатраты, но не оказало существенного влияния на их влагопоглощение (табл. 2). Проведение аминирования в среде этиленгликоля (ФИБАН А-11ЭГ) также не привело к заметным изменениям поглощения паров воды (табл. 2). Ориентируясь на данные сорбции паров воды, можно предположить, что изменение условий синтеза не скажутся на сорбционной активности ионитов ФИБАН А-5 и А-11 по отношению к диоксиду серы. В то же время следует ожидать высокой эффективности сорбции SO_2 нетканым материалом ФИБАН А-5W.

В результате исследования процесса сорбции волокнистыми материалами ФИБАН показано (рис. 1), что анионит ФИБАН А-5W действительно проявил себя эффективным сорбентом диоксида серы, обладая более высоким временем защитного действия по сравнению с анионитами ФИБАН А-5 и А-5N. При этом около 90% его обменной емкости задействовано в процессе сорбции, тогда как для анионитов ФИБАН А-5 и А-5N – 50 и 60%.

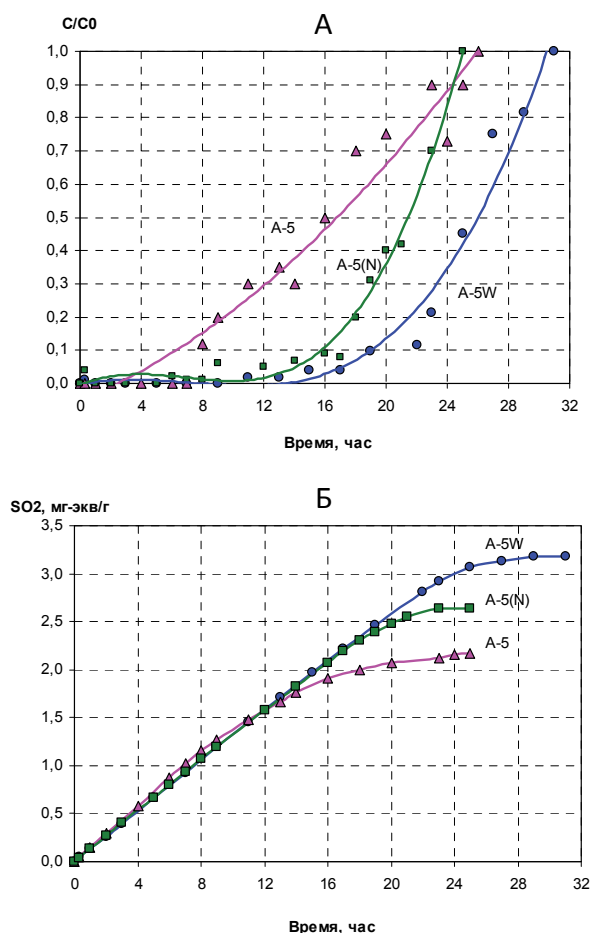


Рисунок 1 – Кривые проскока (А) и сорбции (Б) диоксида серы на волокнистых анионитах ФИБАН при $\varphi=45\%$

Каталитический способ получения анионитов ФИБАН А-5N и А-11N улучшил их сорбционные характеристики (время удерживания и сорбционную емкость), несмотря на отсутствие значимых различий в поглощении паров воды (рис.2). В то же время анионит ФИБАН А-11ЭГ, полученный с применением этиленгликоля, реализовал для сорбции SO₂ всего 12% обменной емкости и обладал в 5 раз меньшим временем защитного действия по сравнению с ФИБАН А-11, хотя его влагопоглощение находилось на таком же уровне. Такие аномальные свойства анионитов могут быть следствием структурных особенностей материалов, связанных с участием гидроксилamina в обеспечении доступности, а этиленгликоля – в экранировании функциональных групп.

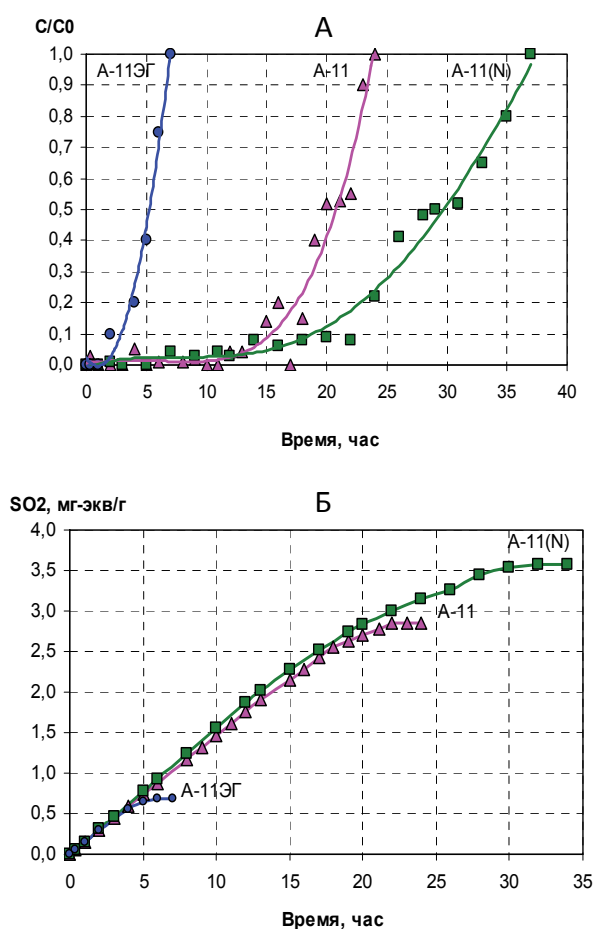


Рисунок 2 – Кривые проскака (А) и сорбции (Б) диоксида серы на волокнистых анионитах ФИБАН при φ=35%

В результате проведенных исследований показано, что волокнистые иониты ФИБАН А-5 и А-11, полученные с участием гидроксилamina, превосходят свои аналоги по сорбционным свойствам в отношении диоксида серы. Перспективным сорбентом диоксида серы

из воздуха является также анионит ФИБАН А-5W, который работает при низкой влажности газо-воздушного потока, а по глубине очистки и сорбционной емкости сопоставим со специально разработанным для этой цели анионитом ФИБАН А-11N, одновременно являясь более дешевым и простым в получении.

Литература

1. Вулих А.И., Аловяйников А.А., Никандров Г.А. Ионный обмен; под ред. М.М. Сенявина – М, 1981, – С. 214-229.
2. Волокнистые иониты – получение, модификация и применение // А.П. Поликарпов, А.А. Шункевич, В.И. Грачек, Г.В. Медяк // ЖРХО им. Д.И. Менделеева. – 2015. – Т. 59, №3. – С. 102-111.
3. С.Д. Филиппович, З.И. Акулич, А.А. Шункевич, В.И. Грачек // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. – 2014. – №21. – С. 81-85.
4. Волокнистые иониты ФИБАН для очистки воздуха от диоксида серы / А.А. Шункевич, Г.В. Медяк, А.П. Поликарпов, В.В. Паневич, З.И. Акулич // Сборник докладов XII Международной конференции «ПЫЛЕГАЗООЧИСТКА-2019», Москва, 24-25 сентября 2019 г. – С. 62-66.

УДК 504.06

Ушакова Е. С., Черепова А. Е.
(Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева)

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОЗДАНИЕ МАГНЕТИТОВОГО ЯДРА ДЛЯ МАГНИТНЫХ НЕФТЕСОСОРБЕНТОВ

По предоставленным данным нефтяных компаний за период 2018 года произошло 8 126 аварийных разливов нефти. **Аварийный разлив нефти [АРН]** – чрезвычайная ситуация антропогенного характера, в результате которой произошло попадание нефти в окружающую среду.

Рекордные цифры по количеству разливов нефти показывают известные компании «РОСНЕФТЬ» и «ЛУКОЙЛ», 4 253 и 1 508 случаев соответственно [1].

Особенно опасно попадание нефти или ее составляющих в водную среду. Как только произошло соприкосновение нефти с водой, она расплзается по ней маслянистой пленкой, достаточно быстро распространяясь на дальние расстояния под действием многих факторов (скорость течения, ветра и т.д.). Пленка вызывает недостаток кислорода в толще воды, вследствие чего неблагоприятно влияет на флору и фауну.

Сорбционная очистка – один из самых экологически безопасных способов [ЛАРН]. В мире на сегодняшний день известно множество видов сорбентов: неорганические, органические, синтетические и др. Однако магнитные сорбенты имеют отличную структуру от других [2]. Эта структура основывается на прочном магнетитовом ядре с дальнейшим окатыванием на него сорбирующей смеси (рис. 1). Преимущество данной структуры – повторное использования магнитного центра с целью экономии дорогостоящего компонента магнетита.

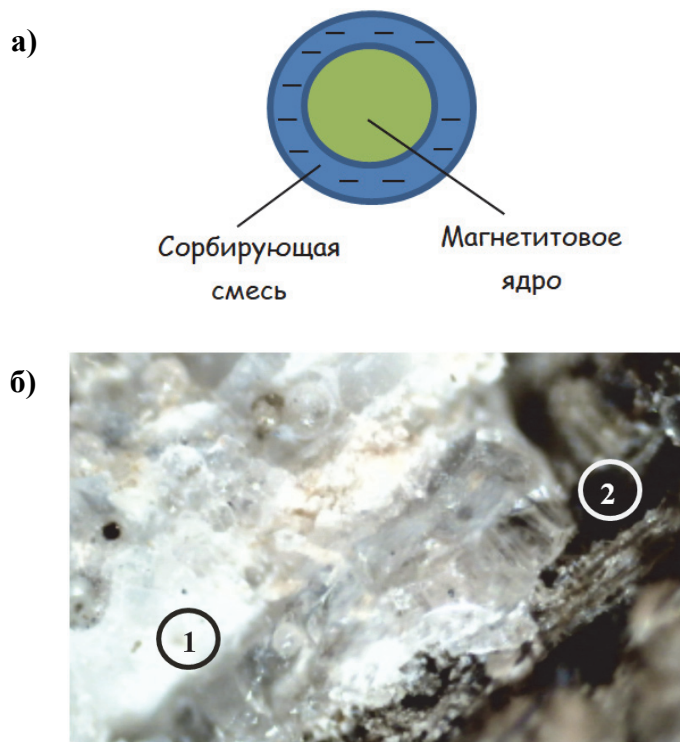


Рисунок 1 – Сорбент с центром гранулообразования
 а) Структура сорбента ядро-оболочка; б) Микрография раздела фаз

Цель работы: Получение магнетитового ядра особой прочностью, которое при утилизации отработанных сорбентов методом сжигания не будет разрушаться и обеспечит возможность повторного его использования.

Получение магнетитового ядра состоит из нескольких стадий (рис. 2.):
 1. приготовление однородной смеси (магнетит + связующее + добавки);
 2. гранулирование в растворе полимеризатора и выдерживание определенного промежутка времени до получения необходимой прочности ядер; 3. сушка (протекает в инфракрасном сушильном шкафу при температуре 100°С в течение часа); 4. термообработка (осуществляется в муфельной печи, где ядра подвергаются высокотемпературной обработке от 20°С до 1000°С) [3].

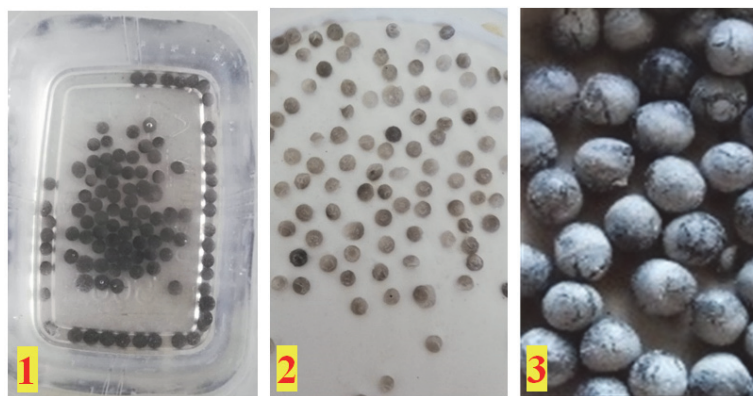


Рисунок 2 – Последовательный цикл обработки магнетитовых ядер:
1. В растворе полимеризатора (до сушки); 2. После сушки при температуре 100° (сушка); 3. После высокотемпературной обработки

Физические свойства магнетитовых ядер:

Масса магнетитовых ядер, г 0,016 – 0,018

Плотность, кг/м³ 924–982

Насыпная плотность, кг/м³ 1,421–1502

Эксперименты по гранулированию смеси (магнетит + связующее + добавки) показали, что прочность получаемых гранул непосредственно зависит от времени выдерживания гранул в растворе полимеризатора. После определенной выдержки в растворе гранулы приобретают достаточную прочность и их извлекают из раствора. Одна часть гранул была извлечена из раствора сразу после грануляции. Данные гранулы были слишком хрупкими и теряли свою форму, вследствие чего их использование становилось невозможным. Различные партии гранул были выдержаны в отвердителе, от 10 минут до 2 часов. На основании этого сделан вывод, прочность гранулируемых ядер зависит от длительности нахождения их в растворе. Дальнейшие исследования данных гранул показали, что после сушки они способны выдерживать массу не менее 1 кг.

Влажность ядра также влияет на прочность, так как недостаточно высушенные гранулы разрушаются при дальнейшей термической обработке, поэтому необходимо определить оптимальное время полноценной сушки гранул с целью удаления излишней влаги. Осуществить сушку возможно двумя способами: при комнатных условиях ($\pm 25^{\circ}\text{C}$) или в сушильном шкафу (100°C).

Отличие заключается в продолжительности, при температуре $\pm 25^{\circ}\text{C}$ процесс занимает от одних до двух суток, при температуре 100°C для полного высушивания требуется 60 минут.

Немаловажную роль при получении магнетитового ядра играет режим термообработки. Температурный режим термообработки должен

способствовать формированию формы, которая не будет изменяться при дальнейшем нагревании. Для определения оптимальной температуры были проведены опыты. Часть гранул подвергали нагреванию в муфельной печи, но при достижении температуры 100–300 °С гранулы теряли свою сферическую форму и превращались в бесформенную массу. Другую часть гранул помещали в холодную муфельную печь с температурой 20 °С с дальнейшим постепенным нагреванием вплоть до 900 °С. В результате гранулы сохраняли свои первоначальную физическую форму и при этом приобретали заданную прочность. Более подробный анализ поведения гранул при различной температуре приведен в таблице.

Таблица – Анализ поведения гранул

1. Выдерживание в растворе полимеризатора	Время, мин.		Вывод
	10	140	
2. Сушка	Комнатная температура	Сушильный шкаф	Исследуется
	20°С	100°С	
3. Термообработка	Гранулы без сушки		Теряют форму, растекаются
	Высушенные гранулы помещаются в холодную печь		Прочные гранулы сферической формы
	Гранулы изолированы друг от друга, находясь в муфельной печи		Не слипаются, не растекаются, сохраняют форму

Так в ходе эксперимента, выявлено непосредственное влияние температуры муфельной печи на момент отправления гранул для термообработки. Резкое воздействие высокой температуры негативно влияет на гранулы. Альтернативой можно считать отправление гранул в холодную муфельную печь с дальнейшим постепенным нагреванием.

Таким образом, при получении магнетитового ядра особой прочности необходимо учитывать такие параметры, как время выдерживания ядер в растворе полимеризатора, время сушки, температурный режим термообработки.

Литература:

1. Как решить проблему разливов в России? [Электронный ресурс] // URL: <https://greenpeace.ru/expert-opinions/2019/04/19/kak-reshit-problemu-razlivov-nefti-v-rossii/> (Дата обращения 29.08.2020)

2. Пат. 2 423 177 РФ, В01J 21/06(2006.01), В01J 23/10(2006.01), В01J 35/00(2006.01), В01J 37/00(2006.01), В01D 53/94(2006.01) Структура ядро-оболочка, способ ее получения и катализатор очистки выхлопных газов, содержащий структуру ядро-оболочка / Миура Ма-сахиде (Россия)

3. Левченко А. А. Разработка магнетитового ядра для получения магнитных сорбентов // Сборник материалов X Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Россия молодая». – Кемерово, 2018. – 3 с.

УДК 502.173/174:621.357(043.3)

Залыгина О.С., Чепрасова В.И., Беляева О.Д.
(Белорусский государственный технологический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХРОМИРОВАНИЯ

В настоящее время электрохимическое хромирование получило широкое распространение в различных отраслях промышленности. Хромирование применяется в декоративных целях, для снижения трения, повышения износостойкости изделий и их коррозионной стойкости.

Электроосаждение хрома производится из электролита, содержащего в качестве основного компонента не соль, как в большинстве гальванических процессов, а хромовый ангидрид [1]. Водный раствор хромового ангидрида представляет собой смесь хромовой, дихромовой и, возможно, других поликислот, которые диссоциируют с образованием ионов CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, содержащих хром в шестивалентном состоянии. В дальнейшем концентрация этих ионов в работе обозначается как концентрация ионов шестивалентного хрома Cr^{6+} . Периодически электролиты хромирования, как и другие электролиты (цинкования, никелирования, меднения и т.д.), требуют замены вследствие их загрязнения. Замена электролитов осуществляется на различных предприятиях с различной периодичностью – от нескольких раз в год до 1 раза в 5 лет. Объемы отработанных растворов электролитов невелики (0,5-1,5 м³), однако они характеризуются высоким содержанием ионов тяжелых металлов (до 250 г/л). Их сброс с промывными разбавленными сточными водами приводит к периодическому повышению концентрации ионов тяжелых металлов в них, что затрудняет работу очистных сооружений.

