



НЕФТЕХИМИЯ – 2021

МАТЕРИАЛЫ

IV Международного научно-технического
форума по химическим технологиям
и нефтегазопереработке

22–24 ноября 2021 г.
Минск, Республика Беларусь



PETROCHEMISTRY – 2021

PROCEEDINGS

IV International Scientific and Technical
Forum on Chemical Technologies
and Oil and Gas Processing

November 22–24, 2021
Minsk, the Republic of Belarus



Белорусский государственный
технологический университет



Министерство образования
Республики Беларусь



Белорусский государственный
концерн по нефти и химии

ГКНТ

Государственный комитет
по науке и технологиям



Национальная академия наук Беларуси
Научный совет по нефтехимии МААН



Исполнительный комитет СНГ



Постоянный Комитет Союзного государства



Россотрудничество



Евразийская академия горных наук

**IV Международный научно-технический форум
по химическим технологиям и нефтегазопереработке**

(НЕФТЕХИМИЯ – 2021)

22–24 ноября 2021 г.

Минск, Республика Беларусь

УДК 665.7
ББК 65.305.14
Н58

Рецензенты:

И.В. Войтов, профессор, д-р. техн. наук;
Н.Р. Прокопчук, член-кор. НАНБ, профессор, д-р. хим. наук;
Е.И. Грушова, профессор, д-р. хим. наук;
Э.Т. Крутько, профессор, д-р. техн. наук;
А.И. Юсевич, зав. кафедрой НГПиНХ, канд. хим. наук, доцент;
А.В. Касперович, доцент, канд. техн. наук;
В.С. Францкевич, зав. кафедрой МиАХиСП, канд. техн. наук, доцент;
К.В. Вишневский, доцент, канд. техн. наук;
А.В. Дернович;
Д.В. Куземкин, канд. техн. наук;
В.Н. Марцуль, доцент, канд. техн. наук;
В.И. Козловский, канд. техн. наук

НЕФТЕХИМИЯ-2021: материалы IV Междунар. науч.-техн. форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 22–23 ноября 2021 г. – Минск: БГТУ, 2021. – 336 с.
ISBN 978-985-530-950-6.

Сборник составлен по материалам докладов IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке «НЕФТЕХИМИЯ – 2021».

В 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 978-985-530-950-6

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2021

Пленарная сессия

Уважаемые участники, гости и организаторы IV Международного научно-технического и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке «НЕФТЕХИМИЯ – 2021»!

От имени Правительства Республики Беларусь и от себя лично позвольте приветствовать участников и гостей форума.

Традиционно Республика Беларусь ассоциируется со страной лесов и озер. Однако за короткий по историческим меркам период Беларусь вышла на лидирующие мировые позиции в области химии и нефтехимии и по праву занимает ведущее место среди крупнейших мировых производителей минеральных удобрений, продуктов нефтехимии, синтетических волокон, шин и эластомеров, продуктов неорганического и органического синтеза.

Сегодня химическая и нефтехимическая промышленность играет важнейшую роль в развитии экономики страны, обеспечении ее стабильности, продовольственной безопасности и независимости.

Последние геополитические события, а также тренды на рынке нефти и газа, мировой экономики и энергетики в целом, приведшие к существенному сокращению и даже прекращению выпуска продукции крупными европейскими и мировыми производителями, наглядно продемонстрировали устойчивость и позитивное развитие нефтехимического комплекса Республики Беларусь.

Только за последние годы успешно проведена модернизация ряда важнейших объектов, таких как новый комплекс по производству азотной кислоты и удобрений на ОАО «ГродноАзот». В стадии завершения целый ряд крупных инвестиционных проектов на ОАО «Нафтан», «Полоцкстекловолокно» и др.

В то же время, изменение экономических условий в мире, ужесточение конкуренции требуют дальнейшего совершенствования промышленного производства, снижения энергоемкости, повышения глубины переработки и вовлечения в промышленную переработку новых видов отечественного сырья, освоения инновационных импортозамещающих и экспортоориентированных видов продукции. Решение этих глобальных задач невозможно без тесной интеграции науки и производства, активного участия белорусских ученых.

Форум «НЕФТЕХИМИЯ-2021» призван содействовать реализации этих задач, созданию благоприятных условий для развития взаимовыгодного сотрудничества науки и производства.

Уверен, что обмен мнениями специалистов и ученых в рамках форума послужит серьезной платформой для дальнейшего продвижения достижений науки в производство, развития нефтехимического комплекса в целом.

Желаю всем участникам, гостям и организаторам форума, плодотворной работы, новых идей, успешной реализации инновационных разработок и проектов на благо Республики Беларусь.

**Заместитель Премьер-министра Республики Беларусь,
председатель попечительского совета БГТУ
Ю.В. НАЗАРОВ**

**ПОДГОТОВКА ВЫСОКОКВАЛИФИЦИРОВАННЫХ КАДРОВ
И ПРОВЕДЕНИЕ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
БЕЛОРУССКИМ ГОСУДАРСТВЕННЫМ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ УНИВЕРСИТЕТОМ
ДЛЯ ПРЕДПРИЯТИЙ
НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА**

Прежде всего, позвольте еще раз от себя лично и от имени Белорусского государственного технологического университета поприветствовать всех вас на IV Международном научно-техническом форуме по химическим технологиям и по нефтегазопереработке «НЕФТЕХИМИЯ – 2021» и поблагодарить за участие.

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» (далее БГТУ) на протяжении всей своей более чем 90-летней истории занимает ведущие позиции в образовательной и научной сферах. Сегодня он является уникальным, динамично развивающимся инновационным и научным центром. Университет имеет высокий международный авторитет, сертифицировал свою систему менеджмента качества (СМК) в национальной и немецкой системе аккредитации DGA.

В настоящее время в состав университета входят: Институт повышения квалификации и переподготовки, 8 факультетов, 48 кафедр, филиал БГТУ «Негорельский учебно-опытный лесхоз», 2 учебно-методических объединения в сфере высшего образования, 5 филиалов по подготовке специалистов со средним специальным и профессионально-техническим образованием (колледжей), 25 филиалов кафедр на предприятиях и в организациях республики, в том числе филиалы кафедр с предприятиями химической промышленности: ОАО «Гродно-Азот», ОАО «Полоцкстекловолокно», ОАО «Белшина». В состав университета также входят 6 испытательных лабораторий и центров, 2 аккредитованных научных подразделения, 9 отраслевых лабораторий, а также субъекты инновационной инфраструктуры, в т.ч. Республиканский научно-практический центр нефтехимических технологий и производств, Центр «Научно-технологический парк БГТУ», Международный информационно-аналитический центр трансфера технологий и созданный в 2021 году Центр поддержки технологий и инноваций.

Подготовка специалистов в БГТУ осуществляется по 31 специальностям I ступени высшего образования и 32 специальностям II ступени высшего образования (магистратуры), по 26 специальностям послевузовского образования, 24 специальностям среднего специального образования, 11 специальностям профессионально-технического образования, 5 специальностям переподготовки руководящих работников и специалистов, имеющих высшее образование. Остепененность профессорско-преподавательского состава в БГТУ самая высокая в системе высшего образования республики – более 70%.

Для обеспечения подготовки высококвалифицированных кадров для нефтехимического комплекса и IT-сектора за последние три года созданы специализированные кафедры «Нефтегазопереработка и нефтехимия» и «Программная инженерия».

Сегодня технологический университет невозможно представить без уникальной материально-технической базы, фундаментальной науки и прикладных исследований.

В 2020 году БГТУ приступил к подготовке инженерных кадров по новой для Республики Беларусь специальности «Промышленная водоподготовка и водоочистка», которая будет обеспечивать подготовку инженеров-химиков-технологов. Главное внимание при подготовке специалистов будет уделено вопросам выбора способа и обоснованию технологических параметров обработки воды, экспериментального апробирования оборудования и технологии очистки в промышленных условиях, разработке нормативно-технической документации.

БГТУ на протяжении длительного времени успешно осуществляет подготовку, переподготовку и повышение квалификации руководящих работников и специалистов для ведущих предприятий нефтехимического комплекса Республики Беларусь по следующим специальностям:

«Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий»;

«Химическая технология вяжущих веществ и строительных материалов на их основе»;

«Технология переработки эластомеров»;

«Производство изделий из композиционных материалов»;

«Промышленная экология и рациональное использование природных ресурсов».

Переподготовку по указанным выше специальностям проходят руководящие работники и специалисты ведущих организаций нефтехимического комплекса (ОАО «Гродно Азот», ОАО «Беларуськалий», ОАО «Гомельский химический завод», ОАО «Мозырский нефтеперерабатывающий завод» другие).

В настоящее время БГТУ имеет положительный опыт организации образовательного процесса переподготовки и повышения квалификации руководящих работников и специалистов на базе ведущих предприятий отрасли.

В марте 2021 года БГТУ осуществил выпуск слушателей (25 человек) из числа руководящих работников и специалистов ОАО «Гродно Азот» по специальности переподготовки «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий». Особенностью организации образовательного процесса являлось то, что в значительном объеме обучение было организовано ведущими преподавателями БГТУ на базе отдела подготовки кадров ОАО «Гродно Азот».

Преимуществами такой формы организации обучения являлись:

– возможность согласования учебных программ и календарного графика обучения;

- привлечение в качестве преподавателей ведущих специалистов-практиков ОАО «Гродно Азот» и других организаций;

- возможность направления на обучение большего количества специалистов и снижение затрат на их командирование.

На протяжении обучения слушатели получили новые знания в области разработки технологических схем процессов и их аппаратурного оформления; расчета материальных и тепловых балансов процессов и определения расходных коэффициентов по сырью, материалам и энергии; расчета и подбора основного и вспомогательного оборудования; решения экологических проблем, возникающих в химическом производстве.

Высокий уровень подготовки слушателей был подтвержден успешной сдачей ими государственного экзамена.

БГТУ считает необходимым распространять опыт организации образовательных программ дополнительного образования на другие предприятия нефтегазохимического комплекса страны, что позволит:

– повысить уровень профессиональных компетенций руководящих работников и специалистов;

– наладить постоянное научно-техническое сотрудничество между специалистами ведущих организаций с профессорско-преподавательским составом и научными сотрудниками различных кафедр и структурных подразделений БГТУ;

– определить направления взаимовыгодного сотрудничества в области выполнения совместных научно-исследовательских работ, дипломных проектов по тематикам предприятия, прохождения производственных практик студентов и др.

– развивать деятельность филиалов выпускающих кафедр и отраслевых лабораторий, которые функционируют на ведущих предприятиях.