Вместе с тем, высокая концентрация ионов хрома, обладающих хромофорными свойствами, в отработанном электролите хромирования свидетельствует о возможности его использования для получения хромосодержащих пигментов.

Цвет соединения зависит не только от самого хромофорного элемента, но и от того, в каком валентном состоянии он находится. В состав крон, цвет которых меняется от лимонно-желтого до красного, хром входит в виде хромат-иона CrO_4^{2-} . На цвет хроматов оказывает влияние кристаллическая структура и катион, входящий в их состав. Это дает возможность получать крона с разнообразными оттенками, однако многие из них являются токсичными, что ограничивает их производство и потребление. Все соединения трехвалентного хрома окрашены в зеленый или черный цвет [2,3] (таблица 1).

Таблица 1 – Цветовые характеристики некоторых соединений хрома

Название	Формула	Цвет
Хром (III) оксид	Cr_2O_3	Оливково-зеленый
Гидроксид хрома	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=1,5-3$	Изумрудно-зеленый
Хром (III) фосфат	$\text{CrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ где $n=2,3,4$ и 6	Зеленый, черный

Исходя из составов существующих хромосодержащих пигментов, в качестве осаждающего раствора был выбран отработанный раствор обезжиривания, который также образуется в процессе нанесения гальванических покрытий. В состав этого раствора входят гидроксид-, фосфат- и карбонат-ионы, которые непосредственно участвуют в осаждении хрома.

В работе исследовались отработанные растворы электролитов хромирования ряда белорусских предприятий. Состав и концентрация компонентов, входящих в растворы электролитов хромирования, стандартизированы и согласно заводским данным одинаковы для всех предприятий: CrO_3 125-250 г/л, H_2SO_4 1,5-4,5 г/л. Концентрация ионов шестивалентного хрома в отработанных электролитах хромирования определялась фотоколориметрическим методом (таблица 2).

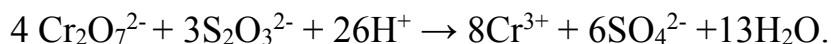
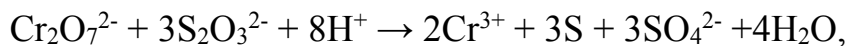
Для получения пигментов из отработанных электролитов хромирования сначала проводилось восстановление в них ионов шестивалентного хрома до трехвалентного, а затем осаждение ионов Cr^{3+} отработанным раствором обезжиривания.

Наиболее распространенными восстановителями шестивалентного хрома являются сульфит натрия (Na_2SO_3), тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), сульфат двухвалентного железа (FeSO_4) [4].

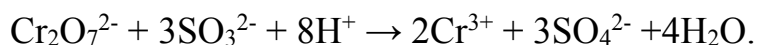
Восстановление ионов шестивалентного хрома сульфатом железа протекает с достаточно высокой скоростью в широком диапазоне

значений pH. Однако при последующем добавлении раствора обезжиривания происходит осаждение не только ионов Cr^{3+} , но и образовавшихся ионов Fe^{3+} , причем осаждение последних становится преобладающим процессом.

При восстановлении Cr^{6+} до Cr^{3+} тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ могут протекать следующие реакции:



В этом случае после осаждения ионов Cr^{3+} образующиеся осадки могут содержать серу, удаление которой представляет собой достаточно трудоемкий процесс. Поэтому в качестве восстановителя целесообразно использовать сульфит натрия Na_2SO_3 . Восстановление протекает по уравнению:

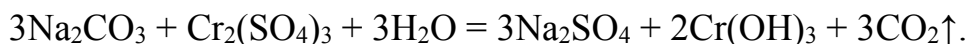


Процесс восстановления зависит от различных условий, прежде всего от pH реакционной смеси. Поэтому исследования проводились при разных значениях pH. В качестве восстановителя использовался 10%-ный раствор Na_2SO_3 с 10%-ным избытком по сравнению со стехиометрическим. После восстановления Cr^{6+} к раствору добавлялся отработанный раствор обезжиривания с различными объемными соотношениями отработанного раствора электролита и осаждающего раствора, полученный осадок подвергался пятикратной декантации с последующей промывкой на фильтре и сушкой при 100°C . Определялся выход осадка, а также остаточная концентрация ионов шестивалентного хрома в фильтрате. Было установлено, что наибольший выход осадка наблюдается при двукратном избытке отработанного раствора обезжиривания и значении pH 1,5. Результаты осаждения соединений хрома из отработанных электролитов хромирования различных белорусских предприятий в данных условиях представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты осаждения соединений хрома из отработанных электролитов хромирования

Номер предприятия	Концентрация Cr^{6+} в отработанном электролите, г/л	Концентрация Cr^{6+} в фильтрате, г/л	Выход осадка, г из 1 л отработанного электролита
№1	127,1	10,1	262,5
№2	186	13,8	342
№3	244	10	425
№4	114,4	11,2	240

Все полученные осадки характеризуются темно-зеленым цветом, в некоторых случаях с серым оттенком. Зеленый цвет может быть обусловлен как образованием гидроксидов, так и фосфатов хрома. Поскольку осаждающий отработанный раствор обезжиривания содержит гидроксид-, фосфат- и карбонат-ионы, то возможно образование гидроксидов и фосфатов хрома. Осаждение карбоната хрома(III) невозможно из-за протекания реакции совместного гидролиза:



Сравнение растворимости гидроксида и фосфата хрома свидетельствует о большей вероятности образования последнего. Также возможно образование малорастворимых соединений железа, т.к. катионы железа всегда присутствуют в отработанных растворах электролитов хромирования вследствие нанесения гальванических покрытий на стальные детали.

Данные рентгенофазового анализа подтверждают образование ортофосфата хрома CrPO_4 с незначительными примесями фосфата железа FePO_4 и, возможно, тринатрийхромфосфата $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ при осаждении хрома из отработанных электролитов хромирования отработанным раствором обезжиривания.

Учитывая хромофорные свойства полученных осадков, можно рекомендовать их использование в качестве пигментов.

Таким образом, выделение осадков из отработанных электролитов хромирования с помощью отработанных растворов обезжиривания приведет к уменьшению концентрации хромсодержащих ионов в сбрасываемых растворах, что позволит стабилизировать работу очистных сооружений и превратить отходы гальванического производства в ценное вторичное сырье для получения пигментов.

Литература

1. Гинберг А. М. Гальванотехника / А. М. Гинберг, А. Ф. Иванова, Л. Л. Кравченко. – Москва: Металлургия, 1987. – 737 с.
2. Беленький Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И В. Рискин. – 4-е изд., перераб. и доп. – Ленинград: Химия, 1974. – 656 с.
3. Пищ И. В. Керамические пигменты / И. В. Пищ, Г. Н. Масленникова. – Минск: БГТУ, 2005. – 236 с.
4. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство – Москва: Глобус, 2002. – 352 с.

Секция IV

**АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ.
ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕПЛООБМЕННОЙ
АППАРАТУРЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.
ЦИФРОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**

УДК 621.926

Бородавко В.И., Воробьев В.В., Таболич А.В., Семененко Д.В.
(ОАО «НПО Центр»)

**ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕНТРОБЕЖНО-УДАРНЫХ ДРОБИЛОК
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ**

Процессы дробления и измельчения являются одними из энергоемких в горно-обогатительной, строительной, химической и других отраслях промышленности. Одной из важнейших задач для них является повышение эффективности работы производственного оборудования.

Способ реализации процесса дробления непосредственно обуславливает качественные характеристики получаемой продукции, одной из которых является форма ее частиц. Повышенное внимание к этому параметру уделяется в таких отраслях промышленности, как дорожное строительство и производство бетонных и железобетонных изделий, где к такому сырьевому материалу как щебень помимо физико-механических свойств предъявляются и строгие требования по содержанию кусков кубовидной, лещадной и игловатой формы.

Прочность щебня, являющаяся одной из основных характеристик для определения его пригодности в качестве заполнителя, должна быть не менее, чем в 1,5÷2 раза выше прочности готового изделия (бетона, асфальтобетона). Кубовидные куски материала обладают большей прочностью, чем частицы пластинчатой и игловатой формы. Поэтому использование в составе бетона и асфальтобетона щебня с высоким содержанием зерен кубовидной формы является предпочтительным как по прочностным свойствам, так и по плотности укладки (упаковки).

Рост объемов строительства и требований к качеству строительных материалов обусловил повышение спроса на кубовидный щебень.

Особенно важное значение имеет форма кусочков мелкого щебня фракций 3÷5, 5÷10, 10÷15 мм, применяемых для верхнего упрочняющего

слоя дорожного покрытия, определяющего долговечность и качество дорог. В частности, использование кубовидного щебня при дорожном строительстве позволяет:

- снизить расход щебня на 15÷20% и связующего на 30÷40%;
- приблизить коэффициент уплотнения асфальтобетонной смеси к единице, что обеспечивает не только долговечность, но и морозостойкость дорожного покрытия;
- сократить временные и трудовые затраты на укладку асфальтового покрытия до 50%;
- увеличить срок службы дорожного покрытия;
- увеличить коэффициент сцепления до 0,65÷0,71.

Для получения фракций щебня, используемых в дорожном строительстве, обычно применяются дробилки конусные, роторные и центробежно-ударные.

Конусные дробилки обеспечивают получение мелкого щебня с содержанием зерен лещадной (пластинчатой и/или игловатой) формы от 15÷20% и выше. В частности, при ширине разгрузочной щели 6 мм крупность готового продукта будет составлять менее 10 мм, а соотношение фракций 0÷4 мм и 4÷10 мм соответственно 65% к 35%.

Роторные дробилки обеспечивают получение щебня с содержанием лещадных зерен до 15% на породах мягких и средней твердости с прочностью на сжатие менее 100 МПа. При дроблении пород более прочных резко снижается производительность и увеличивается износ рабочих органов роторных дробилок.

В свою очередь, центробежно-ударные дробилки производства ОАО «НПО Центр» позволяют получать из щебня с прочностью на сжатие до 300 МПа мелкие фракции продукции с содержанием зерен лещадной формы до 10%. Например, при переработке рудных материалов до крупности менее 10 мм соотношение фракций 0÷4 мм и 4÷10 мм составляет 55% к 45%. Опыт эксплуатации центробежно-ударных дробилок производства ОАО «НПО Центр» показал, что они позволяют:

- получать стабильный гранулометрический состав готового продукта независимо от износа рабочего органа машины;
- повысить прочность готового продукта за счет уменьшения количества лещадных зерен и снижения их трещиноватости;
- увеличить степень дробления сырьевого материала с исходной крупностью до 100 мм.

В настоящее время в ОАО «НПО Центр» накоплен большой опыт по высококачественному дроблению различных горных пород (доломита, гранита, порфирита и т.д.) при различных схемах приложения разрушающих воздействий.

Результаты исследований процесса измельчения щебня показали, что обработка материала в центробежно-ударной дробилке по сравнению с конусной способствует увеличению его прочности на $16\div 29\%$ за счет уменьшения в готовом продукте количества зерен пластинчатой и игловатой формы в $5\div 6$ раз. При этом наблюдается увеличение насыпной плотности щебня за счет придания ему кубовидной формы, что в свою очередь приводит к уменьшению пустотности на $2\div 10\%$.

В свою очередь, применение центробежно-ударных дробилок для переработки и обогащения золотоносных руд позволяет на $15\div 18\%$ увеличить долю раскрываемого золота в измельченном материале по сравнению со щековыми дробилками и шаровыми мельницами при одновременном снижении капитальных и эксплуатационных затрат. При этом достигается улучшение сохранности кристаллов золота по сравнению с вариантом традиционной рудоподготовки, а выход шламов сокращается в $2\div 2,5$ раза.

Усредненные технико-экономические показатели конусных дробилок различных производителей и центробежно-ударной дробилки ДЦ-1,6М производства ОАО «НПО Центр» представлены в таблице 1. Они были получены на оборудовании, установленном на промышленных предприятиях России, Беларуси, Украины, Казахстана, Вьетнама и других стран.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики дробилок

Показатели	Дробилки конусные (страны изготовители)			Дробилка центро- бежно-ударная
	Россия	Тайвань	Швеция	ДЦ-1,6М, ОАО «НПО Центр»
Производительность по продукту 0-20 мм, т/ч	250	180	200	200
Мощность электропривода, кВт	400	300	315	315
Энергозатраты на тонну продукта, кВт/т	1,6	1,67	1,58	1,58
Масса оборудования, т	93	44	26	16
Лещадность зерен готового продукта, %	18÷22	20÷25	18÷22	2÷10
Затраты на футеровку, % отн.	70	90	100	60
Нормативный срок службы, лет	13	10	12	9

Сравнительный анализ технико-экономических показателей работы дробилок разного типа свидетельствует о том, что при сопоставимых производительностях и энергозатратах центробежно-ударные дробилки предпочтительнее конусных по эксплуатационным затратам и качеству готового продукта.

АГУЛЬНЫ ПАДЫХОД ДА ВЫЗНАЧЭННЯ ТЭХНАЛАГІЧНЫХ ПАРАМЕТРАЎ МАШЫН І АПАРАТАЎ

Тэхнічная характарыстыка любога тэхналагічнага агрэгата ўключае, звычайна, некалькі параметраў. Іх можна падзяліць на канструкцыйныя і тэхналагічныя. Канструкцыйныя – гэта від прываднога механізма, рабочага органа, кантактнага элемента для статычных апаратаў, іх кампаноўка ўнутры агрэгата і нават яго знешні выгляд.

Тэхналагічныя параметры аб'ядноўваюць ўваход і выхад з агрэгата: энерганосьбіт, сыравіна і гатовая прадукцыя, яе колькасць і якасць. Акрамя таго, да тэхналагічных можна аднесці і параметры працэсаў, якія ажыццяўляюцца ўнутры агрэгатаў.

У адносінах да навакольнага асяроддзя канструкцыйныя параметры, у сваёй большасці, з'яўляюцца унутранымі, тэхналагічныя – знешнімі.

Сярод тэхналагічных параметраў можна вылучыць колькасныя і якасныя. Колькасныя – гэта энергавыдаткі на правядзенне працэса, прадукцыйнасць агрэгата, а якасныя ў агульным выглядзе – якасць выдаемай прадукцыі.

Нават для аднаго агрэгата можа быць па некалькі разліковых формул па аднаму з указаных параметраў. Прычым у іх уведзены эмпірычныя каэфіцыенты, якія не маюць ніякога фізічнага сэнсу. Прамежкавыя параметры аб'ядноўваюцца ў формулы з рознымі адзінкамі вымярэння. У дадзенай рабоце аўтар вырашыў паказаць абагульнены падыход для вызначэння азначаных параметраў, заснаваны на фізічных законах.

Прадукцыйнасць няспынна працуючага агрэгата вызначаецца аб'ёмам прадукцыі, якая вырабляецца за адзінку часу

$$Q = \frac{V}{t}, \text{ м}^3/\text{с} \quad (1)$$

У кожнага з такіх агрэгатаў ёсць выхадны канал для гатовага прадукту плошчай S . Праз яго за адзінку часу матэрыял праходзіць адлегласць l . Тады аб'ём $V = S \cdot l$, а прадукцыйнасць

$$Q = \frac{S \cdot l}{t} = S \cdot v, \text{ м}^3/\text{с} \quad (2)$$

дзе v – хуткасць руху матэрыялу.

Найўнасць паветраных уключэнняў у матэрыяле ўлічваецца каэфіцыентам разрыхлення $\mu \leq 1,0$.

$$Q = \mu S \cdot v, \text{ м}^3/\text{с} \quad (3)$$

Для цыклічна працуючых машын

$$Q = \frac{V}{t_u}, \text{ м}^3/\text{с} \quad (4)$$

дзе t_u – час поўнага цыклу.

Для статычных трубчастых апаратаў (калон), у якія супрацьтокам падаецца газ і вадкасць, прадукцыйнасць можа вызначыцца па газавай ці вадкай фазах. Прадукцыйнасць на газу

$$Q_G = S \cdot v_G, \text{ м}^3/\text{с} \quad (5)$$

дзе S – плошча папярочнага сячэння апарата, м^2 ;

v_G – хуткасць газу ў апарате.

Вадкасць у такіх апаратах звычайна не з'яўляецца суцэльнай фазай. Таму яе расход (прадукцыйнасць) вызначаецца па суадносінах L / G , дзе L і G – адпаведна расходы вадкасці і газу.

Энергавыдаткі – гэта ў асноўным магутнасць (механічныя, электрычныя, цеплавыя), якая затрачваецца на правядзенне працэсу. Для машын пры лінейным руху магутнасць – работа, выкананая ў адзінку часу $N = A / t$. У сваю чаргу работа $A = F \cdot s$. Тады

$$N = \frac{F \cdot s}{t} = F \cdot v, \text{ Вт} \quad (6)$$

дзе F – рухальная сіла, Н;

v – хуткасць руху рабочага органа, м/с.

Рухальная сіла $F \geq F_c$, дзе F_c – сіла супраціўлення (ціску, трэння і г. д.)

Пры вярчальным руху рабочага органа $v = \omega R$, дзе ω – вуглавая хуткасць, рад/с.

$$N = F \cdot \omega R,$$

а $F \cdot R = M$ – вярчальны момант, $\text{Н} \cdot \text{м}$

У выніку

$$N = M \cdot \omega, \text{ Вт} \quad (7)$$

У статычных апаратах рухаецца газ ці вадкасць. Аналагам для вызначэння магутнасці ў гэтым выпадку можна прыняць формулу (6).

Уявім, што вадкасць у канале плошчай S перамяшчаецца поршнем сілай F з хуткасцю v . З улікам таго, што $F = pS$, а $v = Q/S$, атрымаем

$$N = \frac{p \cdot S \cdot Q}{S} = pQ, \text{ Вт} \quad (8)$$

дзе p – ціск вадкасці, Па;

Q – расход (падача) вадкасці, м³/с.