В 2020 году сотрудниками университета по тематическому плану всего выполнялось 602 научно-исследовательские работы (НИР): 392 по хоздоговорам, 149 НИР финансировались республиканским бюджетом, в том числе по государственным программам (ГНТП и ОНТП) – 7 НИР; по государственным программам научных исследований (ГПНИ) НАН Беларуси – 111 НИР выполнялись исследования по 10 грантам аспирантам, магистрантам, студентам; по Фонду фундаментальных исследований – 13 НИР, и 61 НИР выполнялись профессорско-преподавательским составом, аспирантами и студентами за счет второй половины рабочего дня. Завершены исследования по 479 НИР, в том числе по 341 хоздоговорным НИР.

Объем финансирования научно-исследовательских работ по договорам составил 3 809,87 тыс. руб., что составляет 90,2% от плана 2020 г. – 4 220,00 тыс.руб., в том числе за счет средств Минобразования – 1 397,52 тыс. руб., по хозяйственным договорам – 1 519,87 тыс. руб. Фактические поступления средств по договорам в 2020 г. составили 3 760,40 тыс. руб., в том числе 1 525,30 тыс. руб. – по хоздоговорам.

Ученые университета выполняют широкий спектр исследований для предприятий нефтехимического комплекса. Это перспективные по-

лимерные, 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, автоматизация и управление химико-технологическими процессами, экономика отрасли, IT-технологии.

В 2020 году университетом было продолжено выполнение в качестве головной организации-исполнителя подпрограммы «Полимерные материалы и технологии» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», тематика которой выполнялась в сотрудничестве с профильными предприятиями. На текущий пятилетний цикл указанная подпрограмма была преобразована, и в 2021 году университет осуществляет научно-организационное сопровождение подпрограммы «Многофункциональные и композиционные материалы» по созданию прогрессивных технологий получения изделий из термопластичных и термоактивных полимерных материалов ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии».

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 «Белшина».

Сегодня можно констатировать, что отраслевая лаборатория стекла и волокнистых материалов успешно справляется с возложенными на нее задачами по повышению 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 «Проведение химического анализа сырья и материалов в производстве стекловолокна».

– НИР «Термохимическое модифицирование базальтовых расплавов и стекол и разработка технологии получения высокопрочного минерального волокна»;

– НИР «Технологические основы синтеза и создание новых конверсионно люминесцирующих наностеклокерамических материалов, соактивированных ионами переходных и редкоземельных элементов, и перспективы их применения в волоконной оптике и лазерном приборостроении».

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

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

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 «Научное сопровождение мероприятий по модернизации действующих и внедрению новых технологических процессов производства шин с разработкой научно-практических рекомендаций по использованию новых видов сырья или корректировки технологических режимов» в рамках работы кроме прочего, проводятся исследования по обратному инжинирингу;

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

Совместные работы с предприятием позволили за неполный год работы лаборатории получить ОАО «Белшина» экономический эффект около 1,5 млн. руб.

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.

Уверен, что ближайшие годы наша совместная работа с предприятиями и развитие отраслевых лабораторий внесет достойный вклад в успешное инновационное развитие химического и нефтехимического комплекса страны, в решение актуальных текущих и стратегических задач отрасли, позволит повысить качество и конкурентоспособность отечественной продукции.

**Ректор БГТУ,
И.В. ВОЙТОВ**

**Участникам, гостям и организаторам
IV Международного научно-технического форума
по химическим технологиям и нефтегазопереработке
«НЕФТЕХИМИЯ – 2021»**

От имени Постоянного Комитета Союзного государства приветствую организаторов и участников IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке «НЕФТЕХИМИЯ – 2021».

Очень важно, что форум проводится в Белорусском государственном технологическом университете, признанным в Республике Беларусь и странах СНГ ведущим вузом в химической промышленности.

Уникальность форума заключается в стремлении интегрировать научно-педагогический потенциал вузов химико-технологического профиля стран СНГ, дальнего и ближнего зарубежья и представителей нефтехимического комплекса в решении проблем и стратегии развития мировой нефтехимии.

Убежден, что предстоящее обсуждение в рамках форума мероприятий по организации совместных научных исследований, совместной разработке и реализации целевых программ сотрудничества в нефтяной и газовой отраслях, подготовке, переподготовке и стажировке специалистов в специализированных высших учебных заведениях в области нефтехимии позволит консолидировать усилия химико-технологического сообщества в решении поставленных задач.

Программы Союзного государства предусматривают создание новых высокотехнологичных продуктов из углеводородного сырья, которые выступают заделом для развития новых производств в промышленности, энергетике, агропромышленном комплексе, транспорте и др.

IV Международный научно-технический форум по химическим технологиям и нефтегазопереработке НЕФТЕХИМИЯ является уникальной по масштабам и профессиональному уровню международной площадкой для обсуждения вопросов развития нефтехимической отрасли.

Желаю всем участникам и гостям форума плодотворной работы, успехов в достижении намеченных целей.

**Заместитель Председатель
Постоянного Комитета Союзного государства
А.А. КУБРИН**

**Приветственное слово
на IV Международном научно-техническом форуме
по химическим технологиям и нефтегазопереработке
«Нефтехимия – 2021»**

Уважаемые участники, коллеги и гости IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке «Нефтехимия – 2021»!

Для меня большая честь приветствовать всех вас на этом, вне всякого сомнения, важном форуме!

В течение следующих дней мы получим возможность услышать множество ярких и новаторских выступлений, познакомимся с передовыми технологиями и оборудованием, инновационной и высокотехнологичной продукцией.

Последние два года, связанные с пандемией коронавирусной инфекции и внешним давлением, стали сложным периодом для всех отраслей экономики нашей страны. Нефтехимическая промышленность – это опора, стратегически противостоящая всем вызовам в современных условиях рынка. Только благодаря совместным усилиям и плодотворному сотрудничеству работников нефтехимической отрасли, научно-исследовательских институтов и ведущих вузов, направленным на развитие научно-технического прогресса, можно внести значительный вклад в экономику республики.

Четвертый год подряд мы встречаемся на гостеприимной площадке Белорусского государственного технологического университета на Международном научно-техническом форуме по химическим технологиям и нефтегазопереработке, что уже стало своего рода традицией. Это демонстрация достижений в нашей отрасли, обмен профессиональным опытом и экспертная оценка нашего потенциала.

Желаю участникам форума плодотворной работы, результативных дискуссий, укрепления деловых связей и достижения поставленных целей!

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

**Уважаемые организаторы, участники и гости
IV Международного научно-технического
и инвестиционного форума по химическим технологиям
и нефтегазопереработке
«НЕФТЕХИМИЯ – 2021»**

От имени Министерства образования Республики Беларусь поздравляю вас с началом работы форума и приветствую зарубежных коллег, а также ученых и практиков нашей страны!

Сегодня научно-технологическое развитие страны входит в сферу ключевых государственных интересов, а развитие нефтегазохимического комплекса – это наиважнейшая стратегическая задача.

Инновационное, основанное на знаниях развитие экономики и ее отраслей является приоритетом для Республики Беларусь, и, несомненно, форум – это прекрасная площадка для обмена опытом и знаниями между специалистами из разных стран, обсуждения новых нестандартных подходов и выработки смелых и эффективных решений.

Дальнейшее развитие нефтегазохимического комплекса в Республике Беларусь должно опираться на накопленные глобальные знания и опыт, на самые передовые достижения в сфере информационно-коммуникационных технологий, машиностроения и реализовываться на основе энергоэффективных и экологически безопасных бизнес-моделей.

Эволюция нефтегазохимического комплекса требует применения цифровых технологий, робототехники, «зеленых» технологий, поиска альтернативных источников энергоресурсов, привлечения талантливых молодых специалистов, что в совокупности станет ключевыми факторами дальнейшего успешного развития этого направления.

Формат форума отвечает современным запросам всех отраслей на консолидацию усилий и организацию тесного взаимодействия между сектором исследований и реальным сектором экономики, а возможность обмена мнениями по вопросам инновационного развития нефтегазохимического комплекса – уникальный шанс для образования, науки и производства.

Желаю, чтобы форум стал площадкой для плодотворной профессиональной дискуссии, обмена опытом и налаживания сотрудничества, конструктивного диалога ученых и производителей. Успешной и плодотворной работы всем участникам, интересных дискуссий, инновационных идей и решений!

**Первый заместитель
Министра образования
Республики Беларусь
И.А. СТАРОВОЙТОВА**

Уважаемые коллеги!

От имени депутатского корпуса имею честь приветствовать вас на открытии IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке.

Нефтехимическая индустрия – это важнейшая отрасль экономики нашей страны. Уже давно продукция предприятий нефтехимического комплекса прочно и повсеместно вошла в нашу жизнь, завоевывая новые позиции в машиностроении, электронике, транспорте, строительстве, бытовой технике, потребительских товарах повседневного спроса.

Экспертные оценки свидетельствуют, что обеспеченность республики собственными нефтегазовыми ресурсами не превышает 20% от имеющейся потребности. Это обуславливает особую актуальность поиска новых решений по снижению зависимости от импортируемого сырья. Также нельзя не учитывать и тот факт, что эра использования углеводородного топлива неуклонно движется к своему закату. Идет активный поиск путей использования альтернативных источников энергии – водородного топлива, электроэнергетики и других.

Эффективность развития нефтехимического комплекса Республики Беларусь в текущей пятилетке будет определяться результатами модернизации и реконструкции предприятий отрасли, заключающимися не столько в создании новых производственных мощностей, сколько в уровне наукоемкости и инновационности внедряемых технологий и реализуемых проектов. Важную роль будет играть степень цифровизации технологических и производственных процессов, повышение их надежности и безопасности.

Стратегической целью, направленной на обеспечение защиты экономических интересов государства, является сохранение устойчивого функционирования нефтехимической отрасли и повышение ее конкурентоспособности.

В краткосрочной перспективе очевидна необходимость создания условий для глубокого передела углеводородного сырья, направленных на повышение качества и расширение ассортимента нефтепродуктов, пользующихся спросом как на внутреннем, так и на внешнем рынках.

В долгосрочной перспективе видится оправданным сосредоточение усилий на развитии такого направления, как малотоннажная химия, в основе которого должны лежать новейшие достижения отечественной и мировой науки, прорывные технологии и сверхсовременная техника. Решение этой задачи будет способствовать планомерному переходу к выпуску продукции нефтепереработки с высокой добавленной стоимостью, востребованной не только традиционными отраслями промышленности, но и биохимией, фармацевтикой, микроэлектроникой.

Сегодня много говорится об экологической опасности продукции химических производств. Разделяю утверждение о том, что научные открытия и технологические новации в данной сфере позволяют сни-

жать негативное воздействие на окружающую среду. Ведь практически весь произведенный пластик может быть переработан вторично. Причем данный цикл можно повторять многократно, тем самым экономя природные ресурсы. Таким образом, развитие нефтехимии позволяет решать целый ряд экологических задач: экономить природные ресурсы, многократно снизить выбросы в атмосферу, при отлаженной системе переработке уменьшить объемы накапливаемых бытовых и промышленных отходов.