Ціск павінен быць большым за гідраўлічнае супраціўленне $p \geq \Delta p$ апарата.

Формула (8) прыгодна пры разліку магутнасці ўсіх машын для транспартавання газу і вадкасці.

Для параўнання розных тэхналагічных агрэгатаў важнейшым параметрам з’яўляюцца адносныя энергавыдаткі:

$$q = \frac{N}{Q}, \frac{\text{Вт} \cdot \text{с}}{\text{м}^3} \left(\frac{\text{кВт} \cdot \text{гадз}}{\text{т}} \right) \quad (9)$$

Гэта параметр уяўляе сабой рэальную велічыню і называецца энергаэфектыўнасць.

Больш складана рэалізаваць такі агульны падыход для вызначэння эфектыўнасці працэсу, які ажыццяўляецца ў машыне (апарате) і непасрэдна ўплывае на якасць канцавога прадукту. Гэта складанасць абумоўлена тым, што кожны працэс характарызуецца сваім асобным паказчыкам эфектыўнасці. Асноўная задача дадзенай работы – пошук агульнага паказчыка незалежна ад спецыфікі працэсу.

Эфектыўнасць працэсу – гэта ступень набліжэння да нейкага ідэалу. Ён вызначаецца, звычайна, у долях або працэнтах. Існуюць працэсы, у якіх такі ідэальны параметр абумоўлены фізікай самага працэсу, напрыклад, масаперадача. Тут гэтым параметрам з’яўляюцца раўнаважная канцэнтрацыя y^* . Тады эфектыўнасць працэсу

$$E = \frac{y_{II} - y_K}{y_{II} - y^*}, \quad (10)$$

дзе y_{II} і y_K – пачатковая і канчатковая канцэнтрацыя нейкага кампанента у газавай фазе.

Калі такая фізічная велічыня адсутнічае, то выкарыстоўваецца нейкая эталонная (дапушчальная). Напрыклад, пры ачыстцы газу ад шкодных рэчываў з пачатковай C_{II} і канчатковай C_K канцэнтрацыямі.

$$E = \frac{C_{II} - C_K}{C_{II} - C_{\text{Э}}}, \quad (11)$$

Эфектыўнасць асобных працэсаў ацэньваецца спецыфічным паказчыкам. Так, для працэсаў памолу гэта адносная паверхня \bar{S} , м²/кг. Але і тут можна перайсці да адноснай эфектыўнасці

$$E = \frac{\bar{S}}{\bar{S}_э}, \quad (12)$$

дзе \bar{S} – рэальная (дасягнутая) адносная паверхня,

$\bar{S}_э$ – эталонная (патрабуемая) адносная паверхня.

Яшчэ больш складаная сітуацыя пры вытворчасці вырабаў, напрыклад, пластмасавых труб. Але і ў гэтым выпадку якасць вырабаў можна ацаніць адноснай велічынёй: адносінамі адхілення на размер (дыяметр) – Δd

$$E = \frac{\Delta d_э}{\Delta d}, \quad (13)$$

дзе $\Delta d_э$ – эталоннае (патрабуемае),

Δd – рэальна атрыманае.

Эфектыўнасць працэсу, рэалізуемага ў тэхналагічным агрэгате, даволі складаны для аналізу параметр. На яго ўплывае шмат фактараў: час, паверхня і інтэнсіўнасць ўздзеяння, фізічныя ўласцівасці асяроддзя, рухальная сіла працэсу. Уся прыкладная навука сканцэнтравана на тым, каб неяк ацаніць ўплыў гэтых фактараў на эфектыўнасць і ўрэшце рэшт на якасць прамежкавага ці канцавога прадукту. Акрамя таго, важнай задачай з'яўляецца ўзаемасувязь эфектыўнасці (якасці) з адноснымі энергавыдаткамі (колькасці).

Прапануецца такі варыянт

$$q_ф = \frac{q}{E} \quad (14)$$

Гэта ўжо не рэальная, а фіктыўная велічыня $q_ф$, якая аднесена не толькі да адзінкі прадукцыйнасці, але ўлічвае і якасць выпускаемай прадукцыі. Пры $E=1,0$ яе велічыня будзе мінімальнай. Наогул, асноўная задача навукоўцаў, інжынераў – зніжэнне як рэальных, так і фіктыўных энергавыдаткаў. Аднак, калі ў выніку даследаванняў атрымліваецца нейкі прадукт з больш высокімі якаснымі ўласцівасцямі і, адпаведна, вышэйшым коштам, то можна адыйсці ад сфармуляванага вышэй прынцыпу].

Літаратура

1. Mousavi, S.M. Effect of ultrasonic irradiation on rheological properties of asphaltenic crude oils / S.M. Mousavi, A. Ramazani, I. Najafi // Petroleum Science. – 2012. – Vol. 9. – № 1. – P. 82-88.

2. Батыжев, Э.А. Выбор растворителей асфальтеновых комплексов при термодеструкции нефтяных остатков / Э.А. Батыжев // Технология нефти и газа. – 2005. – №4. – С. 29-32.

УДК 621.928.37

Кузьмин В.В., Францкевич В. С., Лепесбаев И. Б.
(Белорусский государственный технологический университет)

ПРИМЕНЕНИЕ РАСКРУЧИВАЮЩИХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ В ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЦИКЛОНАХ СЦН-40

Циклон СЦН-40 является самым эффективным типом циклонов НИИОГАЗ, которые, в свою очередь, получили наибольшее распространение в качестве пылеуловителей в системах газоочистки [1]. Однако и коэффициент гидравлического сопротивления этого циклона весьма высок (1100–1300 [1]), вследствие чего потери давления в нем, определяющие энергетические затраты на очистку, при работе в рекомендуемом диапазоне скоростей газа могут превышать 2000 Па. Поэтому весьма целесообразна разработка устройств, позволяющих снизить гидравлические потери в этом перспективном типе циклона.

На сегодняшний день предложены различные устройства для снижения гидравлическое сопротивление циклонных пылеуловителей. Разработанные на кафедре процессов и аппаратов химических производств БГТУ лопастные раскручивающие устройства позволяют снизить сопротивление наиболее распространенных циклонов ЦН-15 и ЦН-11 на 27-30% при неизменной эффективности очистки [2]. Это превышает показатели разработанных ранее винтлопастного и улиточного раскручивателей, а также диффузора Идельчика, для которых приводятся данные в справочной литературе, в том числе в Руководящих указаниях к циклонам НИИОГАЗ [1, 3]. Принцип действия этих и основной массы других предложенных устройств заключается в раскручивании покидающего циклон вихревого потока при его движении между изогнутых лопастей преимущественно вдоль оси устройства, расположенного соосно выхлопной трубе. Поэтому их можно назвать устройствами осевого типа.

Работу раскручивающих устройств можно описать с помощью уравнения Бернулли, составив его для двух сечений: входа потока в

межлопастные каналы устройства (параметры с индексом 1) и выхода из них (параметры с индексом 2). Представив средние абсолютные скорости на входе в каналы и на выходе из них как геометрическую сумму окружной U и осевой W составляющих скорости, приняв геометрический напор неизменным и пренебрегая (вследствие малого изменения статического давления – несколько сотен паскалей) сжимаемостью газа, получим:

$$P_1 + \frac{U_1^2 \rho}{2} + \frac{W_1^2 \rho}{2} = P_2 + \frac{W_2^2 \rho}{2} + \frac{U_2^2 \rho}{2} - \Delta P_{\Pi}$$

где P – статическое давление, Па; ρ – плотность газа, кг/м³; ΔP_{Π} – потери давления на преодоление гидравлических сопротивлений внутри каналов раскручивающего устройства, Па.

Тогда величина получаемого при раскручивании газового потока эффекта:

$$\Delta P = P_2 - P_1 = \frac{(U_1^2 - U_2^2)}{2} \rho + \frac{(W_1^2 - W_2^2)}{2} \rho - \Delta P_{\Pi}$$

Величины U_1 и W_1 определяются геометрией циклона и условной скоростью в нем газа. Величины же U_2 и W_2 определяются геометрией раскручивающего устройства и для достижения максимального эффекта их нужно минимизировать. Для устранения окружной скорости выходные кромки лопастей выполняют с нулевым углом наклона по отношению к направлению движения потока.

Помимо устройств осевого типа имеются сведения и о так называемых радиальных диффузорах [4], где поток движется от выхлопной трубы в радиальном направлении между двумя пластинами. Отверстие нижней пластины совмещено с выходным отверстием выхлопной трубы, а верхняя пластина расположена над ней с небольшим зазором. Их применение позволило снизить потери давления на 8,7–11,9%, причем проходное сечение кольцевого зазора на выходе из диффузора примерно соответствовало проходному сечению выхлопной трубы [4]. Полученный тем не менее эффект говорит о замедлении потока, что, очевидно, является следствием вихревого движения его в выхлопной трубе: газ поднимается преимущественно в кольцевом пространстве вблизи ее стенки, а в центральной зоне, особенно при открытом устье выхлопной трубы, скорость близка к нулю или отрицательна (за счет засасывания газа в область пониженного давления).

Такой диффузор позволяет снизить среднюю скорость газа и, соответственно, потери динамического давления, а также предотвратить

Возможно, такой результат обусловлен особенностями течения газа в циклоне СЦН-40, которое, как оказалось [5], осложнено раздвоением приосевого восходящего вихревого потока в выхлопной трубе и на выходе из нее. Присоединение же к выхлопной трубе обычного улиточного раскручивателя или радиального отвода на 90° значительно дестабилизируют гидравлическое сопротивление циклона, увеличивая амплитуду его мгновенных колебаний с 0,65% до 16,2% и 33,96% соответственно при отсутствии раздвоения вихря [5]. При этом улиточный раскручиватель и радиальный отвод приводят к повышению сопротивления СЦН-40 на 5,1% и на 6,4% соответственно. В циклонах же ЦН-15 и ЦН-11 при использовании подобного улиточного раскручивателя достигается снижение сопротивления на 3,2% (ЦН-15) и на 4,1% (ЦН-11), и радиальный отвод не оказывает негативного влияния [1, 2]. Такого явления раздвоения восходящего вихревого потока в других типах циклонов не обнаружено [5].

Полученные результаты экспериментальных исследований радиального и осевого раскручивающих устройств совместно с данными численного моделирования на данный момент говорят, что, по крайней мере для циклона СЦН-40, предпочтительным вариантом является использование устройств осевого типа, позволяющих существенно снизить гидравлическое сопротивление. В то же время имеющиеся сведения о высокой эффективности радиальных диффузоров, полученные на других типах циклонов, говорят о необходимости продолжения исследования (прежде всего методами CFD-моделирования) и раскручивающих устройств радиального типа.

Литература

1. Лазарев, В. А. Циклоны и вихревые пылеуловители: справочник / В. А. Лазарев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Н. Новгород: Фирма ОЗОН-НН, 2006. – 320 с.
2. Мисюля, Д. И. Влияние раскручивающего устройства на эффективность очистки в циклонах / Д. И. Мисюля, В. В. Кузьмин, В. А. Марков // Промышленная энергетика. – 2011. – № 4. – С. 37–39.
3. Циклоны НИИОГАЗ. Руководящие указания по проектированию, изготовлению, монтажу и эксплуатации / под науч. ред. В. Н. Ужова. – Ярославль: Верх.-Волж. книж. изд-во, 1970. – 95 с.
4. Funk, P.A. Reducing cyclone pressure drop with evas'es. // Powder Technology - 272 (2015) – p. 276–281.
5. Dzmityr Misiulia. High-efficiency industrial cyclone separator: a CFD study / Dzmityr Misiulia, Sergiy Antonyuk and other // Powder Technology – Volume 364, 15 March 2020, Pages 943-953

Высоцкая Н.А.

(ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с
Опытным производством»)

Францкевич В.С.

(Белорусский государственный технологический университет)

ПОЛУЧЕНИЕ НРК-УДОБРЕНИЙ МЕТОДОМ ОКАТЫВАНИЯ

Получение высоких и стабильных урожаев сельскохозяйственных культур часто возможно лишь при создании оптимальной системы питания растений, и, прежде всего, за счет применения удобрений [1]. В настоящее время все более широкое распространение получают гранулированные многокомпонентные минеральные удобрения [2].

Минеральные удобрения могут содержать один или несколько разных питательных элементов. По содержанию в удобрениях трех главных питательных элементов – азота (N), фосфора (P₂O₅) и калия (K₂O) – они подразделяются на: простые – имеют в своем составе только один из трех питательных элементов; комплексные – в их состав входят какие-либо два или все три питательных элемента. По числу главных питательных элементов простые и комплексные минеральные удобрения называются: односторонними; двойными; тройными (или полными).

По способу производства их делят на: сложные; сложносмешанные (или комбинированные); смешанные удобрения.

Комплексные удобрения, полученные путем химических реакций в заводской аппаратуре, называют *сложными*. Сложные удобрения содержат два или три питательных элемента в составе одного химического соединения.

К *сложносмешанным* или комбинированным удобрениям относятся комплексные удобрения, получаемые в едином технологическом процессе и содержащие в одной грануле два или три основных элемента, хотя и в виде различных химических соединений.

Смешанные удобрения – это смеси простых удобрений, получаемые в заводских условиях либо на тукосмесительных установках на местах использования удобрений путем «сухого» смешивания.

Методика определения гранулируемости хлорида калия. Гранулируемость – специфическое свойство дисперсных систем образовывать достаточно прочные агломераты в результате формирования фазовых контактов между частицами дисперсной фазы. Количественно она оценивается прочностью гранул кубической формы с ребром размера 4 мм, полученных в строго стандартизированных условиях из увлажненной, вязкопластичной пасты.

Сущность методики определения гранулируемости образцов КСІ заключается в следующем: на поверхности пластины из текстолита размером 100×100 мм в специальные прорези вставляют металлические полоски гребенчатой формы в двух взаимно перпендикулярных направлениях, так чтобы образовывались кубические ячейки с размером ребра 4 мм. Навеску порошкообразного образца смешивают в чашке с определенным количеством воды и пластифицируют растиранием и перемешиванием пестиком в течение 5 минут; при этом 0,1-0,5 % воды испаряется. Установлено, что за стандартное значение влажности пасты $W_{\text{п}}$ при измерении гранулируемости образцов порошковидного КСІ целесообразно принять $W_{\text{п}}=10\%$. Полученную пасту вводят в матрицу так, чтобы над ее поверхностью возвышался ровный слой толщиной 2-3 мм, который накрывают металлической пластиной. Шихту в матрице уплотняют при помощи лабораторного гидравлического пресса при давлении 1,5 МПа в течение 5 минут. После уплотнения выступающий слой срезают ножом, а образец оставляют на воздухе или в сушильном шкафу при определенной температуре $T_{\text{ф}}$ на 30 минут для формирования фазовых контактов и образования специфической кристаллической структуры. После этого гранулы извлекают из матрицы, образец досушивается до температуры 65-75 °С до постоянной массы и охлаждается в эксикаторе над водопоглотителями; статическую прочность полученных кубических гранул принимают за величину гранулируемости G . Уплотнение пасты можно осуществлять и при другом давлении, учитывая, что G изменяется пропорционально давлению сжатия; в этом случае полученный результат соответственно пересчитывается: результат приводится к стандартной величине давления сжатия пасты (1,5 МПа).

При исследовании зависимости G от температуры, гранулируемость образцов определяется следующим образом: пасту с влажностью 10 % вносят в кассету для формирования кубических гранул. Кассету плотно заворачивают и заклеивают в кальку, нагревают в сушильном шкафу в течение 30 минут, после чего образец сжимают в гидравлическом прессе при давлении 1,5 МПа в течение 5 минут и вновь помещают в сушильный шкаф на 30 минут при той же температуре. Затем кассету разворачивают и полученные кубические гранулы досушивают при той же температуре в течение 30 минут, извлекают из кассеты. Охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры в течение 25 минут и измеряют их статическую прочность. Каждый образец исследуется в двукратной повторности.

Технологический процесс производства сложносмешанных минеральных удобрений методом паровой грануляции состоит из следующих операций: прием и складирование исходного сырья; подача исходных компонентов в производственный корпус; дозирование, измельчение и

подача исходных компонентов в технологический процесс; приготовление шихты для гранулирования; гранулирование методом окатывания; сушка продуктов окатывания; очистка отходящих газов; классификация горячей продукции с отделением ретур; охлаждение надрешетного продукта; контрольная классификация готового продукта; складирование и отгрузка готовой продукции [3].

Исходные компоненты дозируются и подаются на измельчение в дезинтегратор. Измельченная смесь объединяется с пылью систем газоочистки и ретуrom процесса окатывания и подается в двухвальный смеситель. В смесителе происходит интенсивное перемешивание компонентов, увлажнение и образование шихты за счет подачи воды и абсорбционных стоков, подогрев, за счет подачи водяного пара.

После смесителя, увлажненная и подогретая масса поступает в барабан-гранулятор, в котором происходит образование гранул по ходу движения продукта методом окатывания. Шихта, состоящая из влажных гранул и неокатанных мелких частиц, из барабана-гранулятора поступает в сушильный барабан. В сушильном барабане осуществляется сушка продукта дымовыми газами. Высушенный продукт из сушильного барабана подается на предварительную классификацию, где происходит отсев мелкой фракции продукта менее 1 мм, являющейся ретуrom. Надрешетный продукт классификации поступает на охлаждение в барабан-охладитель. После охлаждения, гранулированный продукт подается на классификацию на просеивающую машину, где происходит отсев гранул размером более 5 мм и менее 1 мм. Фракция более 5 мм дробится и поступает обратно на классификацию. Фракция менее 1 мм направляется в ретур процесса окатывания. Товарная фракция продукта 1-5 мм поступает в барабанный смеситель для покрытия поверхности гранул антислеживающими составами. После кондиционирования, гранулированный продукт направляется на склад готовой продукции, где складировается навалом в отдельных отсеках в зависимости от выпускаемой марки.