Белорусская химическая и нефтехимическая промышленность имеет все предпосылки для интенсивного развития, разработки новых уникальных продуктов, внедрения современных технологий переработки сырья, совершенствования производственных процессов. Работа в данной отрасли предполагает наличие глубоких знаний и их непрерывное обновление, умение профессионально управлять опасными производственными процессами и эксплуатировать сложное технологическое оборудование. Именно таких специалистов – высококвалифицированных и ответственных – готовит организатор сегодняшнего форума Белорусский государственный технологический университет.

Успешному преодолению современных угроз и вызовов, стоящих перед нефтехимической отраслью, а также реализации инновационных проектов и смелых идей способствуют живые, открытые практические дискуссии. Именно на это ориентировано настоящее мероприятие.

Уважаемые участники форума желаю вам плодотворных обсуждений и творческих находок в рамках намеченных мероприятий!

Дорогие студенты, очень надеюсь, что вы являетесь теми энтузиастами и экспериментаторами, благодаря которым научные идеи и инженерные решения найдут реализацию в производстве!

**Председатель
Постоянной комиссии по промышленности,
топливно-энергетическому комплексу,
транспорту и связи
Палаты представителей Национального собрания
Республики Беларусь
И.С. КОМАРОВСКИЙ**

Уважаемые участники
IV Международного научно-технического форума
по химическим технологиям и нефтегазопереработке
(НЕФТЕХИМИЯ – 2021)

От имени Национальной академии наук Беларуси и Международной ассоциации академий наук поздравляю участников Форума с этим значимым событием для профессионалов нефтехимической и газовой отрасли на пространстве СНГ.

Сегодня в Беларуси открыты все возможности для межгосударственной кооперации, масштабных инвестиций и реализации крупных совместных проектов, направленных на совершенствование инфраструктуры отрасли и устойчивое социально-экономическое развитие.

Отрадно отметить, что Форум становится традиционной площадкой для обсуждения основных событий и тенденций на мировом энергетическом рынке, знакомства с передовыми технологиями и оборудованием для добычи, транспортировки, хранения и переработки нефти и газа.

В рамках Форума пройдет заседание Научного совета по нефтехимии Международной ассоциации академий наук, который ставит своей целью развитие сотрудничества между 16 государствами - участниками МААН в области химических технологий и нефтегазопереработки, объединяя лучший отечественный и зарубежный опыт и экспертные знания.

Национальная академия наук Беларуси, как штаб-квартира МААН, продолжит и далее оказывать всестороннюю поддержку сотрудничеству в области нефтехимических исследований и разработок. Этот шаг является закономерным продолжением научной политики Республики Беларусь, направленной на последовательное развитие международного сотрудничества во всех ключевых областях, уделяя особое внимание нефтехимической отрасли.

Желаю участникам Форума успешной и плодотворной работы!

Руководитель аппарата
Национальной академии наук Беларуси,
заместитель руководителя
Международной ассоциации академий наук академик
П.А. ВИТЯЗЬ

ЭКСПЕРТНО-АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАЗВИТИЯ ОБЩЕСТВА ПО ИННОВАЦИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

В современных условиях (глобализация, технологическая и цифровая трансформация) усиливается дифференциация стран по уровню социально-экономического развития, есть выигравшие и проигравшие. При этом выигрывают страны с лучшими системами государственного и корпоративного управления, в соответствии, с давно известной истинной «нет стран богатых и бедных, а есть страны плохо и хорошо управляемые». От качества управления зависит и стратегия развития, при отсутствии которых, социально-экономический процесс невозможен в принципе. В блоки обязательных стратегий – стратегии социально-экономического развития, стратегии национальной безопасности, образовательные и научно-технические стратегии, внешнеполитические и внешне-экономические стратегии, отраслевые и региональные стратегии. Целостность стратегирования обеспечивается лишь при должной координации всех указанных составляющих и соответствующим ресурсом (в том числе интеллектуальном) сопровождаении с жесткой ориентацией на практический результат.

В основе всех адекватных современных стратегий лежит инновационный механизм развития в сочетании с системой модернизаций имеющейся производственной и управленческой базы. В этом контексте инерционный механизм развития – вечное отставание и откат на периферию.

Суть инновационного развития – базирование на передовых технологиях, которые разрабатываются при участии внутри страновых активов в рамках адекватной образовательной и nano-технической сферы, развитой производственной инфраструктуры, готовой акцентировать передовые разработки. Основа инновационного развития – комплексная национальная инновационная смена, вмещающая весь спектр современных институтов и проектов хозяйствования (образовательных, научных, технологических, производственных – как частных, так и государственных, финансовых экспертно-аналитических, управленческих по техническому регулированию, по международной кооперации). При отсутствии комплексности в условиях фрагментарности институтов вместо реальной системы создается лишь имитация. Ядро национальной инновационной системы – научные центры и университеты, несущие функции центров развития в формате университета 5.0 (образование, наука, культура, инновации, центр развития).

Постсоветские страны не относятся к числу лидеров в стратегическом планировании и в инновационном развитии, однако Республика Беларусь превосходит все другие страны СНГ по уровню инновационности производственной сферы, в т.ч. лидирует с огромным отрывом по доле обрабатывающей промышленности в ВВП. Требуется самая серьезная работа на имеющейся базе по совершенствованию системы государственного и корпоративного управления, по созда-

нию адекватной национальной инновационной системы, по развитию культуры аналитики и экспертизы как инструментов поддержки принятия решений. Ориентиром является позитивный опыт относительно небольших стран, относящихся к числу мировых лидеров в инновационных гонке – Швейцария, Финляндия, Сингапур и др.

Сказанное в полной мере относится и к отраслевому контексту, включая химическую и нефтехимическую сферу. Технологические лидеры в этой сфере – Германия и Япония, которые обеспечивают множественность высоко технологичных пределов при нефтехимической переработке с выходом на производство 7–8 тыс. продуктов по номенклатуре и с высокой добавленной стоимостью. В других странах, относящихся к категории развитых, включая средние и малые страны, этот показатель, как правило превышает 2–3 тыс. Во всех случаях это достигается за счёт сочетания в кооперационном режиме крупнотоннажных и малотоннажных производств при соответствующем научно-технологическом обеспечении в рамках указанных выше инновационных комплексов. В нашей стране, равно как и в России, несмотря на некоторый прогресс указанный показатель не превышает 0,6 тыс. При всей очевидности перспективности производства полимерных композиционных материалов – это направление также не развивается должным образом, несмотря на имеющиеся потенциальные возможности. Не вовлечён в оборот и имеющийся потенциал в области тонкого органического синтеза, который задействован лишь частично в сфере фармацевтической линии. Без достаточного внимания остаётся биотехнологический блок, включая систему государственного регулирования, хотя это направление в сочетании с химическими технологиями является одним из главных мировых приоритетов.

Требуется формирование на системной основе (фактически в мобилизационном режиме) кластерной инновационной инфраструктуры с вовлечением профильных университетов, институтов НАН Беларуси, предприятий концерна Белнефтехим, частных фирм, финансовых структур, органов гос. управления и др. При этом необходимо создание и обеспечение функционирования на должном уровне профильного экспертно-аналитического блока для выработки проекта обоснованной среднесрочной и долгосрочной стратегии развития химической и нефтехимической сферы. По целому ряду позиций требуется координация и кооперация с РФ при всех известных вопросах – с рассмотрением всей проблематики с учётом межотраслевой и международной составляющей.

В докладе рассматриваются примеры лучших мировых практик, представляющих непосредственный интерес для химической, нефтехимической сферы и для экономики РБ в целом.

**Д.х.н., профессор, член-корр. НАН Беларуси,
заслуженный деятель наук Республики Беларусь,
сопредседатель ассоциации внешнеполитических исследований
имени А.А. Громыко (Россия), генеральный директор
Международной ассоциации нового бизнеса «Reimei» (Япония)
С.К. РАХМАНОВ**

**Science and Technology Forum
on Chemical Engineering and Oil and Gas Process
(Petrochemistry – 2021)**

Excellences, distinguished guests, Ladies and Gentlemen!

It is a pleasure for me to be invited as a speaker to this important International Forum. I would like to express my warmest gratitude to the organizers of this event more specifically the Honourable Rector of Belarussian State Technical University, Mr. Igar Voitou, for bringing us together for this important event, which has brought participants not only from Belarus but also from other friendly CIS countries.

Pakistan greatly values its relationship with the Republic of Belarus and views it as an important partner and friend. The multi-faceted cooperation between our two countries has evolved into a durable, broad-based and comprehensive partnership.

Likewise, the Central Asian Republics (CARs) and Azerbaijan constitute Pakistan's extended neighbourhood with deep rooted historical and cultural links. For Pakistan hydrocarbon assets of CARs are great sources of energy that can adequately fulfil its increasing energy needs. Over the years, we have managed to enter into substantive agreements with CARs on transport and energy corridors. Turkmenistan, Afghanistan, Pakistan and India gas pipeline (TAPI) is an important project aimed at bringing natural gas connecting the region. The Project envisions 3.2 billion cubic feet of natural gas per day.

Likewise, CASA-1000 Power Transmission line Project envisages the transportation of surplus electric power from Kyrgyz Republic and Tajikistan to Pakistan (1000 MW) and Afghanistan (300 MW).

More importantly, Gawadar and Karachi Port (KPT) in Pakistan are essential for international trade of landlocked Central Asian Republics as they provide the shortest available sea route.

There is no denying the fact that sustainable global peace and development, is largely dependent on science and technology. It is heartening to see that Belarus is actively promoting the adoption of technology enabled ecosystems by providing an encouraging policy environment for innovators. Such templates for sustainable growth are a resourceful guide for emerging economies like Pakistan.

The global challenges that we face today such as climate change, food and health security – all have a strong scientific and technological component associated with their potential solutions. However, these solutions require the necessary policy and regulatory support to become equitable and sustainable.

The production of environmentally sustainable chemicals, by-products as well as the research and development in nanotechnology for eco-production are testament of the role that scientists, entrepreneurs and innovators are playing in Belarus for progress of the petrochemical industry.

Initiatives like this Forum are focused on bridging the industry-academia gap as well as providing necessary policy support to promote technology related commercialisation between Belarus and other countries.

I would also like to add that technological convergence is determining the future of innovation. This pace of innovation should be equally matched with evidence-based regulations, otherwise we may end up with issues like non-equitable access to technologies, outdated regulatory regimes and investment barriers. I would like to congratulate the organizers on hosting events such as these to inform diverse audiences on the evolving technological landscape, its role in socio-economic development and promotion of effective technology absorption.

Pakistan is also committed to providing our national innovation stakeholders with platforms such as these to showcase efforts being undertaken to facilitate business growth in the country. Pakistan Foreign Ministry has recently launched Science Diplomacy Initiative, emphasizing the role that science & technology can play in achieving targets of the Sustainable Development Goals.