Анализ научно-технической информации показал, что процесс гранулирования сложносмешанных минеральных удобрений методом окатывания на сегодняшний день еще недостаточно изучен. Так как скорость роста гранулы и функция ее разрушения зависят от природы вещества и, следовательно, могут быть уточнены только опытом, то требует детального изучения кинетика гранулообразования сложносмешанных систем. Предложенные зависимости позволяют рассчитать гранулометрический состав продукта для периодического процесса. При непрерывном процессе, т. е. при одновременных вводе сырья и выгрузке продукта, методика расчета должна учитывать распределение во времени пребывания. Поскольку движущая сила процесса гранулообразования определяется

наличием жидкой фазы, изменение ее содержания, очевидно, существенно влияет на процесс гранулирования. Ранее доказано, что с увеличением количества связующего возрастают плотность и прочность гранул, уменьшаются требуемые динамические нагрузки и время окатывания, что объясняется большей пластичностью, позволяющей частицам смещаться одна относительно другой и перестраивать структуру. Предложены зависимости прочности сухих гранул различных материалов от влажности и температуры шихты при гранулировании веществ, нерастворимых в связующем. Однако, компоненты сложносмешанных минеральных удобрений растворимы в воде и поэтому требует дополнительного изучения влияния технологических параметров (влажность, температура и т. п.) на процесс гранулообразования.

Литература

1. Леонов, Ф.Н. эффективность минеральных удобрений в зависимости от обеспеченности подвижными фосфатами дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы / Ф.Н. Леонов, Т.Г. Синевич // Почвоведение и агрохимия. – 2017. - № 1 (58). – С. 109-116.
2. Прушак, В.Я. Разработка новых технических решений по увеличению выпуска гранулированного хлорида калия с применением валковых прессов, изготавливаемых в ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством» / В.Я. Прушак, Н.Ю. Кондратчик, Н.А. Высоцкая / Труды БГТУ. – 2020. – Серия 2, № 1. – С. 62-67.
3. Кондратчик, Н.Ю. Методы гранулирования NPK-удобрений. Способы гранулирования методом прессования и окатывания / Н.Ю. Кондратчик, Н.А. Высоцкая, В.С. Францкевич // Горная механика и машиностроение. – 2020. – № 1. – С. 56-70.

УДК 661.935

Павлечко В.Н. Францкевич В.С.

(Белорусский государственный технологический университет)

СНИЖЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ТЕХНИЧЕСКОМ ЖИДКОМ КИСЛОРОДЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

В настоящее время кислород в ОАО «Крион» получают с высокой концентрацией, достигающей 99,5% и более. Однако для отдельных потребителей требуется более высокая чистота продукта и для ее достижения требуется значительное количество ступеней контакта и соответствующие затраты энергии.

Разделение воздуха на составляющие (азот, кислород, аргон и др.) осуществляется в ректификационных колоннах с ситчатыми тарелками. Эффективность тарелок невысока и составляет ориентировочно 30%, а их количество в укрепляющей части колонны достигает несколько десятков.

Главными особенностями массообменных аппаратов пленочного типа являются практическое отсутствие перепада давления по высоте аппарата и малый объем жидкости в аппарате. Первый фактор способствует отсутствию в аппаратах этого типа гидростатической депрессии, а второй – малому времени пребывания жидкости в аппарате по сравнению со временем пребывания продукта в аппаратах объемного заполнения. Эти факторы обуславливают область их применения: ректификация или дистилляция под вакуумом термически нестойких продуктов, теряющих свои потребительские свойства в результате длительного пребывания под воздействием высоких температур [1]. Проведение массообменных процессов в тонком слое жидкости всегда связано с высокой интенсивностью, малым временем пребывания жидкости в аппарате, низким сопротивлением по газовой (паровой) фазе и хорошо развитой поверхностью смеси пар (газ)– жидкость. Пленочные аппараты применяются для проведения химических превращений в системах (пар) газ – жидкость, если реакция протекает быстро с выделением (поглощением) большого количества теплоты.

Наиболее благоприятные возможности, обусловленные низким гидравлическим сопротивлением пленочной аппаратуры, имеются в процессах вакуумной дистилляции термически нестойких веществ, особенно обладающих близкими температурами кипения, в том числе изомеров. Возможность обеспечения удельного гидравлического сопротивления не более 13–40 Па на одну теоретическую ступень разделения позволяет создавать ректификационные колонны с эффективностью 10–30 теоретических ступеней разделения при остаточном давлении в испарителе в пределах 15–40 Па. Пленочные аппараты со свободно стекающей пленкой, как правило, оснащаются контуром циркуляции продукта по аппарату, что сразу же позволяет использовать греющие камеры с относительно короткими (2–3 м) теплообменными трубами для обеспечения равномерности линейной плотности орошения и снижения скорости вторичных паров в теплообменных трубах. При этом внешний контур предпочтительнее внутреннего, поскольку позволяет устанавливать циркуляционный насос стандартных конструкций и использовать этот насос для перекачки отводимого из аппарата продукта, в том числе, находящегося под вакуумом в сборник под атмосферным давлением.

Для проведения процессов с большим тепловым эффектом применяются аппараты с развитой теплообменной поверхностью. Наиболее совершенной конструкцией этого типа является кожухотрубный аппарат. Жидкость, подаваемая на верхнюю трубную решетку, равномерно распределяется по трубам и в виде тонкой пленки, образованной оросителем, стекает вниз по внутренней поверхности труб. Пар отводится из верхней части аппарата.

Основными конструктивными требованиями для аппаратов с тонкой пленкой жидкости является равномерное распределение пара и жидкости по трубкам, которое не должно превышать 5–10%, а также предотвращение вредного обратного перемешивания по направлению движения взаимодействующих потоков.

Высокая эффективность пленочной ректификации в трубчатых колоннах подтверждена на некоторых бинарных смесях: метанол–вода, этанол–вода, метанол–этанол, хлорбензол–этилбензол, н-гептан–толуол, ацетон–четырёххлористый углерод, ацетон–бензол, четырёххлористый углерод–толуол и др. [1].

Предварительно гидродинамика двухфазного потока была исследована авторами на бинарной смеси вода–воздух в трубке внутренним диаметром 40 мм. Эксперименты показали, что равномерное распределение воды по периметру трубки достигается при расходе воды 80 кг/час. Предельная скорость воздуха, при которой достигается режим эмульгирования, составляет 3–4 м/с. Использование вставок, закручивающих поток воздуха, значительно снижает его предельную скорость.

Для повышения эффективности разделения компонентов воздуха при криогенных температурах, снижения материальных и энергетических затрат предложена экспериментальная тонкопленочная ректификационная установка.

Выполнены расчеты гидродинамики, тепло- и массообмена в трубке из стали 12X18H10T внутренним диаметром $d = 40$ мм, толщиной стенки 2,5 мм и высотой $H = 1500$ мм с гладкими стенками, тепло к которой подводится от атмосферного воздуха. Сверху в трубку подается жидкий кислород с концентрацией 99,5% и температурой 90К при атмосферном давлении.

В работе использована общепринятая методика расчета тепло- и массообмена, приведенная в [2, 3]. Теплофизические свойства компонентов воздуха при криогенных температурах заимствованы из [4].

Расчеты выполнены для расхода поступающего жидкого кислорода 80 кг/час. В результате расчета определены основные гидродинамические параметры. Скорость пара в трубке (толщина пленки жидкости не учитывалась ввиду незначительности) $w_{п} = 0,592$ м/с. Необходимо

отметить, что указанную скорость пар приобретает только в верхней части трубки. Поскольку предельная скорость пара составляет величину 3–4 м/с, то определенная величина скорости пара показывает возможность ее повышения путем увеличения высоты трубки и, соответственно, поверхности тепло- и массообмена.

При расчете поверхности теплообмена помимо трубки учитывали также сборник очищенного кислорода. Величина движущей силы $\Delta c = 0,00062$ масс. долей принята из следующих соображений. В равновесном состоянии начальное содержание кислорода в жидкости 99,5% соответствует его содержанию в паре 99,85% и коэффициент распределения составляет $m = 99,85 / 99,5 = 1,00352$. При испарении некоторого количества кислорода в пар переходит в m раз больше легколетучих примесей, чем их содержалось в исходном жидком кислороде, а в оставшемся неспаренном кислороде на столько же снижается их количество. Например, если 12 кг жидкости до испарения содержат $12 \cdot (100 - 99,5) / 100 = 0,06$ кг примесей, то после испарения она включает $12 \cdot (100 - 99,5 \cdot 1,00352) / 100 = 0,018$ кг. На величину $(0,06 - 0,018) = 0,042$ кг снижается содержание примесей в жидкости. Начальный расход примесей в неиспаряющейся части жидкости $(80 - 12) \cdot (100 - 99,5) / 100 = 0,34$ кг/час. В конечном кислороде содержание примесей составляет $(0,34 - 0,042) = 0,298$ кг/час, концентрация примесей – $[100 - 100 \cdot (0,34 - 0,042) / (80 - 12)] = 99,562\%$. Следовательно, движущая сила, выраженная параметрами жидкости, составляет $(99,562 - 99,5) / 100 = 0,00062$ масс. долей.

Отмеченная величина движущей силы характерна только для начала процесса очистки жидкости. По мере повышения концентрации кислорода она снижается и при концентрации 99,95% составляет только десятую часть величины, рассчитанной выше. Вследствие этого движущая сила в вышеприведенной формуле взята в промежутке между максимальной и минимальной величинами (три четверти максимального значения). Расчетная концентрация кислорода после массообмена в экспериментальной установке составила 99,63%.

Следует отметить, что расчеты массообмена выполнены для бинарной смеси кислород–азот. Кислород является основным (высококипящим) компонентом, азот – примесью (низкокипящим). Фактический состав примесей определяется не только азотом, но и другими газами и их жидкостями с другими теплофизическими свойствами, чем у азота. Учесть влияние этих примесей на процесс массообмена весьма сложно. Кроме того, в расчетах использованы формулы, относящиеся к движущимся без фазового превращения жидкости и пару. Фактически массообмен в экспериментальной установке, осуществляемый между кипящей жидкостью и паром, предполагается более интенсивным по

сравнению с тем, что использовано в расчетах, т. к. кипение жидкого кислорода обеспечивает интенсивное обновление поверхности массообмена и частично повышает поверхность контакта между фазами за счет образования волнообразной поверхности и брызг.

Расчеты выполнены по формулам, полученным и справедливым для обычных температур. Криогенные продукты накладывают специфические особенности на процессы при их использовании, в том числе и на массообмен. Поэтому проведенные расчеты следует считать ориентировочными, а их результаты надлежит уточнить в процессе проведения экспериментальных исследований.

Литература

1. Пленочная тепло- и массообменная аппаратура (процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии) / В.М. Олевский (ред.). – М.: Химия, 1988. – 240 с.

2. Кафаров В.В. Основы массопередачи. – М.: Высшая школа, 1979. – 439 с.

3. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.

4. Разделение воздуха методом глубокого охлаждения. Технология и оборудование. В двух томах. Том 1. Термодинамические основы разделения воздуха, схемы и аппараты воздуходелительных установок / В.И. Епифанова, Е.С. Аксельрод (ред.). – М.: Машиностроение, 1973. – 468 с.

УДК 621.1.016

Саевич Н.П., Калишук Д.Г., Усманов Ы.А., Рахматуллаев И.С.
(Белорусский государственный технологический университет)

ТЕПЛООБМЕН И ГИДРОДИНАМИКА В СТРУЙНОМ ЦИРКУЛЯЦИОННОМ КОНТАКТНОМ ТЕПЛООБМЕННИКЕ-ПОДОГРЕВАТЕЛЕ

В промышленности в основном используют два принципиально отличающихся по организации взаимодействия теплоносителей типа теплообменных аппаратов: поверхностные (рекуперативные) и контактные (смещения) [1, 2]. Теплообмен в контактных аппаратах протекает более интенсивно по сравнению с поверхностными. Также контактные теплообменники обладают меньшей материалоемкостью и

стоимостью, они проще по конструкции и в эксплуатации. Существенным недостатком контактных теплообменников является то, что они применимы лишь в случаях, если допускается смешение взаимодействующих теплоносителей, например, нагреваемой технологической среды с греющим агентом.

Наиболее распространенными контактными теплообменниками наряду с конденсаторами смешения являются аппараты для нагревания жидких сред острым паром. Они широко применяются, в том числе в химической, горноперерабатывающей и пищевой промышленности, в сельском хозяйстве для нагрева чистых жидкостей, а также растворов, суспензий и т. д. Больше всего при этом используются контактные подогреватели жидких сред барботажного и струйного типов.

Струйные теплообменники-подогреватели по сравнению с барботажными компактны и легко встраиваются в технологическое оборудование (реакторы, растворители и т. д.) и трубопроводы. Однако установка и эксплуатация их внутри емкостных или колонных аппаратов во многих случаях нежелательна из-за динамических воздействий высокоскоростной струи пара на элементы конструкции, а также из-за негативных эффектов сопряженных с явлением кавитации, возникающем при конденсацией острого пара в нагреваемой жидкой среде. При указанных обстоятельствах применим вариант использования вынесенного контактного теплообменника с вводом струи пара в жидкость. Он не требует установки насоса для организации циркуляции жидкости и, следовательно, дополнительного расхода энергии на его привод. В учебной и в фундаментальной научной литературе [3–5] подробная информация по расчетам, конструированию и режимах работы подобных струйных контактных теплообменников смешения отсутствует.

Авторами был разработан образец циркуляционного контактного теплообменника-подогревателя, а также экспериментальная установка для его исследований. Схема установки представлена на рисунке 1. Установка включает емкость 4, соединенную циркуляционными трубами 2 и 3 с корпусом теплообменного аппарата 1. Внутри корпуса 1 устанавливалось эжекционное устройство 5. Для контроля и измерения текущих значений температуры в различных зонах теплообменника были установлены термометры $T1–T3$ марки Chectemp 1 Hanna (погрешность измерения температуры $\pm 0,2^\circ\text{C}$), для определения давления пара – манометры $M3$ и $M4$. Корпус теплообменника, циркуляционные трубы и емкость были изготовлены из прозрачного материала (полиметилакрилового органического стекла), что позволяло вести визуальные наблюдения процессов в аппарате в ходе эксперимента.

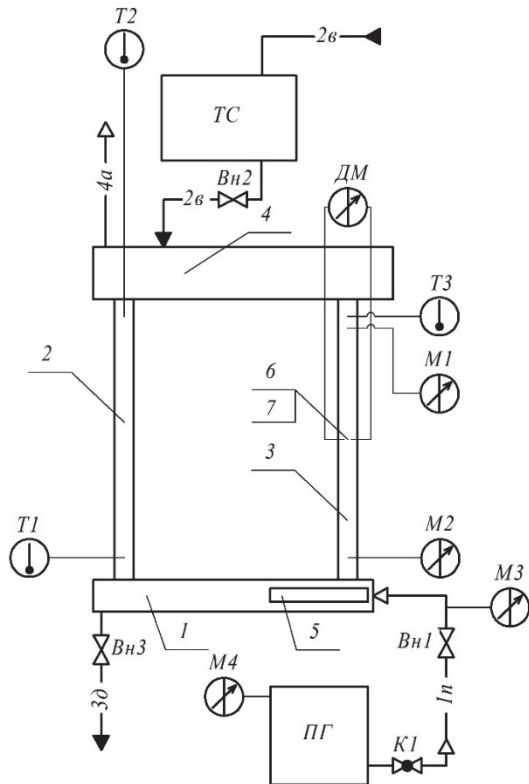


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки:

1 – корпус теплообменного аппарата; **2** – горячая труба; **3** – холодная труба; **4** – емкость; **5** – устройство эжекционное; **ПГ** – парогенератор; **ТС** – термостат; **М1** и **М2** – пьезометры; **М3** – манометр образцовый; **М4** – манометр; **Т1–Т3** – термометры; **Вн1–Вн3** – вентили; **К1** – кран. Обозначение потоков: **In** – греющий пар; **2в** – вода; **3д** – дренаж; **4а** – сообщение с атмосферой

При проведении опытов емкость **4**, корпус теплообменного аппарата **1**, циркуляционные трубы **2** и **3** заполнялись водой. Через эжекционное устройство **5** в жидкость подавался острый пар. Эжекционный эффект в зоне взаимодействия фаз обеспечивал при работе аппарата активную направленную циркуляцию жидкости по замкнутому контуру «емкость **4** – холодная труба **3** – корпус теплообменного аппарата **1** – горячая труба **2** – емкость **4**».

В ходе эксперимента определялась динамика изменения температуры среды в различных точках теплообменника и циркуляционных труб установки. Кроме того проводилась видеосъемка зоны взаимодействия пара с жидкостью и картины течения трассера в циркуляционной трубе **3** при измерении скорости циркуляции. Визуальными наблюдениями оценивался характер взаимодействия пара и жидкости в аппарате.

При выполнении опытов избыточное давление пара на входе в сопло эжекционного устройства изменялось от 15 до 40 кПа. При этом расчетное значение скорости истечения пара из сопла составляло от 20 до 125 м/с.