Science diplomacy provides an inclusive and multifaceted platform for cross sectoral engagement, which is necessary for practical solutions. Current innovation systems are hindered to some extent by the existence of silos, and science diplomacy can help in bridging these gaps. It is important that we benefit from mutual experiences and foster sustainable institutional linkages.

Pakistan- Belarus has a Joint Working Group for expanding cooperation on Science and Technology, which has met four times to date. We have an Executive Cooperation Program for 2020-21 that includes information exchange on innovation projects, science & technology development and R&D, measures for commercialization of innovation projects and participation in exhibitions.

I am glad that last week, a 24 member trade delegation from Belarus including Scientists and Researchers participated in an International Exhibition in Karachi, Pakistan. We would encourage Belarusian entrepreneurs and companies to connect with their Pakistani counterparts. The Embassy is committed to providing facilitation for further engagements.

I would like to thank the organizers again for the invitation to this timely and valuable Forum. I am looking forward to engaging with industry and academic leaders during the course of this Conference for any synergy driven collaboration with Pakistan.

**Draft Remarks by Ambassador
SAJJAD HAIDER KHAN**

ТРАНСФОРМАЦИЯ И РАЗВИТИЕ МИРОВОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РЫНКА

Я рад приветствовать проведение IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке «Нефтехимия-2021», который был создан как площадка для взаимодействия правительства и предприятий энергетической отрасли Беларуси государственной и частной формы собственности.

Благодарю за предоставленную возможность принять участие в форуме Белорусский государственный технологический университет, Белорусский государственный концерн по нефти и химии «Белнефтехим», Министерство промышленности и Министерство образования Республики Беларусь, а также Исполнительный комитет Содружества Независимых Государств (СНГ) и Постоянный Комитет Союзного государства.

Этот академический форум с участием деловых кругов и представителей правительства является важной площадкой для обсуждения, выявления передового опыта и установления связей и налаживания партнерских отношений с энергетическими компаниями. В этом контексте следует отметить, что Венесуэла на протяжении всех лет отношений с Беларусью уделяла пристальное внимание соглашениям в сфере энергетики, промышленности и других сферах развития.

Такие форумы как этот приобретают особую значимость в настоящее время, когда по данным доклада ОПЕК World Oil Outlook 2021, представленного в сентябре текущего года, прогнозируется продолжение роста мирового спроса на нефть до середины 2030-х годов, пока он не достигнет 108 миллионов баррелей в сутки (б/с), после чего начнется стагнация, которая продлится до 2045 года. По оценкам ОПЕК, помимо гидроэлектроэнергии и природного газа, возобновляемые источники энергии будут демонстрировать максимальный рост в период с 2035 по 2045 год, когда ожидается стагнация спроса на нефть. Возобновляемые источники энергии и природный газ будут продолжать играть важную роль в ходе структурной эволюции энергетической отрасли.

В соответствии с этими прогнозами ОПЕК необходимо учитывать, что сегодня Россия, Индия и Китай являются важными полюсами развития, в связи с чем энергия, ее производство, потребление и преобразование имеют ключевое значение для их повестки дня. Ожидается, что развитие, прогнозируемое в этих странах, существенно повлияет на работу основных экспортеров энергии в мире. Важно, чтобы мировой энергетический рынок смог удовлетворить этот растущий спрос. Венесуэла, как всегда, будет играть важную роль в этом процессе как один из ведущих мировых поставщиков.

Эта реальность относится ко всем странам мира. Например, в Беларуси вопрос энергетики имеет основополагающее значение. Мы видим, как постоянно прилагаются большие усилия для оптимального использования нефтехимического потенциала страны, что позволяет

получать максимум возможных благ для населения в целом и для экономики.

В конечном итоге, энергетика является основополагающим аспектом для развития всех народов мира, чем и обусловлена важность технологических инноваций, нацеленных на наращивание возможностей этого ключевого сектора в экономике и жизни общества. Особенно в текущей ситуации, на фоне развернувшейся широкой дискуссии об энергетике, источниках энергии, ее преобразовании и распределении под влиянием увеличения спроса и роста цен на природный газ и уголь. Это связано с последствиями изменений климата, регулированием выбросов парниковых газов и стремлением к ускоренному переходу к альтернативной энергетике.

**Чрезвычайный и Полномочный Посол
Боливарианской Республики Венесуэла
в Республике Беларусь
ФРАНКЛИН РАМИРЕС АРАКЕ**

**Уважаемые участники Форума!
Дамы и господа!**

Позвольте сердечно приветствовать организаторов этого важного мероприятия, в котором принимают участие руководители нефтехимического и топливно-энергетического комплекса Республики, министерства образования, национальной Академии наук, ведущие зарубежные ученые и специалисты.

Вы представляете элиту научно-технической интеллигенции Беларуси. Благодаря вашим научным изысканиям и техническим инновациям стабильно работает нефтехимический комплекс республики, в плановом порядке осуществляется техническая модернизация его ведущих предприятий. Ваш упорный труд позволяет, несмотря на непрекращающееся экономическое давление Запада на суверенную Беларусь, обеспечивать ритмичное производство и экспорт нефтехимической продукции, высокое качество которой хорошо известно российским и многим европейским потребителям.

С особым удовлетворением отмечаю, что в нефтехимической отрасли традиционно поддерживается высокий уровень научно-технического сотрудничества с российскими научно-образовательными учреждениями. Ей также уделяется ключевое внимание в планах взаимодействия наших стран в интеграционных форматах, включая СНГ, ЕАЭС и Союзное государство России и Беларуси.

Пользуясь случаем, хочу пожелать всем участникам Форума успешной работы, новых творческих свершений и здоровья!

**Чрезвычайный и Полномочный Посол
Российской Федерации в Республике Беларусь
Е.В. ЛУКЬЯНОВ**

НОВЫЕ ОГНЕСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСАДИАЗОЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Одним из важнейших направлений научных исследований является создание новых композиционных материалов различного функционального назначения инновационных материалов для промышленности.

На протяжении более 10 лет ИХНМ НАН Беларуси активно сотрудничает с ОАО «СветлогорскХимволокно».

Разработаны подходы к получению новых термостабильных огнестойких синтетических волокон на основе полифенилен-1,3,4-оксадиазолов для выпуска изделий с повышенными защитными свойствами: одежды пожарных, спасателей, новых видов спецодежды (костюмы энергетика, металлурга, лесника и др.), высокотемпературных фильтров газов, фрикционных изделий и др.

В 2008–2011 гг. в ИХНМ НАН Беларуси выполнялся комплекс научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по заданию программы Союзного государства «Разработка технологического процесса для улучшения свойств волокна Арселон. Синтез модификаторов и стабилизаторов и разработка способов их введения на стадии синтеза полимера».

На ОАО «СветлогорскХимволокно» проведены испытания по введению модификаторов, наработаны опытные образцы и партии модифицированных полимеров. Показано, что использование модификатора «Сульфон-4» в комбинации с заводским светостабилизатором позволяет существенно (до 77%) повысить термостойкость нитей из ПОД-полимера, однако увеличение кислородного индекса оставалось недостаточным и не превышало 29%. Установлено, что применение модификатора «Бромид-3» в комбинации со светостабилизатором позволяет получить ПОД-сополимер, нити из которого имеют высокий кислородный индекс – 32%; хорошую устойчивость к светопогодному воздействию; обладают повышенной (до 88%) термостабильностью. По разработке ИХНМ НАН Беларуси на ОАО «СветлогорскХимволокно» Концерна «Белнефтехим» произведено модифицированной (бромированной) арселоновой продукции в количестве 65,17 тонн. К настоящему времени реализовано модифицированной продукции в виде термостойких тканей в объеме порядка 31 тонн на сумму 1 млн 142 тыс. долларов.

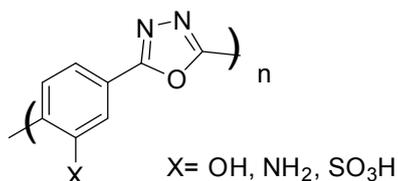
Получено волокно категории «негорючее» (кислородный индекс 32), которое может быть использовано при температурах до 250 °С (температура термической деструкции 500 °С). Также совместно с ОАО «СветлогорскХимволокно» в рамках выполнения ГНТП «Малотоннажная химия» разработана технология и создано импортозамещающее производство светостабилизатора 4,4'-азобензолдикарбоновой кислоты (ДНС) для производства волокна и нити «Арселон» в ОАО «СветлогорскХимволокно».

Согласно критериям оценки огнестойкости тканей, сформулированным в ГОСТ 11209-2014 «Ткани для специальной одежды. Общие технические требования» длительность остаточного тления не должна

превышать 2 с. На данный момент волокно «Арселон», как базовое так и модифицированное, этому критерию не соответствует. В связи с этим возникла необходимость введения в состав полиоксадиазольных волокон соединений, выполняющих роль антипиренов. Ужесточение требований норм одновременно к горючести, воспламеняемости, дымообразующей способности и токсичности продуктов горения полимерных материалов повлекло уменьшение спроса на мировом рынке на полимеры, содержащие в своём составе традиционные антипирены (полибромированные дифенилы и дифенилоксиды, оксиды сурьмы и т.д.), эффективно снижающие горючесть. В последнее время стали применять не только низкомолекулярные, но и полимерные фосфорсодержащие антипирены. Эти полимерные добавки имеют лучшую совместимость с основным полимером, меньше мигрируют из полимерного материала, отличаются более высокой стойкостью к различным внешним воздействиям и при относительно низком содержании фосфора являются эффективными антипиренами.

В ИХНМ НАН Беларуси получен ряд полимерных эфиров фосфорной кислоты, которые были испытаны как антипирены для полиоксадиазольных волокон. Полученные антипирены показали требуемую эффективность при нанесении на поверхность ткани, но недостаточную устойчивость к стирке. Устойчивость недостаточна по причине нестабильности самого фосфорорганического олигомера и слабой адгезии антипирена на поверхности полимера. Показана возможность введения фосфорорганического олигомера в массу полиоксадиазола в процессе формования волокна. Запланирована разработка технологии поверхностного плазмохимического модифицирования полиоксадиазольных и полипропиленовых волокон для получения композиционных материалов различного назначения.

Для повышения адгезии антипиренов к поверхности полиоксадиазольных волокон предлагается модификация поверхности готового полимера или внесение модифицирующего элемента в процессе полимеризации. Существующая структура не позволяет использовать коммерческие антипирены ввиду их слабой адгезии к поверхности как базового, так и модифицированного (бромированного) волокна Арселон. Внесение добавок в процесс поликонденсации, как ожидается, приведет к улучшению физико-механических характеристик волокна, улучшению адгезии не только полимерных эфиров фосфорной кислоты, но и красителей к поверхности волокна, появится возможности создания композиций антипиренов с солями металлов.



Модификация предполагает введение в процесс поликонденсации добавок функционализированных дикарбоновых кислот в количестве до 10 мольных процентов. Предварительные исследования показали, что

полученные сополимеры имеют улучшенные физико-механические свойства. Модификация преследует две цели – снижение теплоты сгорания самого полимера за счет уменьшения количества СН-связей и улучшение адгезии антипирена к поверхности полимера. Перспективным источником сырья для получения функционализированных дикарбоновых кислот могут служить отходы производства ДМТ ОАО «Могилевхимволокно». Ряд выделенных из отходов производства ДМТ дикарбоновых кислот уже были использованы для получения ПОД-сополимеров в ходе выполнения совместных работ с ОАО «СветлогорскХимволокно». Сейчас в ГНУ ИХНМ НАН Беларуси разработаны эффективные методы получения функционализированных производных дикарбоновых кислот, которые являются перспективными новыми ПОД-сополимеров с улучшенными свойствами.

1 июня 2021 г. ИХНМ НАН Беларуси и ОАО «СветлогорскХимволокно» был подписан договор №1/2107-10/21 о долгосрочном научно-техническом сотрудничестве. В 1-м полугодии 2021 г. подготовлено, подписано Председателем Президиума НАН Беларуси В.Г. Гусаковым и Председателем концерна «Белнефтехим» Рыбаковым А.А. Положение об Отраслевой лаборатории термостойких полимерных композиционных материалов Института химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси. С руководством ОАО «СветлогорскХимволокно», ОАО «Могилевхимволокно» и ОАО «ГродноАзот», филиал «Завод Химволокно», согласованы и подписаны Планы совместных работ на 2021–2023 гг. Лаборатория создана в целях обеспечения консолидации исследований в области термостойких полимерных композиционных материалов, практического использования результатов работ её научно-технической деятельности на предприятии концерна «Белнефтехим», опытно-промышленной апробации и освоения в производстве ее инновационной, импортозамещающей продукции.

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск

E-mail: agabekov@ichnm.by

к.х.н. Ю.В. МАТВЕЕНКО, к.х.н. Ж.В. ИГНАТОВИЧ,

В.Н. ДОКУЧАЕВ, В.И. ВОВК,

В.В. КОСТЮКЕВИЧ, к.х.н. В.К. ОЛЬХОВИК,

профессор, д.т.н. А.А. РОГАЧЕВ,

профессор, д.х.н., академик В.Е. АГАБЕКОВ

ДОКЛАД
Форум «Нефтехимия – 2021»
22–24.11.2021

Перспективные направления развития предприятия

Об ОАО «СветлогорскХимволокно» и об инвестиционной деятельности Общества, о том, что сделано за последнее десятилетие, над чем работаем и о перспективах развития нашей организации до 2030 г.

Акционерное общество «СветлогорскХимволокно» основано в 1964 г. и является одним из крупнейших предприятий химической отрасли. Площадь территории Общества – 379,4 гектара. Среднесписочная численность работников (по данным на октябрь) – 3872 человека. Общество обладает всеми необходимыми транспортными и инженерными коммуникациями, развитой внутривозводской инфраструктурой. На предприятии внедрены: система менеджмента качества производства продукции, сертифицированная на соответствие международному стандарту СТБ ISO 9001-2015, система управления (менеджмента) окружающей среды, сертифицированная на соответствие стандарту СТБ ISO 14001-2017, международные сертификаты Эко-Текс Стандарт 100.

Структура производства промышленной продукции

ОАО «СветлогорскХимволокно» является крупным многопрофильным предприятием, выпускающим широкий спектр продукции, в том числе уникальные. Общество включает в себя два завода (завод полиэфирных текстильных нитей и завод искусственного волокна) и специализируется на выпуске полиэфирных текстильных нитей и трикотажных полотен на их основе, полипропиленовой продукции (нетканые материалы, упаковочная тара, ткань), специальных волокон (углеродные волокнистые материалы, арселон). Имеет дочерние предприятия:

– Ремонтно-производственное унитарное предприятие «СВЕТЛОГОРСКХИМСЕРВИС»

– Транспортно-экспедиционное унитарное предприятие «СОХИМТРАНС»

– Швейно-производственное унитарное предприятие «СВЕТЛОТЕКС»

– Санаторно-курортное унитарное предприятие «САНАТОРИЙ «СЕРЕБРЯНЫЕ КЛЮЧИ»

Основная продукция:

Полиэфирные текстильные нити, трикотажные полотна, нетканые полотна (объемное полотно, иглопробивное полотно). Область применения – производство тканей и трикотажных полотен для изготовления товаров легкой промышленности. Удельный вес полиэфирных текстильных нитей в общем объеме товарной продукции – **около 32%, годовой выпуск – около 23 тыс. тонн.** Около 78 процентов полиэфирной текстильной нити реализуется на экспорт.

Нетканые материалы «СпанБел» и «АкваСпан» на основе полипропилена применяются в медицине, сельском хозяйстве и строительстве, производстве потребительских товаров и предметов гигиены,

при пошиве специальной защитной одежды. Удельный вес нетканых материалов «СпанБел» и «АкваСпан» в общем объеме товарной продукции составляет **более 37 процентов, годовой выпуск более 20 тыс. тонн**. На экспорт поставляется более 84 процентов продукции.

Углеродные материалы и композиты на их основе широко применяются для получения углерод-углеродных композиционных материалов, наполнителя при изготовлении углепластиков, в электротехнической промышленности в качестве нагревательных элементов, а также для производства сорбентов, фильтрующих элементов в фильтрах для очистки воды, очистки воздуха от паров растворителей и других органических веществ, для изготовления высокотемпературных теплозащитных материалов, покрытий для защиты от электромагнитного излучения и т.д. Удельный вес углеродных материалов и композитов в общем объеме товарной продукции – **около 10 процентов, годовой выпуск – 102 тонны**. На экспорт реализуется более 97 процентов продукции.

Арселоновые волокна и нити применяются на предприятиях металлургии и цементной промышленности для фильтрации горячих газов, для изготовления защитной одежды специального назначения, устойчивой к повышенным температурам, для армирования резинотехнических изделий, для производства композитов на основе фенольных и эпоксидных смол и т.д.. Удельный вес арселоновой продукции в общем объеме товарной продукции составляет **около 5,5 процентов, годовой выпуск – 335 тонн**. На экспорт поставляется около 97,0 процентов продукции.

Мягкая упаковочная тара – мешки полипропиленовые продуктовые и технические, биг-беги, полипропиленовая ткань. Удельный вес полипропиленовой – 10%

Инвестиционные проекты 2017–2020 годов

Развитие ОАО «СветлогорскХимволокно» осуществляется поэтапно на основе мировых тенденций в динамике товарных направлений, определяющих производственную деятельность организации.

Техническое перевооружение, модернизация действующих производств и организация новых производств проводятся в рамках Программ и Стратегий развития общества на пятилетие и более долгосрочную перспективу (разработаны до 2030 года), актуализация которых осуществляется постоянно по мере необходимости.

Стратегической целью ОАО «СветлогорскХимволокно» является постоянное усиление экономической мощи Общества и повышение его конкурентоспособности путем реализации стратегии развития и за счет эффективного процесса тактического управления его деятельностью.

Основные направления стратегического развития на ближайшие годы:

сохранение лидерства по обеспечению текстильной и легкой промышленности полиэфирными текстильными нитями в странах СНГ и обеспечение их потребности в новых ассортиментах с более высокой добавленной стоимостью, сохранение доли рынка в странах ЕС;

увеличение доли продаж мягкой упаковочной тары на внутреннем и близлежащих рынках;

расширение производства нетканых материалов с созданием новых видов для сферы одноразовой гигиены, фильтрации и других (на основе дублированных материалов, спанмелт-материалов, бикомпонентный материал);

дальнейшее развитие высокотехнологичных и наукоемких производств: нетканых материалов, углеродных волокнистых материалов;

обновление производственных мощностей действующих производств на базе энерго- и ресурсосберегающих технологий;

наращивание выпуска и расширение ассортимента производимой продукции, повышение ее конкурентоспособности в соответствии с мировыми стандартами;

освоение новых видов продукции (новых ассортиментов углеродных волокнистых материалов, полиэфирных текстильных нитей с функциональными свойствами), в том числе импортозамещающих, на основе отечественного сырья (нетканого бикомпонентного материала, нетканого материала типа SMS, одноразовой бумажной посуды);

внедрение экологических процессов производства с освоением выпуска экологичной (биоразлагаемой) продукции: одноразовая посуда на основе целлюлозы;

участие в НИОКР, направленных на разработку технологий и опытных установок, позволяющих наладить выпуск конкурентоспособной на мировых рынках продукции с высокой добавленной стоимостью.

В период с 2017 по 2020 год ОАО «СветлогорскХимволокно» реализовано 8 основных инвестиционных проектов.

«Расширение производства нетканых материалов строительного назначения».

Проект направлен на увеличение выпуска нетканого материала строительного назначения для использования в строительстве зданий и сооружений, гидротехнических сооружений. Проектная мощность установки – 10 тыс. тонн в год. Проект реализован во II квартале 2019 г. Стоимость проекта – 8,75 млн. долларов США.

Эффект от реализации проекта: ежегодный рост выручки – 18,8 млн. долл. США, прирост прибыли -1,0 млн. долл. США. Прогнозные сроки окупаемости: простой – 10,4 лет, динамический – 13,5 лет. По факту проект окупился в течение 2-х лет.

«Модернизация цеха трикотажных полотен, IV пусковой комплекс».

В результате реализации проекта проведена замена физически и морально изношенной сушильно-ширильной стабилизационной машины «Текстима» на новую. Стоимость проекта – 0,8 млн. долларов США.

Эффект от реализации проекта - повышение качества выпускаемого трикотажного полотна. Снижение затрат на 0,4 млн. долл. США в год.

«Увеличение выпуска полипропиленовой ткани и контейнеров типа «Биг-бег».

Проект направлен на увеличение производства полипропиленовой продукции (ткани и мягких разовых контейнеров типа «Биг-бег») для удовлетворения потребности потребителей на внутреннем и внешнем

рынках, что позволило в 1,4 раза увеличить выпуск ткани полипропиленовой (6 млн. м.п.), в 1,9 раза - контейнеров «Биг-бег» (1700 тыс. штук).

«Увеличение производства трикотажных полотен до 150 тонн в месяц»

В результате реализации проекта увеличены объемы трикотажных полотен новых ассортиментов («ложная сетка», функциональные и др.) за счет приобретения 4-х кругловязальных машин. Стоимость проекта – 0,3 млн. долл. США. Эффект от реализации проекта. Ежегодный рост выручки от продажи продукции за счет реализации проекта составляет 1,1 млн. долларов США, чистой прибыли – 0,1 млн. долларов США.

«Расширение производства пневмотекстурированных нитей на заводе полиэфирных текстильных нитей».