При скорости истечения пара, не превышавшей 50 м/с наблюдалась нестабильная и малоинтенсивная работа теплообменника. В таких случаях пар из сопла зачастую выходил в виде крупных пузырей и их агломератов. Эти пузыри и агломераты в основном не успевали сконденсироваться в аппарате для подвода острого пара и в горячей трубе циркуляционного контура. При высоких скоростях истечения пара из сопла образовывался устойчивый, отчетливо видимый парожидкостной факел, включавший в свой состав мелкие, диаметром не более 1,5 мм пузырьки пара. За пределами

данного факела объемная концентрация пузырьков несконденсировавшегося пара была незначительной, и нагреваемая жидкость не теряла прозрачности. Проскок несконденсировавшегося пара на свободную поверхность жидкости в емкости 4 при этом не наблюдался.

В ходе обработки опытных данных определялись количество тепла на нагрев жидкости, скорость циркуляции, скорость пара на выходе из сопла, удельный объемный теплосъем и объемный коэффициент теплопередачи и динамика изменения температуры нагреваемой среды. Графики, отражающие динамику роста объемного коэффициента теплопередачи K_V при различных давлениях пара и исполнениях теплообменника показаны на рисунке 2.

По итогам проведенных исследований выявлено, что объемный коэффициент теплопередачи (в расчете на объем аппарата для подвода острого пара) при скоростях истечения 80–125 м/с составляет от 70 до 130 кВт/(м³·К). Значение коэффициента теплопередачи при этом возрастает с ростом скорости истечения острого пара. Объемная плотность теплового потока в аппарате для подвода острого пара достигала 3,75 МВт/м³.

Скорость циркуляции нагреваемой жидкости (ее движения в циркуляционных трубах), определенная методом трассирования, при избыточном давлении греющего пара на входе в сопло 30–40 кПа составляла от 0,3 до 0,6 м/с, что позволяет сделать вывод о применимости исследованного контактного теплообменника для нагревания жидкости с механическими включениями.

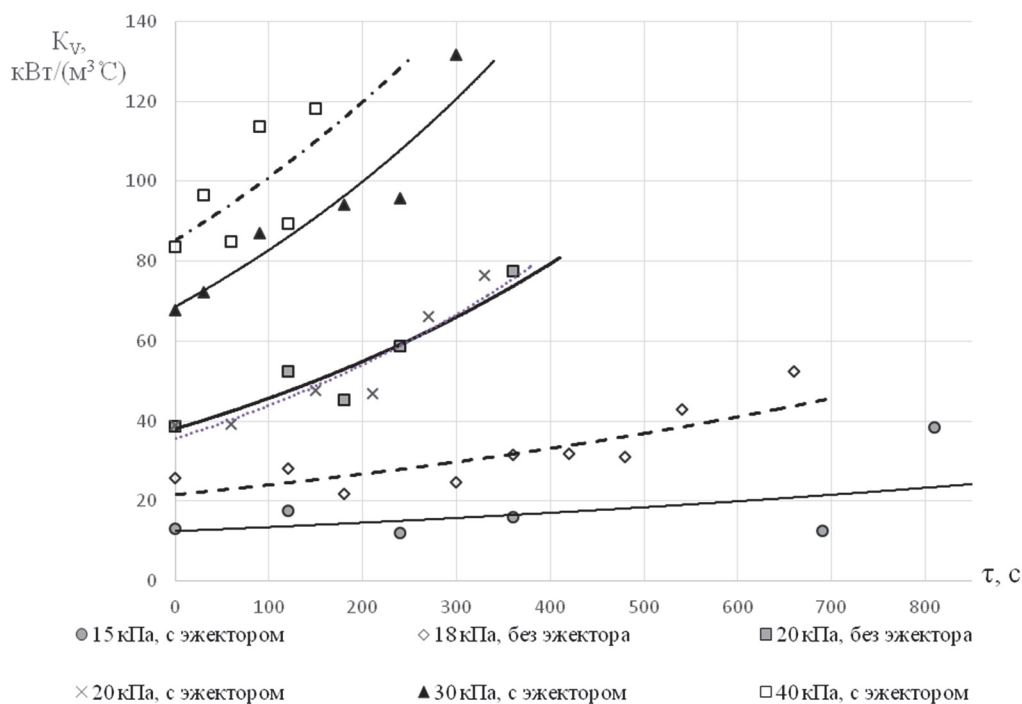


Рисунок 2 – Динамика изменения объемного коэффициента теплопередачи

Исследованный теплообменник-подогреватель имеет простую конструкцию, легко встраивается в существующие емкостные или колонные аппараты и не требует установки насоса.

Литература

1. Теплотехника: Учеб. для вузов / В. Н. Луканин, М. Г. Шатров, Г. М. Камфер и др.: Под ред. В. Н. Луканина – 2-е изд. перераб. – М.: Высш. шк., 2000. – 671 с.
2. Исаченко, В. П. Теплопередача / В. П. Исаченко, В. А. Осипова, А. С. Сукомел. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 416 с.
3. Соколов, Е. Я. Струйные аппараты / Е. Я. Соколов, Зингер Н. М. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 352 с.
4. Цегельский, В. Г. Двухфазные струйные аппараты / В. Г. Цегельский. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – 408 с.
5. Соснин, Ю. П. Контактные водонагреватели / Ю. П. Соснин. – М.: Стройиздат, 1974. – 359 с.

УДК 621.926

Козловский В. И., Вайтехович П. Е.

(Белорусский государственный технологический университет)

МЕТОДИКА РАСЧЕТА БИСЕРНЫХ МЕЛЬНИЦ С ГОРИЗОНТАЛЬНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ РОТОРА

При конструировании горизонтальных бисерных мельниц начальными данными в основном являются: производительность (Q , м³/ч), объем рабочей камеры (V , м³), свойства измельчаемого материала, начальный и конечный размеры частиц.

При диспергировании материала в бисерной мельнице не всегда получается продукт необходимого конечного размера. Поэтому данные измельчители в основном работают периодически и материал пропускают сквозь них несколько раз, пока не будет достигнут необходимый конечный размер продукта. В связи с этим такой параметр, как конечный размер частиц, в данном случае не совсем удобен, его можно заменить на эффективность диспергирования:

$$E = 100 - R_d, \quad (1)$$

где R_d – аналог остатка на сите с отверстиями d , мкм.

Критерий эффективности в таком виде показывает, какое количество продукта за один проход имеет граничный размер, равный или

меньший, чем необходимо. Его удобнее использовать при определении необходимого количества проходов материала через мельницу.

На первом этапе (рисунок) в зависимости от эффективности диспергирования по эмпирическим формулам можно предварительно определить скорость подачи суспензии (v_c , м/с) и диаметр мелющих тел ($D_{ш}$, мм) [1, 2].

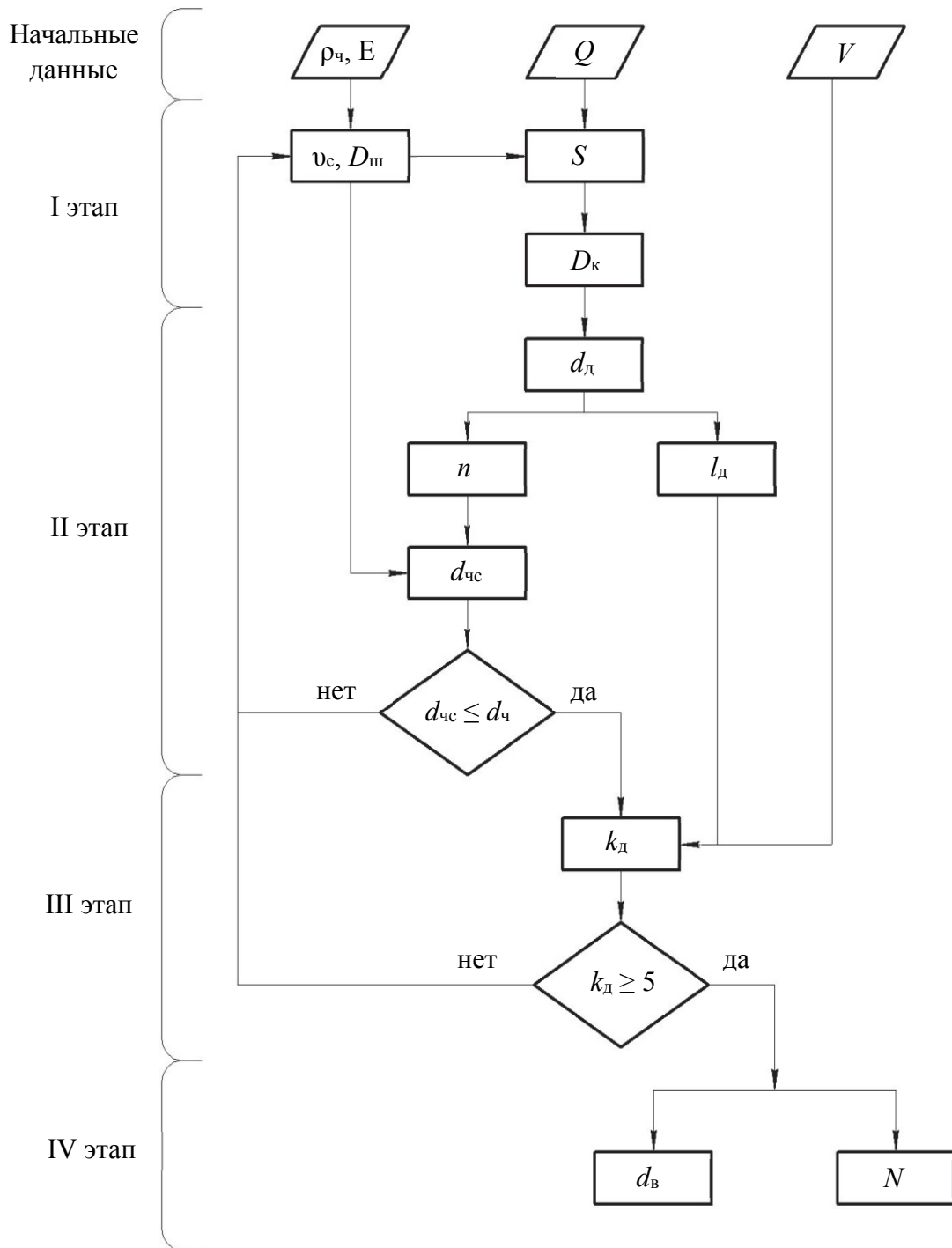


Рисунок – Алгоритм расчета горизонтальной бисерной мельницы

Далее определяется площадь поперечного сечения ($S = Q / v_c, \text{ м}^2$) и диаметр рабочей камеры ($D_k = (4S / \pi)^{0,5}, \text{ м}$).

Второй этап (рисунок) заключается в определении геометрических и технологических параметров ротора: диаметра перемешивающих дисков и расстояния между ними, частоты вращения ротора, основных размеров динамического сепаратора.

Построение профилей распределения скоростей среды в зоне дисков [3] показало, что максимальное возмущающее воздействие, характеризующееся значительным изменением скорости среды, диск оказывает только на расстоянии 15–20 мм. Таким образом, оптимальное расстояние между двумя соседними дисками ($l_d, \text{ мм}$) не должно превышать 30–40 мм.

В результате проведенного компьютерного моделирования оптимальным соотношением диаметра диска d_d и корпуса D_k можно считать [3]:

$$d_d / D_k = (0,65 - 0,74). \quad (4)$$

По поводу частоты вращения следует обратиться к экспериментальным данным, которые показали, что наибольшая эффективность диспергирования достигается при линейной скорости вращения дисков v_d равной 10 м/с. Зная диаметр дисков, можно определить частоту вращения ротора по формуле

$$n = \frac{v_d}{\pi d_d}. \quad (5)$$

Методика расчета динамического сепаратора подробно описана в работе [4]. Она позволяет на основе теоретического и компьютерного анализа движения загрузки в бисерной мельнице определить границу разделения материала:

$$d_{чс} = \frac{3}{4} c_{ч} k_{ф} R_c \frac{\rho_c v_r^2}{\rho_m v_{\phi}^2}, \quad (6)$$

где $c_{ч}$ – коэффициент сопротивления движению частицы в жидкости; $k_{ф}$ – коэффициент формы; R_c – радиус сепаратора по внешним кромкам пальцев, мм; v_r и v_{ϕ} , – составляющие скорости в радиальном и окружном направлениях соответственно, м/с; ρ_c – плотность среды внутри мельницы, кг/м³; ρ_m – плотность измельчаемого материала, кг/м³.

Если рассчитанный по формуле (6) диаметр частиц меньше либо равен конечному, то параметры подобраны верно, если больше – необходимо понизить значение скорости подачи суспензии и произвести перерасчет.

Третий этап (рисунок) расчета заключается в определении количества дисков в зависимости от параметров, рассчитанных выше, и объема рабочей камеры. На основе анализа промышленных установок и с целью создания продолжительной зоны диспергирования количество перемешивающих дисков должно быть не менее пяти. Если оно меньше, то также понижается значение скорости подачи суспензии и производится перерасчет.

На четвертом этапе (рисунок) производится расчет затрат мощности на перемешивание (N , Вт) и определение диаметра вала (d_v , м).

Выражение (7) для определения затрат мощности было получено при теоретическом анализе движения среды, обтекающей вращающийся диск [3].

$$N = 0,616\pi\rho_c\omega^2r^4k_d\sqrt{\nu\omega}. \quad (7)$$

где r – радиус дисков, м; k_d – количество дисков; ν – кинематическая вязкость среды, Па·с; ω – угловая скорость вращения диска, рад/с.

Как можно заметить, при анализе этого выражения основными параметрами, которые могут оказывать воздействие на потребляемую мощность, являются угловая скорость и радиус диска. Также можно отметить, что при проведении экспериментальных исследований было получено довольно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений мощности.

Диаметр вала (d_v , мм) ротора играет очень важную роль в процессе работы горизонтальной бисерной мельницы. Основной его недостаток – это большая консоль, на которой помимо перемешивающих дисков располагается динамический сепаратор. Хотя в процессе работы и происходит самоцентрирование вала, но при пуске и остановке мельницы возникает его смещение относительно оси и как следствие, радиальное биение. Оно приводит не только к быстрому выходу из строя подшипников качения, но и износу дорогостоящего торцевого уплотнения. Поэтому диаметр вала должен определяться из условий виброустойчивости, жесткости и прочности [5]. Можно отметить, что основными параметрами, влияющими на него, являются не только масса сепаратора и дисков, но и расстояние между подшипниками качения.

Литература

1. Козловский В. И., Вайтехович П. Е. Влияние конструктивных особенностей шаровой мельницы с мешалкой на ее эффективность // Лакокрасочные материалы и их применение. 2015. № 7. С. 43–45.
2. Козловский В. И., Вайтехович П. Е., Камлюк Т. В. Влияние размера мелющих тел на эффективность диспергирования материала в

шаровой мельнице с мешалкой // Труды БГТУ. 2016. № 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 136–141.

3. Козловский В. И., Вайтехович П. Е. Определение энергозатрат на вращение рабочего органа шаровой мельницы с мешалкой // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2016. № 5–6. С. 14–17.

4. Козловский, В. И., Вайтехович П. Е. Определение границы разделения материала в динамическом сепараторе горизонтальной бисерной мельницы // Вестник ГРГУ имени Янки Купалы. Сер. 6, Техника. 2018. № 2. С. 61–67.

5. Васильцов Э. А., Ушаков В. Г. Аппараты для перемешивания жидких сред: справочное пособие: Ленинград: Машиностроение, 1979. 272 с.

УДК 661.715

Петров О.А. Павлечко В.Н. Францкевич В.С. Козловский В.И.
(Белорусский государственный технологический университет)

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ В МНОГОТОННАЖНЫХ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВАХ

Решаемая производственная задача состояла в необходимости интенсификации процесса перемешивания нефтяного пластификатора с концентратом в высокой цилиндрической емкости с обогревом, имеющей циркуляционный контур. Причем количество вводимого концентрата не превышало 6% общего объема.

Проведенные исследования показали, что находящийся в емкости продукт нагрет неравномерно. Возле стенок за счет электрообогрева смесь имеет более высокую температуру, чем по центру аппарата. То есть имеет место термогравитационная конвекция в неравномерно нагретой жидкости [1]. Разность плотностей приводит к разности гравитационных сил. В периферийной области возле стенки емкости продукт, имеющий меньшую плотность, поднимается снизу вверх, а в центральной части с большей плотностью опускается вниз (рисунок 1).

Продукт вводится в емкость насосом по циркуляционному контуру, расположенному в нижней части. Как показали расчеты, скорость ввода продукта сопоставима со скоростью свободной циркуляции. Кроме того, при вводе продукта из-за трения о близлежащие слои со сравнительно высокой вязкостью, его скорость в результате принудительной циркуляции будет еще меньше. При вводе продукта через штуцер создается вынужденная циркуляция в объеме смеси. То есть,

направление принудительной и свободной циркуляции отличается, и первая нарушает структуру второй (рисунок 1 а и б).

Таким образом, нами было предложено осуществить направление ввода продукта от насоса вверх с помощью кольцевого коллектора, в верхней части которого имеются отверстия (рисунок 2). Через них продукт движется вверх вертикально направленными струями, что способствуют повышению скорости свободной циркуляции и интенсифицирует процесс перемешивания. Забор более холодного продукта осуществляется по центру сборника в существующий обогреваемый циркуляционный трубопровод.

Кроме этого, для интенсификации процесса перемешивания в прямолинейный участок циркуляционного контура предлагается установить статический суперкавитирующий аппарат (ССКА), предварительный расчет которого также был проведен [2, 3]. Результаты многочисленных исследований показали, что такие аппараты обладают достаточной эффективностью в ряде технологий при минимальных эксплуатационных расходах и незначительных капитальных затратах на изготовление и монтаж [4].

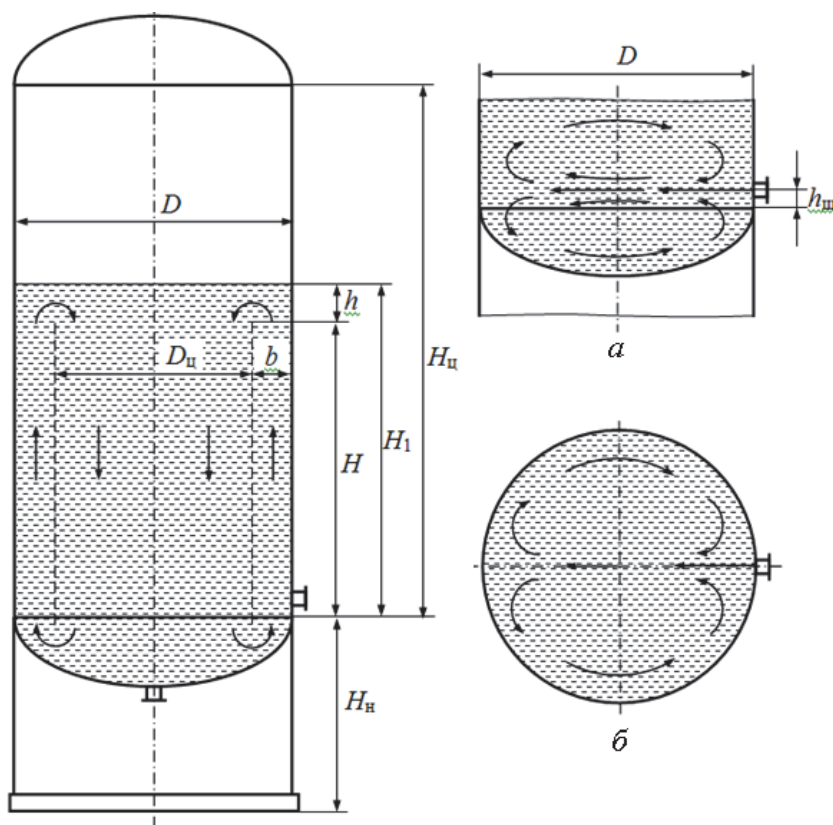


Рисунок 1 – Схема емкости-сборника с термогравитационной конвекцией жидкости (а – вид сбоку, б – вид сверху циркуляции жидкости при вводе продукта)

Одним из простейших ССКА является обтекатель, вмонтированный в сопло с конфузorno-диффузорным переходом, за которым образуется суперкаверна. Вокруг нее, преимущественно в хвостовой части, возникает поле коллапсирующих кавитационных пузырьков, в момент схлопывания которых при высоком давлении и температуре, происходит интенсивное воздействие на близлежащую область.

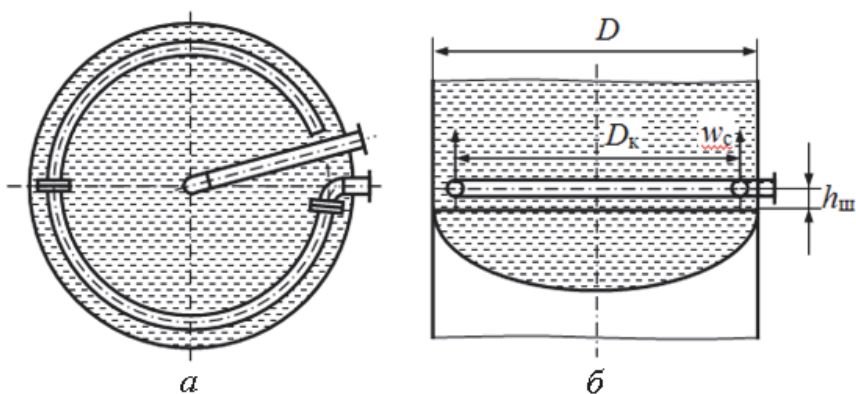
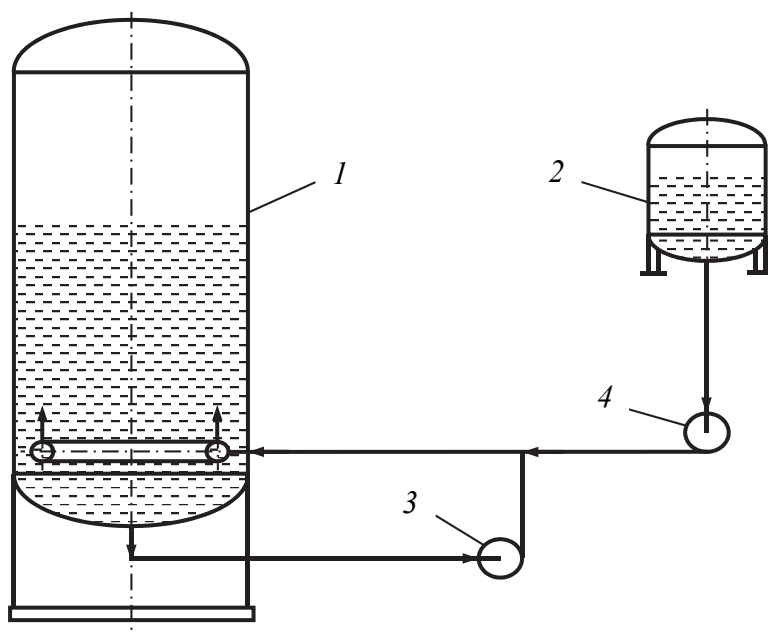


Рисунок 2 – Рекомендуемая схема ввода
(виды: а – сверху, б – сбоку)

Для равномерного распределения компонентов в нефтяном пластификаторе (масло ПН-6) и снижения продолжительности и затрат на перемешивание может быть использована схема, приведенная на рисунке 3.



1 – емкость-сборник; 2 – реактор концентрата;
3 – циркуляционный насос; 4 – насос концентрата
Рисунок 3 – Схема ввода концентрата в сборник

Сборник 1 продукта заполняется маслом. Далее насосом 3 осуществляется циркуляция реакционной смеси. Из реактора 2, заполненного концентратом, при помощи насоса 4 он вводится в циркуляционный трубопровод. В этом случае достигается более равномерное распределение компонентов реакционной смеси в основном веществе, а перемешивание продукта осуществляется не только в сборнике 1, но и непосредственно в трубопроводном контуре с вмонтированным ССКА.

Другим вариантом является заполнение первоначально пустого сборника 1 нефтяным пластификатором при помощи насоса 3 с одновременным вводом в трубопровод концентрата из реактора 2 насосом 4. В этом случае достигается равномерное распределение компонентов концентрата в масле, а гомогенизация смеси осуществляется в трубопроводе и сборнике.

Таким образом, в результате проведенной научно-технической работы, была разрешена актуальная производственная проблема по интенсификации процесса перемешивания технических жидкостей в крупнотоннажных нефтехимических производствах. Полученные результаты исследований и расчетов, предложенные технические решения могут быть использованы нами и в смежных технологических процессах, а также других областях науки и техники.

Литература

1. Брагинский, Л.Н. Перемешивание в жидких средах: Физические основы и методы расчета / Л.Н. Брагинский, В.И. Бегачев, В.М. Барабаш. – Л.: Химия, 1984. – 336 с.
2. Петров, О.А. Исследование и моделирование гидродинамических кавитаторов / О.А. Петров, П.Е. Вайтехович // Химическая промышленность сегодня. – 2003. – № 12 – С. 52–56.
3. Петров, О.А. Математическая модель расчета параметров каверны / О.А. Петров, П.Е. Вайтехович // Весці НАН Беларусі. Сер. фізико-техніч. наук. – Вып. 2. – 2004. – С. 35–37.
4. Петров, О.А. Кавитационные технологии в промышленности. Направления использования / О.А. Петров, В.С. Францкевич, В.И. Козловский // Нефтехимический комплекс. – 2018. – № 1(17) Декабрь 2018. – С. 5–8.
5. Pavlechko, V. N. Coupling Between Velocities in a Radial Supercharger / V. N. Pavlechko, O. A. Petrov // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – Volume 87, Issue 2. – 2014. – p. 359-366.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ РЕГУЛЯРНО-СТРУКТУРИРОВАННЫХ НАСАДОК

Одним из перспективных направлений модернизации массообменных аппаратов является установка в них в качестве контактных устройств регулярных структурированных насадок [1]. Это подтверждено в работе [2] авторов данной статьи. В ней приведены результаты исследований эффективности массопередачи эталонной насадки в виде колец Рашига и трех структурированных насадок. Эти исследования проводились в абсолютно одинаковых условиях при идентичных геометрических и технологических параметрах. И хотя эксперименты по эффективности показали преимущества одной из регулярных насадок, их нельзя считать вполне адекватными. Этот вопрос можно объективно решить только при реализации технико-экономического сравнения.

В качестве критерия оптимизации контактных устройств использовался коэффициент экономической эффективности

$$E_э = \pm \left(1 - \frac{\min \text{ПрЗ}_i}{\min \text{ПрЗ}_э} \right). \quad (1)$$

где ПрЗ_i , $\text{ПрЗ}_э$ – приведенные затраты на проведение процесса абсорбции i -го и эталонного контактного устройства, руб./т.

Знак «плюс» означает экономическую целесообразность применения i -го контактного устройства по сравнению с эталонным.

Под приведенными затратами понимается сумма затрат, приходящихся на единицу продукции. Например для процесса абсорбции приведенные затраты

$$\text{ПрЗ}_i = Э_3^c + Э_3^п + K_3. \quad (2)$$

где $Э_3^c$ – эксплуатационные затраты на подачу сырья руб./т.; $Э_3^п$ – эксплуатационные затраты на подачу поглотителя руб./т.; K_3 – капитальные затраты, руб./т.

Такая методика может быть использована на стадии экспериментальных исследований, когда сравниваются контактные устройства с большой разницей в допустимых скоростях газовой фазы [3]. В результате

этого существенно изменяется диаметр аппарата, а значит металлоемкость и капитальные затраты.

В данной работе сравниваются различные виды насадок с небольшим интервалом по расходным характеристикам, в частности по скорости газовой фазы. Поэтому капитальные затраты будут оставаться неизменными. В приложении к экспериментальным исследованиям затраты на подачу поглотителя (воды) также не значительны. Все вышесказанное свидетельствует о возможности проводить технико-экономическое сравнение различных видов насадок только по затратам на подачу газа.

Таким образом, мы приходим к известному и широко используемому критерию, называемому удельными энергозатратами

$$J = \frac{N}{Q}, \frac{\text{Вт} \cdot \text{с}}{\text{м}^3}. \quad (3)$$

где N – мощность, затрачиваемая на подачу газа, Вт; Q – расход газа (производительность), $\text{м}^3/\text{с}$.

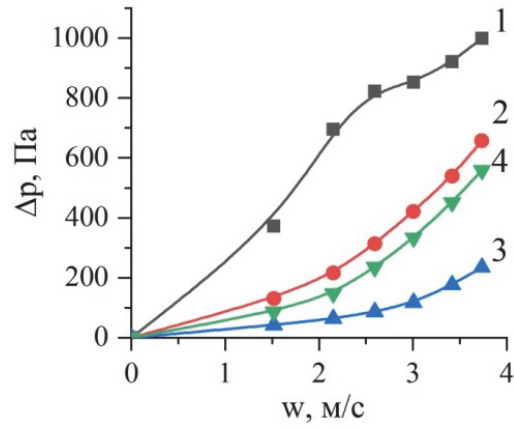
Этот критерий связывает два основных количественных параметра, характеризующих работу машины (аппарата). Но на энергозатраты оказывает влияние и качественный параметр процесса массопередачи, в качестве которого выступает его эффективность. Это в определенной мере степень приближения к идеальному результату (к равновесию). Эффективность массопередачи $E \leq 1,0$ выражается в долях или процентах.

Мощность, затрачиваемая на перемещение сплошной среды (газа), $N = p \cdot Q$, где давление $p \geq \Delta p$, которое должно быть больше гидравлического сопротивления Δp . С учетом этого и эффективности массопередачи, выражение (3) для удельных энергозатрат примет вид:

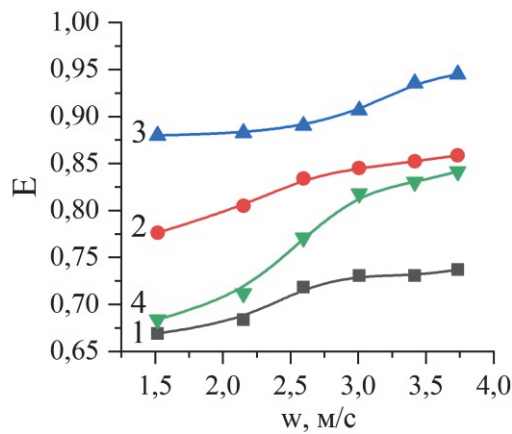
$$J = \frac{\Delta p}{E}, \frac{\text{Вт} \cdot \text{с}}{\text{м}^3}. \quad (4)$$

Причем, несмотря на сокращение параметра Q , единицу измерения удельных энергозатрат можно оставить в неизменном виде.

Данные по изменению эффективности массопередачи и гидравлического сопротивления (рис. 1, 2) от скорости газа для различных видов насадок при одной (средней) плотности орошения $q = 0,0036 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$, получены нами в предыдущей работе [2]. Они определялись при десорбции CO_2 из воды.

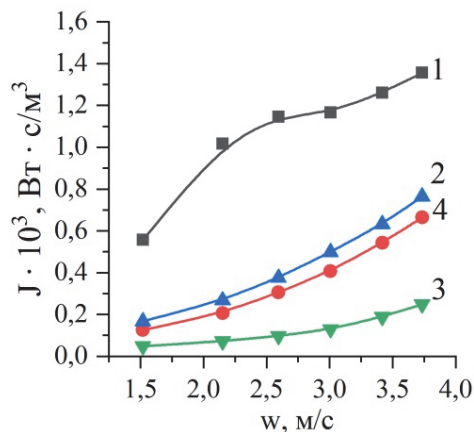


**Рисунок 1 – Гидравлическое сопротивление регулярных насадок:
1 – сотовая; 2 – кольца Рашига; 3 – зигзагообразная; 4 – волнообразная**



**Рисунок 2 – Эффективность массопередачи для регулярных насадок:
1 – сотовая; 2 – кольца Рашига; 3 – зигзагообразная; 4 – волнообразная**

Удельные энергозатраты рассчитывались по формуле (4). Их изменение от скорости газа показано на рисунке 3.



**Рисунок 3 – Удельные энергозатраты регулярных насадок:
1 – сотовая; 2 – кольца Рашига; 3 – зигзагообразная; 4 – волнообразная**

Наши исследования и расчеты показали, что зигзагообразная насадка имеет лучшие технико-экономические показатели по сравнению с другими. Она характеризуется меньшим гидравлическим сопротивлением и более высокой эффективностью. Более того, все указанные параметры изменяются плавно без резких скачков во всем диапазоне изменения скоростей газа, что свидетельствует о стабильности режима работы зигзагообразной насадки. Следовательно конструкцию данного типа можно считать наиболее выгодной и использовать для проведения дальнейших исследований.

Литература

1. Каган А. М., Лаптев А. Г. Контактные насадки промышленных теплообменных аппаратов: монография. – Казань: Отечество, 2013. – 454 с.

2. Вайтехович П. Е., Мытько Д. Ю. Сравнительный анализ эффективности регулярных насадок для массообменных аппаратов // Труды БГТУ. 2020. № 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. С. 44–49.

3. Вайтехович П. Е. Разработка и исследование вихревых массообменных аппаратов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. Минск, 1982. 211 с.

УДК 621.926

Боровский Д.Н., Гребенчук П.С., Гарабажиу А.А.
(Белорусский государственный технологический университет)

ПОМОЛ СТЕКЛОБОЯ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

В последнее время наиболее актуальной задачей в различных отраслях промышленности является переработка и утилизация отходов стекла. Переработанное стекло легко возвращается в производственный цикл при изготовлении различных видов листового и бутылочного стекла, теплоизоляционного волокна и иных строительных материалов на его основе. Помимо экономии сырья, введение стекловолокна в состав стекольной шихты снижает ее температуру плавления и уменьшает время варки, что позволяет экономить до 10% электроэнергии, затрачиваемой на процесс.

В Республике Беларусь стеклобой применяется в сравнении с другими странами сравнительно недавно, поэтому рациональный подход к переработке сырья и использования его в технологических целях достаточно актуален. Стекло относится к высокоабразивным материалам средней прочности, не меняющим своих свойств с увеличением влажности.

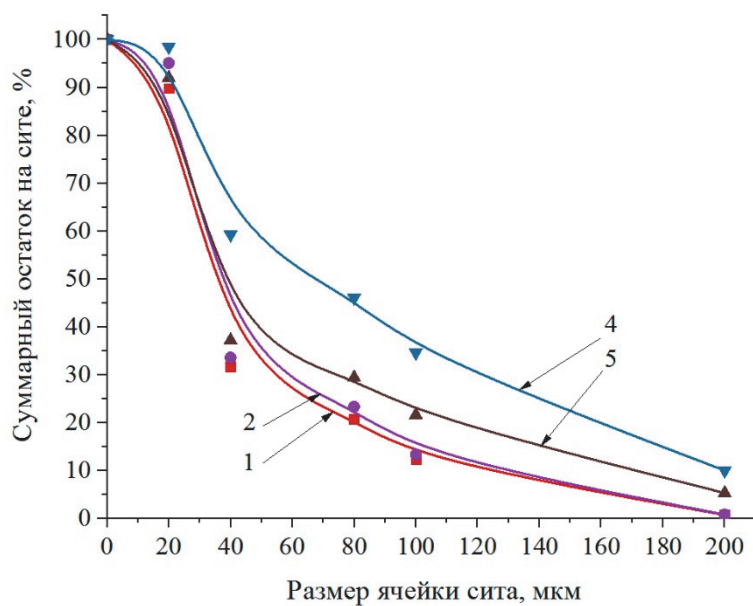
Одними из помольных агрегатов для тонкого измельчения стекла являются мельницы с шаровой загрузкой различных конструкций [1 – 3], наиболее эффективные из них – планетарные мельницы. При измельчении материала на него в размольных стаканах планетарной мельницы действует комплексное разрушающее воздействие: раздавливание, истирание и удар, которое приводит к интенсивному помолу [4].