За счет приобретения машины пневмотекстурирования данный проект позволил расширить производство пневмотекстурированных нитей АТУ до 960 тонн в год (структура: суровая (50%), крашенная (30%), меланж (20%)). Стоимость проекта – 0,8 млн. долларов США.

Эффект от реализации проекта: ежегодный рост выручки от реализации продукции – 2,1 млн. долл. США.

«Удаление сульфат-ионов на этапе локальной очистки промышленных сточных вод производства волокна «Арселон» перед подачей на биологические очистные сооружения, с выпуском синтетического гипса в ОАО «СветлогорскХимволокно».

С целью снижения затрат на производство волокна и нити Арселон был реализован проект по организации производства переработки осадительной ванны в гипс и гипсовые вяжущие. В декабре 2020 года в результате реализации инвестиционного проекта закуплена и установлена комплектная линия, внедрена технология процесса синтеза дигидрата сульфата кальция для нейтрализации отходов серной кислоты, образующейся при производстве волокна и нити Арселон с добавлением природного карбонатного сырья (известняка). Благодаря новой технологии отработанная серная кислота в полном объеме направляется на получение нового продукта - двуводного синтетического гипса.

Стоимость проекта (1-ый этап) - 2,6 млн. долл. США.

Эффект от реализации проекта: решение экологической проблемы и снижение затраты на нейтрализацию стоков – 1,0 млн. долл. США.

В результате выполнения задания 1/1 государственной научно-технической программы (ГНТП) «Малотоннажная химия», 2016-2020 гг. в ОАО «СветлогорскХимволокно совместно с ИХНМ НАН Беларуси организовано **опытно-промышленное производство динатриевой соли 4,4'-азобензолдикарбоновой кислоты.**

Созданное импортозамещающее опытно-промышленное производство динатриевой соли 4,4 - азобензолдикарбоновой кислоты с использованием доступных исходных компонентов позволило снизить риски потери единственного поставщика и сэкономить валютные средства на приобретение УФ-стабилизатора (ДНС). Модификатор ДНС производится для собственного потребления при производстве арселонной продукции в качестве светостабилизирующей добавки.

Коэффициент экономической эффективности использования средств республиканского бюджета на выполнения данного задания превышает 14. Индекс рентабельности составил 12,7.

В I квартале 2021 года реализован инвестиционный проект «Организация производства нетканого материала «мелтблоун» производственной мощностью 400 тонн в год».

Нетканый материал «мелтблоун» входит в группу спанмелт-материалов и подразумевает формирование волокон путем раздува расплавленного полимера (фильерно-раздувная технология) горячим воздухом непосредственно на транспортную ленту или на другую приемную поверхность. Получаемый по этой технологии материал отличается высокой равномерностью распределения волокон, как по объему, так и по поверхности полотна. Диаметр волокон составляет от 1 до 5 мкм. Промежутки между волокнами мелтблоуна очень малы, это обеспечивает нетканому материалу высокие фильтрационные и абсорбционные характеристики. Кроме того, высокие фильтрационные свойства мелтблоуна обусловлены наличием электростатического заряда частиц стеарата магния, введенных в волокна и обработкой материала коронным разрядом. Электростатический заряд притягивает к волокнам аэрозольные частицы размером от 0,2-1 мкм и удерживают их на своей поверхности. Происходит своего рода налипание фильтруемых частиц на поверхность материала. Таким образом, при использовании материала мелтблоун в производстве масок и других барьерных изделий обеспечивается высокая степень фильтрации, соответствующая стандарту FFP3 (N99).

Программой стратегического развития Общества на ближайшие годы предусмотрена реализация следующих инвестиционных проектов:

1. «Организация производства медицинских перчаток ОАО «СветлогорскХимволокно».

Реализация проекта осуществляется в рамках выполнения мер по предотвращению распространения в Республике Беларусь коронавирусной инфекции Covid-19. Планируется наладить производство медицинских хирургических и смотровых/диагностических перчаток из натурального каучука (латексные перчатки) и из синтетического полимера нитрил-бутадиенового каучука (нитриловые перчатки).

Инвестиционным проектом ОАО «СветлогорскХимволокно» предполагается производство 200 млн штук перчаток в год или 100 млн пар. Основной целью инвестпроекта является импортозамещение и обеспечение в первую очередь внутреннего рынка Республики Беларусь.

Срок реализации: 2021–2022 годы

2. «Расширение производства полиэтиленовой пленки на ОАО «СветлогорскХимволокно».

Цель проекта повышение эффективности работы производства за счет снижения материальных затрат на выпуск продукции. Мощность производства 4 тыс. тонн в год.

В рамках реализации проекта намечен выпуск соэкструзионной 3-х слойной полиэтиленовой пленки с шириной рукава от 1 000 мм до 2 200 мм

и толщиной 20 ÷ 250 мкм, позволяющий обеспечить внутреннюю средне-годовую потребность предприятия (до 3 480 тонн) и реализацию в адрес потребителей в объеме до 520 тонн. Срок реализации: 2021–2023 годы.

3. Организация производства одноразовой биоразлагаемой посуды на основе целлюлозы.

В условиях растущей ответственности общества, озабоченного истощением природных ресурсов и ростом количества отходов, одним из мировых трендов является производство изделий из литой целлюлозной (бумажной) массы способом термоформования, сырьем для их производства является целлюлоза и макулатура, а сами изделия после использования подвергаются биологическому разложению, снижая риски для окружающей среды. Изготовление такой продукции обходится дешево, а экологические преимущества очевидны. При желании такие изделия могут быть собраны и повторно переработаны.

Растущие запреты на одноразовые пластиковые изделия во всем мире в сочетании с растущим предпочтением потребителей (в особенности Европейского региона планеты) экологически безопасных решений способствуют росту спроса на упаковку и одноразовую посуду.

С учетом близости производства сырья: целлюлоза ОАО «Светлогорский ЦКК», наличия полноценной производственной и инженерной инфраструктуры, развитой транспортной инфраструктуры и возможности использования имеющихся производственных площадей, в ОАО «СветлогорскХимволокно» планируется **организация производства одноразовой биоразлагаемой посуды на основе целлюлозы.**

Запланировано организовать выпуск не менее 8 наименований изделий: тарелки круглая, овальная, прямоугольная, контейнеры типа ланч-бокс с крышкой одно- и двухсекционные, супницы и миски.

Срок реализации: 2021-2023 годы

4. «Организация производства нетканых материалов типа SMS»

Для дальнейшего развития производства нетканых материалов на основе полипропилена рассматривается вопрос **организации многослойных композитных спанмелт-материалов типа SMS по технологии спанбонд-мелтблоун-спанбонд.**

Композитные многослойные материалы типа SMS (спанбонд - мелтблоун - спанбонд) или SSMMS получают путем соединения указанных нетканых материалов в единое полотно. Это возможно выполнить путем одновременной экструзии материалов спанбонд и мелтблоун в различной последовательности на приемную поверхность с последующим скреплением слоев различными способами. Состав материала из 100% полипропиленовых волокон.

спанбонд выполняет армирующую роль, промежуточный слой из материала мелтблоун обладает высокими барьерными свойствами. Мелтблоун и его комбинации с другими неткаными материалами характеризуются устойчивостью к воздействию наиболее распространенных веществ, а также устойчивостью к грибкам и микроорганизмам.

Особенностью данных материалов является то, что при небольшой толщине и плотности материала они обладают такими свой-

ствами, как: воздухопроницаемость, прочность, биологическая инертность. По сравнению со спанбондом SMS материалы имеют более равномерную распределённость волокон по полотну.

Сферы применения

В зависимости от плотности нетканого материала SMS, сферы применения могут быть следующими:

- гигиенические изделия;
- медицинская хирургическая одежда и маски, защитная одежда, промышленная рабочая одежда;
- жидкостные и газовые фильтрующие материалы, фильтрация промышленных сточных вод, очистка от нефтяных загрязнений, промышленная ткань, материалы с высоким коэффициентом поглощения масла.

Основное же применение SMS – производство одноразовой медицинской одежды. Наличие слоя мелтблун увеличивает антибактерицидные свойства SMS по сравнению с традиционно используемым спанбондом в 7–10 раз, что очень важно для защиты медицинского персонала.

5. Организация производства композиционного нетканого материала на основе целлюлозного и синтетического волокна.

Технология «спанлейс» позволяет способом гидроструйного скрепления сформированного холста производить продукцию, имеющую высокую способность к впитыванию влаги и используемую как влагопоглощающий материал во многих отраслях промышленности и бытовом использовании. В качестве сырья могут применяться искусственные (вискозные) и синтетические (полиэфирные) волокна, хлопок, целлюлоза.

Спанлейс (Spunlace) - это технология производства нетканого полотна путем плотного соединения волокон (нитей) водяными струями высокого давления, без применения клеевых составов. Фактически технология Спанлейс - это лишь один из способов скрепления холста. В свою очередь сам холст может быть образован различными способами.

Исходными материалами для изготовления полотен методом Спанлейс чаще всего являются волокна, получаемые из вискозы, полиэфира, полипропилена, целлюлозы, хлопка, бамбука, реже - из непрерывных нитей (филаментов), полученных из расплава полимера.

Как правило, вышеперечисленные волокна используются в смесях. Синтетические волокна (полиэфир и полипропилен) смешиваются с вискозой или натуральными волокнами (хлопок, целлюлоза, бамбук). Также любое из указанных волокон может использоваться самостоятельно без примесей.

С пуском завода по производству беленой целлюлозы на ОАО «Светлогорский ЦКК» появляется доступный сырьевой источник отечественного производства, наряду с полиэфирным штапелем производства ОАО «Могилевхимволокно». Возможно появление и вискозного штапеля при организации его производства на базе беленой вискозной целлюлозы.

В рамках проекта планируется организация производства производственной мощностью до 15 000 тонн в год. Срок реализации: 2023–2024 годы.

**ОАО «СветлогорскХимволокно», г. Светлогорск, Беларусь
В.В. КОСТЮКЕВИЧ**

Взаимодействие науки и производства

В Беларуси в последние годы, благодаря союзу университетов, академических и отраслевых научно-исследовательских институтов с промышленностью, строительством, сельским хозяйством родилось множество инновационных идей. Особенно отчётливо жизненная необходимость укрепления такого союза проявилась в энергично развивающейся индустрии композиционных материалов, где конкурирующие предприятия разных форм собственности для освоения прогрессивных технологий, без которых невозможно удержаться на рынке, одинаково нуждаются в крепкой научной поддержке – в новых материалах и отладке процессов, их переработки, в моделировании и оптимизации структуры изделий, в достоверных испытаниях образцов и квалифицированной разработке нормативов, в проведении сертификации продукции и, конечно, в обучении и переподготовке специалистов.

Нужно сказать, что в Беларуси единственным производителем стекловолокна и продукции на его основе является открытое акционерное общество «Полоцк-Стекловолокно», которое на сегодняшний день производит порядка 57 тыс. тонн волокна в год.