Данная работа – это продолжение исследований процесса помола стеклобоя в мельницах различных конструкций [5]. Целью данных экспериментальных исследований являлось изучения процесса помола в планетарной мельнице в зависимости от времени помола, а также процентного соотношения мелющих тел и измельчаемого стеклобоя. Эффективность помола оценивалась по фракционному составу, который был получен на рассеивающей машине фирмы Retsch AS 200 (Германия) с набором сит 20, 40, 80 100 и 200 мкм.

В качестве объекта для экспериментальных исследований была выбрана вертикальная планетарная мельница периодического действия с максимальной угловой скоростью стаканов $\omega = 140$ рад/с. Ее основные геометрические параметры следующие: $L_B = 90$ мм, $D_B = 120$ мм, $k = 0,24$ и $b = 1,7$. Стаканы заполнялись мелющими телами и измельчаемым материалом в различном объемном соотношении. Для проведения экспериментов использовались мелющие тела $d_{шт} = 18$ мм, выполненные из стали ШХ15, а стаканы – из стали 45.

Помол стеклобоя осуществлялся в течение трех промежутков времени – 5, 10 и 15 мин., и при различном процентном соотношении мелющих тел к измельчаемому материалу – 1:1, 1:0,8, 1:0,5 и 1:0,3. Степень заполнения мелющими телами оставалась фиксированной и составляла 30% от внутреннего объема помольного стакана.

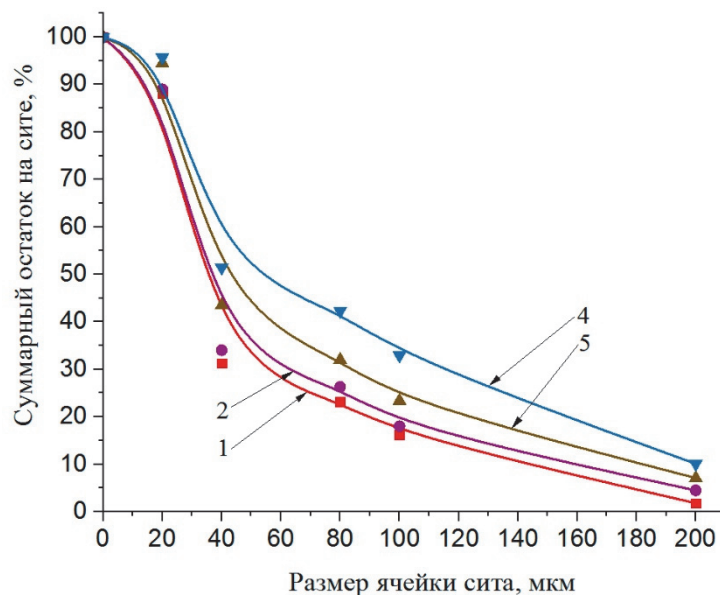
По результатам экспериментов были построены графические зависимости фракционного состава продукта при различных видах измельчения (рис. 1 – 3). Суммарную характеристику крупности материала в виде кривой строим «по плюсу», т.е. по суммарному остатку материала на ситах, начиная с самых крупных.



1 – 1:1; 2 – 1:0,8; 3 – 1:0,5; 4 – 1:0,3

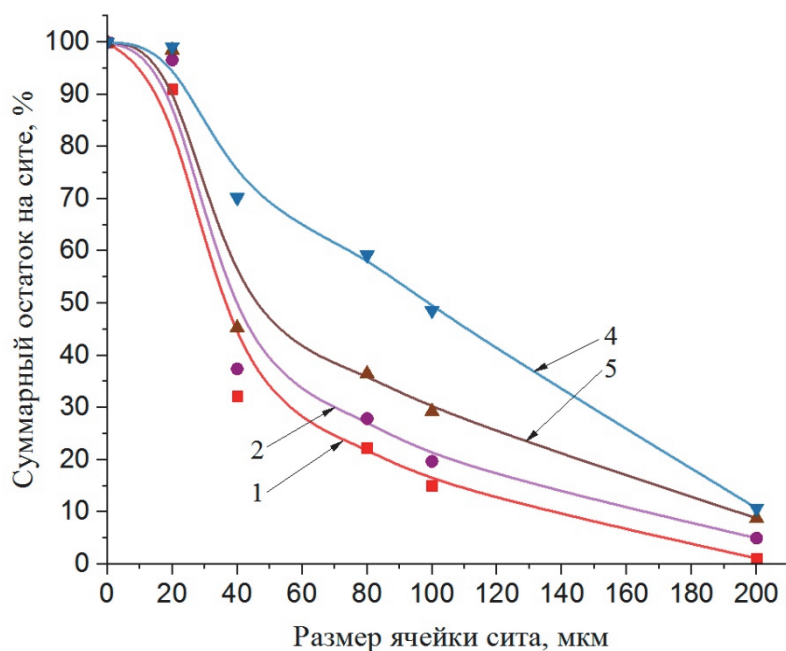
Рисунок 2 – Фракционный состав стеклобоя при помоле 5 мин

Из построенных графических зависимостей видно, что при увеличении степени заполнения измельчаемым продуктом помольных стаканов при фиксированном проценте мелющих тел тонина готового порошка увеличивается. Причем дисперсность готового продукта при соотношении 1:1 и 1:0,8 при 5 мин. измельчения практически идентична (рис. 1), заметные отличия наблюдаются только при помоле свыше 10 мин. (рис. 2 и 3).



1 – 1:1; 2 – 1:0,8; 3 – 1:0,5; 4 – 1:0,3

Рисунок 3 – Фракционный состав стеклобоя при помоле 10 мин



1 – 1:1; 2 – 1:0,8; 3 – 1:0,5; 4 – 1:0,3

Рисунок 4 – Фракционный состав стеклобоя при помоле 15 мин

При степени заполнения 1:1 и 1:0,8 остаток на сите 200 мкм практически отсутствует и составляет в зависимости от времени $0,7 \div 5,1\%$. В данном случае в помольном стакане на материал воздействует большее раздавливающее, истирающее и ударное усилия. В то же время для соотношений 1:0,5 и 1:0,3 остаток повышается – $5,3 \div 10,7\%$. Это связано с тем, что при меньшем количестве материала может наблюдаться отсутствия контакта его с мелющими телами и, как следствие, не будет происходить его измельчение.

Полученные результаты экспериментов позволили оценить эффективность процесса измельчения стеклобоя в планетарной мельнице. Построенные по экспериментальным данным графики наглядно показывают, что для достижения наибольшего процента частиц с размером меньше 100 мкм целесообразно применять соотношение мелющие тела к материалу 1:1.

Литература

1. Вайтехович, П.Е. Интенсификация и моделирование процессов диспергирования в поле инерционных сил / П.Е. Вайтехович. – Минск: БГТУ, 2008. – 220 с.
2. Вайтехович, П.Е. Моделирование движения загрузки в быстроходных измельчающих агрегатах / П.Е. Вайтехович, В.С. Францкевич, П.С. Гребенчук, Д.Н. Боровский // Механика машин, механизмов и материалов. – 2014. – №4 (29). – С. 82-86.

3. Семененко, Д.В. Влияние конструктивных и технологических параметров горизонтальной планетарной мельницы на эффективность процесса измельчения: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д.В. Семененко; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2014. – 20 с.

4. Вайтехович, П.Е. Разрушающее воздействие мелющих тел в горизонтальной планетарной мельнице при различных способах обкатки помольных барабанов / П.Е. Вайтехович, Д.Н. Боровский // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2019. – №2. – С.3-6.

5. Гребенчук, П.С. Тонкое измельчение стеклобоя в мельницах различных конструкций / П.С. Гребенчук, Д.Н. Боровский // Вестник ПГУ. Сер. В, Промышленность. Прикладные науки. – 2018. – Новополоцк. – №3. – С. 79-83.

УДК 621.921.1

Волк А. М., Вилькоцкий А. И., Саевич Н. П.
(Белорусский государственный технологический университет)

К ВОПРОСУ РАСЧЕТА МОЩНОСТИ НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЕ

Перемешивание жидких сред является весьма распространенным в промышленности процессом. Оно используется для приготовления эмульсий, суспензий, растворов и т.д., для интенсификации тепловых, массообменных и химических процессов. В результате перемешивания достигают диспергирования одной фазы в другой, равномерного распределения компонентов системы по объему аппарата, обновления поверхности контакта фаз, обеспечивают подвод новых порций вещества в зону контакта.

Наиболее распространено перемешивание механическими мешалками. Механические мешалки – это твердые тела, совершающие в жидкости вращательное (реже возвратно-поступательное или колебательное) движение. Механическое перемешивание, как правило, осуществляется в тех же аппаратах, в которых непосредственно осуществляются технологические процессы: реакторах, нейтрализаторах и т.д.

Качество перемешивания зависит от конструкции перемешивающего устройства, а также от количества энергии, подведенной к единице объема перемешиваемой среды, т.е. от мощности, затрачиваемой на перемешивание.

Затрачиваемую на перемешивание мощность N , Вт, принято рассчитывать по зависимости [1, 2]:

$$N = K_N \rho n^3 d_M^5, \quad (1)$$

где K_N – коэффициент, называемый критерием мощности; ρ – плотность жидкости, кг/м³; n – частота вращения мешалки, с⁻¹; d_M – диаметр мешалки, м.

В общем случае значение критерия мощности зависит от типа мешалки, режима перемешивания, конструкции аппарата, свойств перемешиваемой среды. Для наиболее изученных конструктивных вариантов в справочной и учебной литературе [2, 3] приводятся экспериментальные кривые $K_N = f(\text{Re}_c)$, где $\text{Re}_c = \frac{\pi n d_M^2 \rho}{\mu}$ – центробежный критерий Рейнольдса; μ – динамическая вязкость Па·с.

При конструировании нестандартного оборудования возникает сложность в определении значений K_N . В этом случае расчет мощности на перемешивание следует проводить по методикам, учитывающим непосредственное взаимодействие лопастей мешалки с перемешиваемой средой.

Рассмотрим расчет мощности на перемешивание для лопастной мешалки с прямоугольными полулопастями, расчетная схема которой представлена на рис. 1.

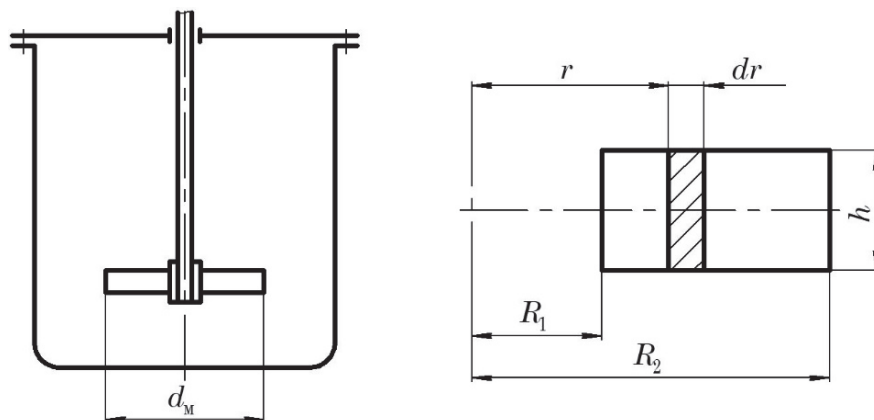


Рисунок 1 – Схема к расчету мощности на перемешивание для мешалки с прямоугольными полулопастями

Введем следующие обозначения геометрических параметров полулопасти: ширина h , начальный радиус R_1 , конечный – R_2 .

Выделим элементарную площадку $dS = dr \cdot h$ лопасти, которая вращается с частотой n , с⁻¹.

Скорость движения элементарной площадки (окружная скорость) будет равна

$$w = 2\pi nr. \quad (2)$$

На движущуюся элементарную площадку dS действует элементарная сила сопротивления dF , Н, определяемая по зависимости [4]:

$$dF = \zeta dS \frac{w^2 \rho}{2}, \quad (3)$$

где ζ – коэффициент сопротивления среды, зависящий прежде всего от характера движения тела и его формы.

Значение элементарной мощности, затрачиваемой на преодоление сил сопротивления жидкости, можно определить по зависимости

$$dN = wdF = \zeta \frac{w^3 \rho}{2} dS = \zeta \frac{(2\pi)^3 \rho}{2} hn^3 r^3 dr. \quad (4)$$

Интегрируя последнюю зависимость по длине лопасти от R_1 до R_2 , получим формулу для расчета мощности на перемешивание

$$N = z \int_{R_1}^{R_2} dN = z \zeta \frac{(2\pi)^3 \rho}{2} hn^3 \frac{R_2^4 - R_1^4}{4} = z \zeta \pi^3 \rho hn^3 (R_2^4 - R_1^4), \quad (5)$$

где z – количество лопастей мешалки.

Рассмотрим расчет мощности на перемешивание для мешалок с более сложной формой лопастей. Например, при перемешивании высоковязких сред применяются якорные мешалки, форма лопастей которых может повторять форму полусферического или эллиптического днища аппарата, в котором она установлена.

Рассмотрим расчет мощности на перемешивание для якорной мешалки в форме полукольца, ограниченного радиусами R_1 и R_2 . Расчетная схема мешалки представлена на рис. 2.

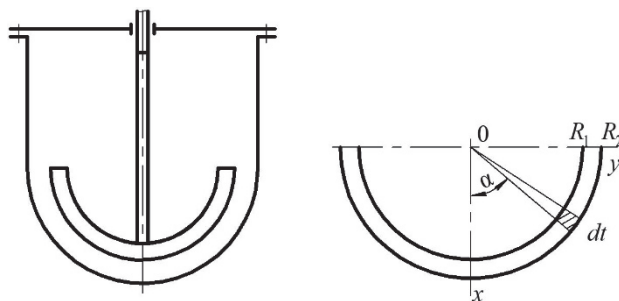


Рисунок 2 – Схема к расчету мощности на перемешивание для якорной мешалки в виде полукольца

Для этого случая площадь элементарной площадки dS и ее окружная скорость w определяются по зависимостям:

$$dS = r dr dt. \quad (6)$$

$$w = 2\pi n y. \quad (7)$$

Элементарная мощность, затрачиваемая на преодоление сил сопротивления жидкости

$$dN = \zeta \frac{(2\pi)^3 \rho}{2} n^3 y^3 r dr dt = \zeta 4\pi^3 \rho n^3 r^4 \sin^3 t \cdot r dr \cdot dt. \quad (8)$$

После интегрирования с учетом геометрических параметров лопасти мешалки получим

$$N = 2\zeta 4\pi^3 \rho n^3 \int_{R_1}^{R_2} r^4 dr \int_0^\alpha \sin^3 t dt = \zeta \frac{8}{5} \pi^3 \rho n^3 (R_2^5 - R_1^5) \left(\frac{2}{3} - \cos \alpha + \frac{\cos^3 \alpha}{3} \right) \quad (9)$$

Для якорной мешалки в форме полуэллипса с полуосями a и b , расчетная схема которой представлена на рис. 3, площадь элементарной площадки dS можно выразить следующим образом

$$dS = h r dt, \quad (10)$$

где h – ширина лопасти мешалки; $r = \sqrt{a^2 \cos^2 t + b^2 \sin^2 t}$ – текущий радиус.

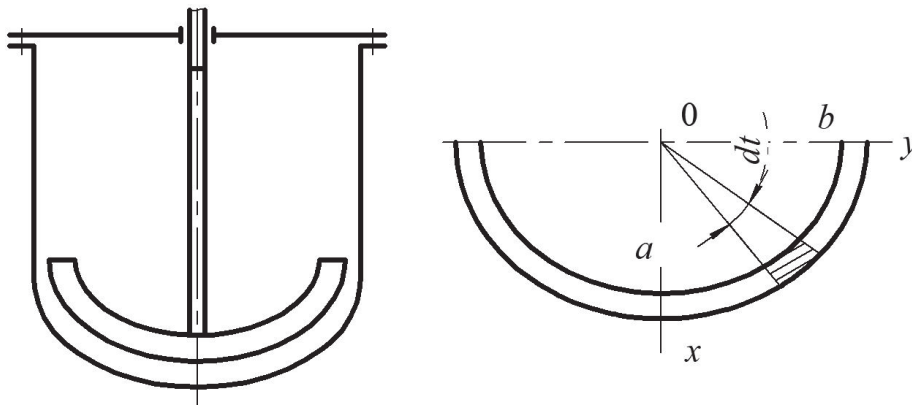


Рисунок 3 – Схема к расчету мощности на перемешивание для якорной мешалки в форме полуэллипса

Значение элементарной мощности, затрачиваемой на преодоление сил сопротивления жидкости

$$dN = \zeta 4\pi^3 \rho n^3 h \sqrt{a^2 \cos^2 t + b^2 \sin^2 t} b^3 \sin^3 t dt. \quad (11)$$

Мощность на перемешивание будет равна

$$N = 2\zeta 4\pi^3 \rho n^3 h b^3 \int_0^\alpha \sqrt{a^2 \cos^2 t + b^2 \sin^2 t} \sin^3 t dt. \quad (12)$$

Необходимо отметить, что значения мощности, рассчитанные по формулам (5), (9) и (12), получены при допущении, что перемешиваемая среда неподвижна, что больше соответствует перемешиванию в момент запуска мешалки.

Литература

1. Стренк, Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками /Ф. Стренк–Польша 1971, пер. с польского под ред. Шупляка И.А. — Л.: «Химия», 1975 – 384 с.
2. Калишук, Д. Г. Процессы и аппараты химической технологии: учеб.-метод. пособие / Д. Г. Калишук, Н. П. Саевич, А. И. Вилькоцкий. – Минск: БГТУ, 2011. – 426 с.
3. Процессы и аппараты химической технологии. Гидромеханические процессы / И.В.Войтов и др; под ред. И.В.Войтова – Мн.: БГТУ, 2019. – 352 с.
4. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М.: Химия, 1975. – 752 с.

УДК 681.5

А.В. Касперович, О.Г. Барашко
(БГТУ, г. Минск)

РАСЧЕТ ОБЩЕЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ ПРИ АГРЕГИРОВАНИИ ИНФОРМАЦИИ

При расчете общей эффективности оборудования (ОЕЕ) за основу примем промышленное предприятие полного цикла (две смены по десять часов). За 10 рабочих дней фиксировалось время простоев оборудования по любым причинам (таблица 1).

В нашем примере РОТ будет равно рассматриваемому периоду умноженному на рабочее время обоих смен, то есть: $10 \cdot 10 \cdot 2 = 200$ часов.

Если учитывать плановые остановки в 1 час каждый день, то PSD будет равно: $1 \cdot 10 = 10$ часов. Тогда $PPT = 200 - 10 = 190$ часов. Именно такое время предприятие предполагает потратить на производство продукции. Для нашего случая $DTL = 2001$ мин. или 33.35 часа. Следовательно, $OT = 190 - 33,35 = 156,65$. Отсюда критерий доступности равен: $A = 156.65 / 190 = 0,8245$ или 82.45%. Критерий производительности будет равен: $P = (7356 \cdot 1) / (156,65 \cdot 60) = 0.782$ или 72,8% для времени цикла 1 т/мин. Соответственно, критерий качества равен: $Q = 7334 / 7356 = 0.997$ или 99,7%. Таким образом общая эффективность будет равна: $OEE = 0.8245 \cdot 0.782 \cdot 0.997 = 0.643$ или 64.3%.

Таблица 1 – Простой и брак при выпуске продукции

День	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Всего
Простой (мин)	98	311	252	131	226	61	149	315	246	212	2001
Брак(т)	0	2	3,3	1,5	1,3	0	1	3,8	2	5	19,9
Партия(т)	795	683	799	922	556	737	911	645	646	662	7356
Выра-ботка(т)	795	681	795	920	554	737	910	641	644	657	7334

По мировому стандарту World Class Manufacturing, рассчитываемые критерии должны быть: $A \geq 90\%$, $P \geq 95\%$, $Q \geq 99\%$ и $OEE \geq 85\%$. По показателю Q уровень высокий (99,7%), но остальные показатели хуже, т.е. высокий уровень качества не гарантирует высокий уровень эффективности работы предприятия. Для повышения эффективности производства следует эффективно внедрять системы быстрой переналадки и автоматизированной системы сбора данных.

Содержание

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ	I
Приветственное слово Председателя Белорусского государственного концерна по нефти и химии <i>А.А. Рыбакова</i>	I
<i>Войтов И.В.</i> Научно-технологическое обеспечение развития нефтехимического комплекса Республики Беларусь	II
СЕКЦИЯ I. ПЕРСПЕКТИВЫ, СТРАТЕГИЯ РАЗВИТИЯ И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.....	1
<i>Гайле А.А., Клементьев В.Н., Воробьёва А.Р.</i> Получение экологически чистых пластификаторов для шинной промышленности экстракционной очисткой тяжёлого ароматического сырья от канцерогенных полициклоаренов	1
<i>Гюльмалиев А.М., Кондратьев А.Г., Жагфаров Ф.Г.</i> Термодинамика реакции синтеза 1,3-бутадиена из продуктов разложения диметилового эфира.....	4
<i>Дауди Д. И., Хакимов А.Р., Ишмурзин А.А., Кодряну Н.П.</i> Проект комплекса по производству метионина на основе предприятия «НЕВИННОМЫССКИЙ АЗОТ»	6
<i>Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г.</i> Газоперерабатывающие предприятия России – источники сырья для нефтегазохимии. Проблемы и пути решения	9
<i>Якубовский С.Ф., Булавка Ю. А., Шульга Е.А., Вашкова Н.С.</i> Суперпластификаторы для бетонной смеси на основе тяжелой смолы пиролиза	14
<i>Исмаилов Т.А., Сулейманова С.С., Асадова С.Б., Тагирова Ф.Ф., Гафарова М.Э.</i> Синтез амидов и сульфопроизводных комплексных солей на основе некоторых растительных масел и исследование их против сероводородной коррозии	17
<i>Юсевич А.И., Трусов К.И., Осипенок Е.М., Куземкин Д.В., Шашок Ж.С.</i> Влияние катионного катализа на выход и свойства продуктов полимеризации тяжелой пиролизной смолы.....	18
<i>Грачек В.И., Поликарпов А.П., Боброва В.В., Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р.</i> Новый катализатор получения растворимых полиимидов	22
<i>Степанович Ю. А., Шрубок А. О.</i> Применение ИК-спектроскопии для определения стабильности полимерно-битумных вяжущих при хранении	26

<i>Хаппи Вако Б. Ж., Шрубок А. О.</i> Модификация битумов вторичным полиэтилентерефталатом	29
<i>Ивановская И. С., Ивановский В. В.</i> Региональные цепочки добавленной стоимости в нефтехимической промышленности Республики Беларусь	31
<i>Горбаченко В.С.</i> Алгоритм выбора мероприятий по защите от хлоридных солей на скважинах НГДУ «РЕЧИЦАНЕФТЬ».....	35
<i>Дегтярёв Ф.В.</i> Ингибирующий буровой раствор для бурения глинистых отложений надсолевого комплекса припятского прогиба.....	39
<i>Аль-Разуки А. А., Грушова Е. И., Шариф А. С., Карпенко О. В., Жолнеркевич В. И.</i> Перспективные растворители для интенсификации процесса низкотемпературной депарафинизации	42
<i>Ивановский В. В.</i> Обзор экономического состояния производителей химической продукции в Республике Беларусь	46
<i>Карсеко К.С.</i> Оценка эффективности пав-полимерного заводнения с помощью гидродинамического моделирования	50
<i>Будник Н.И.</i> Результаты внедрения технологии увеличения нефтеотдачи засоленных пород-коллекторов на Березинском нефтяном месторождении (Припятский прогиб).....	54
<i>М.Л. Мельникова, Д.В. Сердюков.</i> Применение электрохимически активированной воды с целью увеличения конечного коэффициента извлечения нефти.....	59
<i>Антусёва А.В., Кудина Е.Ф., Ткачёв Д.В.</i> Композиционные материалы на основе дисперсного гидросиликата натрия для условий карбонатных и терригенных коллекторов нефтяных месторождений Республики Беларусь.....	62
<i>Гришин П. Ф., Ермак А. А.</i> Методы адсорбционной очистки гидрокрекингových базовых масел и их эффективность.....	64
<i>В.О. Кученёв.</i> Сравнение результатов испытаний коррозионной стойкости отдельных марок стали нефтегазопроводных труб для условий эксплуатации РУП «Производственное объединение «Белоруснефть».....	67
СЕКЦИЯ II. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ.....	72
<i>Охотина Н.А., Панфилова О.А., Миннегалиев И.И., Долинская Р.М.</i> Модификация термопластичных вулканизатов на основе нитрильного каучука и полипропилена сополимерами этилена с винилацетатом	72

<i>Прокопчук Н.Р., Долинская Р.М.</i> Изготовление формовых резинотехнических изделий на основе вторичного сырья	75
<i>Касперович О.М., Петрушеня А.Ф., Ленартович Л.А., Хоменок К.А.</i> Исследование влияния термоэластопласта на совместимость в смесях на основе полиамида-11 и полиэтилена	77
<i>Авдейчик С. В.</i> Методологические принципы создания нанокomпозиционных материалов на основе промышленных термопластов...	79
<i>Авдейчик С. В., Струк В. А., Антонов А. С., Гольдаде В. А.</i> Методология выбора компонентов для функциональных нанокomпозитов на основе термопластов.....	83
<i>Прокопчук Н.Р., Глоба А.И., Лантик И.О.</i> Модификация нано-алмазными частицами водно-дисперсионных грунтовок и эмали	87
<i>Авдейчик С. В., Струк В. А., Антонов А. С., Гольдаде В. А.</i> Нанокomпозиционные материалы на основе термопластичных матриц: методология разработки и опыт применения	91
<i>Огородников В.А., Щербина Л.А., Будкуте И.А.</i> Исследование свойств ионообменных материалов на основе сополимеров акрилонитрила и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты	95
<i>Ощепков М.Ю., Шилько С.В., Дробыш Т.В.</i> Полимерные металлостеклокомпозиции	99
<i>Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Вишневский К.В.</i> Методы изготовления керамики в системах V_4C-ZrB_2 , V_4C-CrB_2 ...	102
<i>Прокопчук Н.Р., Долинская Р.М., Полоз А.Ю., Эбич Ю.Р.</i> Оценка совместимости основных составляющих эпоксидных композиций холодного отверждения.....	106
<i>Савицкая Т.Ю., Вишневский К.В., Богданович Ю.В.</i> Применение метода динамической термогравиметрии для количественного анализа эластомерных композиций.....	108
<i>Савицкая Т.Ю., Вишневский К.В., Кочко Е.Н.</i> Применение метода динамической термогравиметрии для идентификации различных марок технического углерода	111
<i>Синельникова Ю.Е., Уваров Н.Ф., Савицкая Т.Ю.</i> Темплатный синтез мезопористых углеродных материалов	113
<i>Флюрик Е.А., Крутько Э.Т.</i> Изучение воздействия микроорганизмов на полипиромеллитимидные полимеры	116
<i>Щербина Л.А., Харитонович А.Г., Будкуте И.А.</i> Синтез волоконобразующих терсополимеров на основе акрилонитрила в системе «диметилформамид – вода»	119
<i>Яблонская Е.И., Прокопчук Н.Р.</i> Особенности получения новых алкидно-стирольных смол на основе жирных кислот таллового масла.....	122

<i>Кротова О.А., Касперович А.В., Шашок Ж.С., Усс Е.П.</i> Исследование влияния кремнекислотных наполнителей на свойства эластомерных композиций на основе полярного каучука	126
<i>Кротова О.А., Касперович А.В., Шашок Ж.С., Усс Е.П.</i> Исследование свойств эластомерных композиций с диоксидом кремния.....	129
<i>Ленартович Л.А., Прокопчук Н.Р., Касперович О.М, Марач Д.Г.</i> Совместное влияние функциональных добавок на термостабильность полимерных композиций	132
<i>Люштык А.Ю., Каюшников С.Н., Ипонова Е.Ю., Чилек М.С., Песецкий С. С., Адериха В. Н., Шашок Ж.С., Усс Е.П.</i> Особенности свойств шинных резин с волокнистыми наполнителями	135
<i>Прокопчук Н.Р., Вишневская Т.А., Крауклис А.В., Можейко Ю.М.</i> Упрочнение ПЭТФ нитей углеродными нанотрубками	138
<i>Шашок Ж.С., Усс Е.П., Кротова О.А., Лешкевич А.В.</i> Технологические свойства эластомерных композиций с бутиловым регенератом	141
<i>Карпович О.И., Наркевич А.Л.</i> Технология переработки смешанных полимерных отходов.....	145
<i>Гулаев Н.А., Можейко Ю.М.</i> Организация производства сополимера полиэтилентерефталата – полимера для упаковки из отечественного сырья.....	149
<i>Khatia Ananiashvili¹, Mikheil Okrosashvili¹, Tamar Loladze¹, Natalia Valko².</i> Study of tantalum and niobium coatings on copper substrates obtained by electron-beam technology	153
<i>Евстигнеева В.П., Богдевич Д.И., Валько Н.Г.</i> Электроосаждение Ni/Ag композиционных покрытий с наночастицами Ag, полученными методом лазерной абляции	157
<i>Касперович А.В., Фарафонов В.Н., Шевчик А.В., Боброва В.В., Барашко О.Г., Валько Н.Г., Ян Крмела.</i> Модификация вулканизатов на основе каучуков специального назначения с использованием ионизирующих излучений.....	159
<i>Касперович А.В., Фарафонов В.Н., Шевчик А.В., Боброва В.В., Валько Н.Г., Крмела Ян.</i> Исследование влияния ионизирующего излучения на эксплуатационные характеристики вулканизатов на основе каучуков специального назначения.....	161
<i>Валько Н.Г., Ван дер Вел Д.Д., Книга В.А., Касперович А.В.</i> Исследование влияния рентгеновского излучения на степень кристалличности эластомеров	162
<i>А. В. Полховский, С. А. Прохорчик, С. В. Шетько, Е. В. Ручкина.</i> Разработка конструкции облегченных спортивно-беговых пластиковых лыж.....	164

<i>Krmela Jan, Krmelová Vladimíra, Gavendová Mária, Bakošová Alžbeta, Kasperovich Andrei, Sadjiep Sylvain. Methods for determining the physico-mechanical properties of polymers.....</i>	168
СЕКЦИЯ III. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ.....	172
<i>Черкасова Т.Г., Субботин С.П., Черкасова Е.В., Папин А.В., Тихомирова А.В., Неведров А.В., Васильева Е.В. Актуальные проекты в области химии угля и техногенных отходов.....</i>	172
<i>Цыганов А.Р., Томсон А.Э., Соколова Т.В., Царюк Т.Я., Пехтерева В.С. Особенности применения природных и синтетических сорбционных материалов для очистки водных сред от нефтемаслопродуктов</i>	175
<i>Томсон А.Э., Наумова Г.В., Жмакова Н.А., Макарова Н.Л., Овчинникова Т.Ф., Цыганов А.Р. Биологически активная пектин- и меланоидинсодержащая кормовая добавка.....</i>	179
<i>Залыгина О.С., Латош Е.С. Исследование возможности переработки скопа.....</i>	182
<i>Лихачева А.В., Розыкулыев Х.Д. Направления использования реактивов с истекшим сроком хранения.....</i>	186
<i>Медяк Г.В., Шункевич А.А., Поликарпов А.П., Пансевич В.В., Акулич З.И. Очистка воздуха от диоксида серы с использованием волокнистых анионитов фибан.....</i>	189
<i>Ушакова Е. С., Черепова А. Е. Влияние режима термообработки на создание магнетитового ядра для магнитных нефтесорбентов</i>	193
<i>Залыгина О.С., Черасова В.И., Беляева О.Д. Исследование возможности получения пигментов из отработанных электролитов хромирования</i>	197
СЕКЦИЯ IV. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕПЛООБМЕННОЙ АППАРАТУРЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. ЦИФРОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ	201
<i>Бородавко В.И., Воробьев В.В., Таболич А.В., Семененко Д.В. Применение центробежно-ударных дробилок для получения высококачественной продукции</i>	201
<i>Вайцяховіч П.Я. Агульны падыход да вызначэння тэхналагічных параметраў машын і апаратаў</i>	204
<i>Кузьмин В.В., Францкевич В. С., Лепесбаев И. Б. Применение раскручивающих устройств для снижения гидравлического сопротивления в высокоэффективных циклонах СЦН-40.....</i>	208

<i>Высоцкая Н.А., Францкевич В.С.</i> Получение NPK-удобрений методом окатывания	212
<i>Павлечко В.Н., Францкевич В.С.</i> Снижение примесей в техническом жидком кислороде при использовании тонкопленочной ректификации	215
<i>Саевич Н.П., Калишук Д.Г., Усманов Ы.А., Рахматуллаев И.С.</i> Теплообмен и гидродинамика в струйном циркуляционном контактном теплообменнике-подогревателе.....	219
<i>Козловский В. И., Вайтехович П. Е.</i> Методика расчета бисерных мельниц с горизонтальным расположением ротора.....	223
<i>Петров О.А., Павлечко В.Н., Францкевич В.С., Козловский В.И.</i> Интенсификация процесса перемешивания технических жидкостей в многотоннажных нефтехимических производствах	227
<i>Мытько Д. Ю., Вайтехович П. Е.</i> Техничко-экономическое сравнение регулярно-структурированных насадок	231
<i>Боровский Д.Н., Гребенчук П.С., Гарабажиу А.А.</i> Помол стеклобоя в планетарной мельнице	234
<i>Волк А. М., Вилькоцкий А. И., Саевич Н. П.</i> К вопросу расчета мощности на механическое перемешивание.....	238
<i>А.В. Касперович, О.Г. Барашко.</i> Расчет общей эффективности оборудования при агрегировании информации.....	242

Научное издание

НЕФТЕХИМИЯ – 2020

Материалы

III Международного научно-технического
форума по химическим технологиям
и нефтегазопереработке

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *К. В. Вишневский*
Компьютерная верстка *Д. С. Жих, А. Н. Петрова*
Дизайн обложки *П. П. Падалец*

Подписано в печать 25.11.2020. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 14,9. Уч.-изд. л. 15,4.
Тираж 100 экз. Заказ .

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.