Основанное в 1958 году, сегодня акционерное общество – современный, динамично развивающийся промышленный комплекс с численностью работающих около 4 тысяч человек, промышленной площадью порядка 50 га, располагающий более чем 5 тысячами единиц современного специального оборудования и объединяющий в едином комплексе весь цикл технологических процессов от подготовки сырьевых компонентов до производства стеклотканей и стеклопластиковых изделий.

В ассортиментном перечне предприятия порядка 900 наименований продукции из стекла марки «Е», высокомодульного стекла марки ВМП, высокотемпературных кремнеземных стекол, а также из горных базальтовых пород.

Выпускаемые стекловолоконные материалы имеют широкий спектр применения, охватывающий практически все отрасли промышленности, включая авиакосмический комплекс, военно-промышленный комплекс, автомобилестроение, судостроение, электротехническую отрасль, металлургию, строительную отрасль и другие. Это позволяет предприятию успешно конкурировать на мировых рынках, оставаться устойчивым и гибким.

Используя удачное географическое положение в центре Европы и опираясь на развитую логистическую структуру, акционерное общество имеет обширную географию поставок. Покупатели ОАО «ПСВ» расположены более чем в 50 странах мира на 5 континентах. Более 90 процентов продукции поставляется на экспорт.

Акционерное общество постоянно инвестирует значительные средства в свое развитие. Реализуются инвестиционные проекты, направленные на модернизацию производства, внедрение новых передовых технологий и оборудования. Постоянно выполняется расширение ассортимента конкурентоспособной продукции. Значительная часть

технологических разработок создается собственным научно-практическим центром. Для проведения тестовых испытаний, определения физико-химических характеристик разрабатываемой продукции и технологий производства привлекается отраслевая лаборатория, созданная совместно с УО «Белорусским государственным технологическим университетом». К разработкам новых технологий, инновационных продуктов на договорной основе привлекаются специалисты сторонних организаций – научных и научно-практических институтов, работающих в области производства стекловолокна и продукции на его основе.

В рамках отраслевой лаборатории на договорной основе выполнены работы:

– «Проведение химического анализа сырья и материалов в производстве стекловолокна». Сумма договора за 2019-2021 гг – 45 740 руб. Данная работа позволила повысить эффективность контроля качества в производстве стекловолокна, оперативно выявлять причины сбоев технологического процесса и своевременно проводить корректировки в технологическом процессе производства стекловолокна.

– Научно-исследовательская работа «Оптимизация состава стекла типа Е для производства ровингов со сниженным содержанием оксида бора», которая позволила снизить содержание оксида бора на стекловаренной печи №4 с 8,0% до 7,5%. Экономический эффект за 2020 год составил – 192,429 тыс. руб.

– Проведены испытания отходов камнедробления гранитоидных пород для изготовления минерального непрерывного волокна.

Изучены возможности применения рубленой кромки шпакатурной сетки, которая накапливается в больших объемах при выпуске серийной продукции. В данных работах участвовал Полоцкий университет, БГТУ, филиал «Новополоцкжелезобетон» и ИММС им. Белого. Именно академический институт нашел оптимальный способ применения стекловолоконной кромки, предложив армировать ею свои инновационные изделия — композитные плитки для сборных покрытий. Область возможного применения плиток — укладка тротуаров, строительных и спортивных площадок, сельских и дачных дворов, подъездных путей, территорий животноводческих ферм. На плитку ИММС уже поступают крупные заказы из России.

Новые термoplastы, наполненные полоцким волокном, разрабатывают в Минске и в Гомеле. БГТУ готовит эксперименты по пропитке непрерывного ровинга полиамидом. Подобные прутки могут применяться в 3D-печати, служить в качестве протяжки при прокладке оптоволоконных кабелей или армировать сами кабели. В ИММС разработан импортозамещающий ударопрочный стеклонеполненный полипропилен, который в настоящее время испытывают на ЗАО «Атлант». Мы надеемся, что дальнейшее развитие данного направления приведет к освоению высокопроизводительной технологии Direct-LFT, которая сегодня всё шире внедряется в транспортное машиностроение. Для данных разработок на нашем предприятии установлен опытно-промышленный экструдер Полоцкого университета, который помогает совершенствовать замасливатели для стекловолокна и добавки-совместители

ИММС. Основным же направлением применения полоцких ровингов в термопластах являются гранулы для литья под давлением ответственных высоконагруженных деталей. Данный полуфабрикат серийно выпускает «Гродно Химволокно».

Из перспективных разработок следует упомянуть композитную фибру для дисперсного армирования бетона - испытания фибры в составе бетона показали значительное повышение стойкости к образованию трещин, а также тему БРФФИ «Наука электротранспорту 2021», которую ведёт ИММС, а ОАО «ПСВ» изготавливает образцы стеклопластиков.

Также проводятся работы по разработке альтернативных сырьевых компонентов (компоненты ТСТ и карбозолина) совместно с кафедрой нефтегазопереработки и нефтехимии БГТУ, Вермикулитовой дисперсии совместно с ИОНХ НАН Беларуси. Особенно данная тематика важна сегодня, в условиях санкций правительства США.

В производстве всегда есть ряд проблем, которые нужно решать совместными усилиями. Так, в настоящее время нерешенной остается проблема наличия полых волокон, переработка отходов базальтового волокна, отсутствие альтернативных сырьевых материалов по некоторым позициям, производство которых отсутствует в Республике Беларусь.

Сегодня, как никогда, и предприятиям, и стране в целом необходима тесная взаимосвязь науки и производства для того, чтобы решать перспективные технические проблемы, создавать новые инновационные продукты, чтобы добиваться устойчивого экономического развития.

**Генеральный директор
ОАО «Полоцк-Стекловолокно»
Р.П. БЛИЗНЁВ**

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ УЧЕНЫХ ТАШКЕНТСКОГО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА В ОБЛАСТИ ТЕХНОЛОГИИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

На кафедре «Химическая технология неорганических веществ» Ташкентского химико-технологического института при участии ученых института общей и неорганической химии АН РУз в течение многих лет проводятся нижеприведенные исследования по разработке новых технологий обогащения низкосортных отечественных фосфоритов и получения разнообразных удобрений из различного природного сырья Узбекистана: нитрит-нитрата кальция и натрия, хлорида и карбоната калия, кальцинированной соды, гидроксида калия и синтетических моющих средств.

Разработан эффективный способ химического обогащения низкосортных фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой с последующей промывкой кислого продукта раствором нитрата кальция и водой. Получен фосфоритный концентрат хорошего качества (P_2O_5 – 26,76%, CaO – 46,71%, CO_2 – 5,79%), пригодный для кислотной переработки (при этом содержание компонентов в исходном фосфорите составляло: P_2O_5 – 18,80%, CaO – 46,71%, CO_2 – 15,19%).

Составлены материальные балансы и разработаны принципиальные технологические схемы: химического обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов с использованием для промывки образующегося раствора нитрата кальция; переработка получающейся после промывок кислых пульп нитрокальцийфосфатной суспензии на азотно-фосфорнокальциевое удобрение.

Перспективным является разработанная новая экологически эффективная технология получения высококачественного фосфоконцентрата и азотнофосфорнокальциевого удобрения на основе забалансовых низкосортных фосфоритовых руд и нитрозных газовых выбросов азотнотуковых производств.

Исследованием процесса поглощения выбросных нитрозных газов с низкой концентрацией (до 1%) водными суспензиями фосфоритов в реальных производственных условиях ($P = 2,2 - 2,5$ атм, $v = 8$ л/мин, $t = 7$ ч, $T:Ж = 1:2$) установлена полная воспроизводимость результатов лабораторных исследований, достигнуто повышение содержания P_2O_5 от 13-18 до 22 -28%, а также понижение содержания выбросных окислов азота в атмосферу от 0,9% – 0,7% до 0,015%. Это соответствует экологическим нормам выброса окислов азота в окружающую среду и показывает высокую экологическую эффективность разработанного способа.

Из разработок по производству удобрений особого внимания заслуживает создание технологии переработки азотной кислоты из низко-

сортных фосфоритов Центральных Кызылкумов на жидкие азотнокальциевые и твердые фосфорсодержащие удобрения.

На модельной лабораторной установке определены оптимальные технологические параметры процесса получения одинарных фосфорных и жидких азотнокальциевых удобрений. Предложена принципиальная технологическая схема и рассчитан материальный баланс азотнокислотной переработки низкосортного фосфорита.

Другим направлением данных исследований является физико-химическое обоснование и разработка безотходной и энергосберегающей новой технологии производства комплексного удобрения с улучшенными товарными свойствами серно-, азотносерно- и азотнокислотным разложением низкокачественных фосфоритов Центральных Кызылкумов в присутствии сульфогумата и калийных солей.

Исследован процесс получения аммонизированного суперфосфата из низкосортных фосфоритов камерным методом в присутствии сульфогумата с последующей нейтрализацией продукта аммиачной водой.

Применение разработанной технологической схемы позволяет получить продукт с улучшенными товарными свойствами, содержащим 11–12% P_2O_5 общего, из которых 80–90 % отн. фосфора находится в усвояемой форме. Применение в производстве разработанного удобрения сульфогумата позволяет повысить производительность труда и улучшить санитарную обстановку в отделении аммонизации и грануляции.

Важным химическими продуктами являются нитриты и нитраты натрия и кальция, потребность в которых неуклонно растет в связи с развитием отраслей экономики, потребляющих эти соли.

Из-за отсутствия собственного производства Узбекистан вынужден покупать их из-за рубежа (особенно нитритные соли). В связи с этим нами проведены исследования по разработке технологии получения нитрита и нитрата кальция и натрия из местного сырья (известняк и мирабилит).

Разработаны технологическая схема и технологический регламент производства нитрита натрия. На опытной установке Чирчикского ОАО «Электркимёсаноат» выпущена опытная партия высококачественного нитрита натрия.

Технико-экономические расчеты показали, что себестоимость 1 т нитрита натрия, полученного по предложенной технологии конверсии нитрита кальция природным мирабилитом, на 10–20% дешевле по сравнению с себестоимостью импортируемого нитрита натрия.

На УП «Кунградский содовый завод» (УП «КСЗ») ввиду использования в качестве топлива природного газа при обжиге известняка производство отличалось поступлением в отделение карбонизации низкоконцентрированного печного газа НКПГ (25,8% CO_2).

Поэтому, в отличие от других предприятий, на УП КСЗ газ после пылеулавливания сразу не используется в производстве, а согласно проекту поступал для обогащения в установку PSA, где производилась его адсорбция и десорбция при колебаниях давления.

Однако установка PSA не работала эффективно из-за забивки пор адсорбентов пылью и газом, содержащимися в печном газе, и, как следствие, газ практически не обогащался диоксидом углерода, в результате чего предприятие работало на 50% от проектной мощности в течение длительного времени.

В связи с вышеизложенным усовершенствование технологии получения кальцинированной соды с использованием НКПГ без стадии обогащения является весьма актуальной задачей, решению которой были направлены нижеприводимые исследования.

Исследованиями процесса карбонизации аммонизированного рассола низкоконцентрированным газом на модельной установке впервые установлено, что оптимальные объемные скорости газа находятся в пределах 40-50 м³/м³час, а в зоне кристаллизации необходимо поддерживать температуру 45-60°C.

Проведенные опытно-промышленные испытания показали, что наиболее оптимальным вариантом технологии является непосредственная подача в карбонизационную колонну НКПГ и частично карбонизированного рассола, содержащего 85-90 н.д. аммиака и 50-100 н.д. диоксида углерода с температурой 30-42°C.

Также нами разработана альтернативная технология производства кальцинированной соды из местных сырьевых материалов – конверсией мирабилита Тумрюкского месторождения углеаммонийными солями.

Разработаны лабораторный и производственный технологический регламент и принципиальная технологическая схема производства синтетических моющих средств технического и бытового назначения на основе троны, получаемой из кальцинированной соды и экспанзерного газа.

По инициативе президента Республики Узбекистана Шавката Мирмоновича Мирзиёева начались всесторонние мероприятия по улучшению экологической и социальной обстановки, в частности, посадка саксаулов на 500 тыс. га на осушенном дне Аральского моря. Начиная с 2002 года, Институт океанологии имени П.П.Ширшова РАН в сотрудничестве с Гидрометцентром РФ и рядом научных организаций Узбекистана и Казахстана, с 2012 года с Ташкентским химико-технологическим институтом, Гидрометцентром РУз и рядом научных организаций для повышения геологической и практической значимости полученных научных данных проводят широкомасштабные совместные научно-исследовательские работы.

Учеными ТХТИ разработана технология получения сульфата калия из астраханита Аральского моря и хлорида калия, которая апробирована на опытной установке АО “Дехканабадский калийный завод”. В результате показана возможность получения бесхлорного калийного удобрения, поваренной соли и бишофита.

Учеными кафедры проведены широкомасштабные исследования по получению бесхлорного калийного удобрения на основе нитратных солей аммония, кальция, магния и натрия. Определены оптимальные пара-

метры их получения, разработаны технологические схемы и проведены испытания в промышленных условиях с получением нитрата калия, отвечающего требованиям ГОСТа.

На основе результатов физико-химических и технологических исследований всех процессов – карбонизации, фильтрации, выпарки, кальцинации и дистилляции производства поташа разработана технологическая схема, рассчитан материальный баланс и установлен оптимальный технологический режим получения поташа на базе хлорида калия и углекислого газа в присутствии диэтиламина.

Проведены исследования по получению продуктов, содержащих в своем составе не менее 98,5% КОН и 97–98% CaCO_3 путем конверсии поташа известковым молоком, фильтрацией получаемой суспензии, выпарки фильтрата, экстракции гидроксида калия этиловым спиртом, содержащегося в известковом осадке.

**Ташкентский химико-технологический институт,
Узбекистан
А.У. ЭРКАЕВ, З.К. ТОИРОВ, Б.Х. КУЧАРОВ**

Доклад на международный научно-технический форум по химическим технологиям и нефтегазопереработке «НЕФТЕХИМИЯ – 2021»

Здравствуйтесь уважаемые коллеги, друзья!

Первым делом хочу поблагодарить коллектив Белорусского государственного технологического университета и лично ректора Войтова Игоря Витальевича за приглашение и возможность участия ОАО «Белшина» в четвертом международном научно-техническом форуме по химическим технологиям и нефтегазопереработке «Нефтехимия-2021».

Как показало время, научно-технический форум «Нефтехимия» занял достойное место среди научных мероприятий, проводимых в Республике Беларусь, и является международной площадкой для контактов и обмена научно-техническими достижениями между специалистами, работающими в области химического и нефтегазохимического комплекса и представителями научного сообщества Республики.

Открытое акционерное общество «Белшина» и учреждение образования БГТУ связывают давние партнерские отношения.

Технологический университет является основным вузом, готовящим для ОАО «Белшина» высоко квалифицированных специалистов.

В ОАО «Белшина» расположен филиал кафедры полимерных композиционных материалов, в котором регулярно проводится обучение, переподготовка и повышение квалификации работников ОАО «Белшина», а организация филиала отраслевой лаборатории шинной промышленности УО БГТУ на площадях центральной заводской лаборатории ОАО «Белшина» вывела взаимоотношения между университетом и нашим предприятием на новый уровень.

Благодаря оснащению филиала отраслевой лаборатории современным исследовательским оборудованием появилась возможность проведения НИОК(Т)Р, позволяющих осуществлять разработку высокоэффективных технологий и совершенствование действующих производств ОАО «Белшина» с целью выпуска конкурентоспособной продукции, не уступающей по качеству лучшим зарубежным аналогам, за счет установления зависимостей химических превращений ингредиентов эластомерных композиций на различных стадиях технологического процесса производства шин, создания и внедрения на ОАО «Белшина» инновационных технологий переработки эластомеров.

План совместных работ отраслевой лаборатории шинной промышленности с ОАО «Белшина» формируется в рамках Программы научного сопровождения по обеспечению создания новых типоразмеров шин ОАО «Белшина».

Направлениями научно-технического развития ОАО «Белшина» является решение первоочередных научно-технических задач при научном сопровождении:

– повышение износостойкости протектора сверхкрупногабаритных шин;

- повышение износостойкости протектора грузовых ЦМК шин;
- повышение ходимости легковых шин;
- освоение технологии Ultraflex при разработке новых типоразмеров сельскохозяйственных шин;
- разработка новых методов конструктивно-технологического проектирования шин с заранее заданными эксплуатационными характеристиками с широкими возможностями применения средств и методов компьютерного и суперкомпьютерного моделирования и оптимизации параметров;
- разработка принципиально новых конструкций шин с использованием нетрадиционных шинных и резинкордных материалов при использовании возможностей аддитивных технологий.

Решение указанных задач, несомненно, будет способствовать повышению качества серийной и освоению новой конкурентоспособной инновационной импортозамещающей продукции ОАО «Белшина».

Всем участникам форума желаю интересных и плодотворных дискуссий, полезных встреч, творческого поиска и успешного осуществления задуманных проектов!

Спасибо за внимание!

**Начальник ИТЦ ОАО «Белшина», к.т.н.
С.Н. КАЮШНИКОВ**

РАЗВИТИЕ ГОРНОГО НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ЦЕНТРА В СОЛИГОРСКО-ЛЮБАНСКОМ ПРОМЫШЛЕННОМ РЕГИОНЕ

В 1991 году в Солигорско-Любанском регионе создан крупный горный научно-производственный центр ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством». Предприятие является ведущим национальным разработчиком и поставщиком горнодобывающего, обогащительного, подъемно-транспортного и бурового оборудования, а также комплексов крупнотоннажного складирования и перевалки сыпучих материалов, в значительной степени обеспечивающий техническое и технологическое развитие отечественной горной промышленности.

Организационная структура ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством», включает проектно-конструкторско-технологический центр горного машиностроения и специальной техники, испытательный центр, центры научно-технической информации и информационных технологий, Институты горного дела и горной автоматики, подразделения опытно-серийного производства.

В настоящее время основными направлениями деятельности предприятия являются: разработка горного подъемно-транспортного оборудования; разработка очистных комбайнов; разработка проходческого оборудования; разработка бурового оборудования; разработка оборудования для комплексов по перегрузке сыпучих материалов; разработка технологического обогащительного оборудования; разработка оборудования для метрополитенов и торговых центров; разработка оборудования горной автоматики; разработка композиционных и теплозвукоизоляционных материалов для транспортных средств; повышение надежности и долговечности деталей и узлов машин, работающих в условиях абразивных, химически активных сред.

В ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством» осуществляется полный цикл создания горных машин: от научных исследований до опытно-конструкторских разработок и серийного производства, а также разработка ресурсосберегающих технологий подземной и открытой добычи полезного ископаемого и ведения буровых работ.

ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством» является крупным научно-производственным центром горного машиностроения, располагающим собственной исследовательской, экспериментальной и крупной производственной базой, включающей металлообрабатывающие, деревообрабатывающие и сборочные цехи.

В основу производственной деятельности предприятия положено использование передовых достижений отечественной и зарубежной науки, а также собственных научно-технических разработок. В Обществе осуществляется полный цикл создания горных машин от научных исследований до опытно-конструкторских разработок и серийного производства.

Научные исследования, разработка и выпуск современного горношахтного и другого оборудования стали возможны во многом благодаря

созданию и аккредитации испытательного центра, включающего в себя лаборатории диагностики, разрушающего контроля, химического анализа, акустическую, композиционных материалов.

Высокий уровень организации проектно-конструкторских работ и производства подтвержден сертификатами системы менеджмента качества (СТБ ISO 9001) и системы управления охраной труда (СТБ ONSAS 18001).

В процессе работы предприятия внедряются оригинальные технические решения, в том числе защищенные патентами, которых получено более 400.

В сравнении с известными зарубежными аналогами достигнуто существенное улучшение технико-экономических характеристик изготавливаемого технологического оборудования, повышена надежность и долговечность его узлов и деталей машин.

Продукция ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством» неоднократно удостоивалась звания победителя (лауреата) конкурса «Лучшие товары Республики Беларусь» в номинации «Продукция производственно-техническая». Так, в 2016 году победу в конкурсе одержал комбайн проходческо-очистной КПО-10,5; в 2017 году – комбайн роторный проходческий КРП-3-660/1140; в 2018 году – машина врубовая баровая (МВБ-140, МВБ-140Р, МВБ-140Э); в 2019 году – пресс валковый ПВП 1000×650МУ; в 2020 году – мельница стержневая МСЦ-3200×4500.

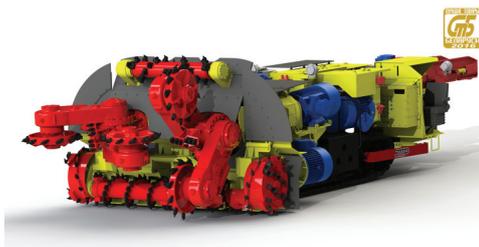


Рисунок 1 – Комбайн проходческо-очистной КПО-10,5

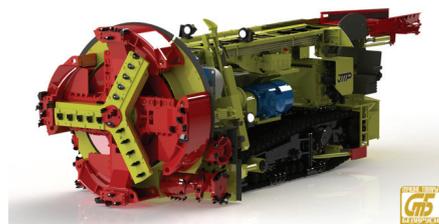


Рисунок 2 – Комбайн роторный проходческий КРП-3-660/1140



Рисунок 3 – Машина врубовая баровая (МВБ-140, МВБ-140Р, МВБ-140Э)



Рисунок 4 – пресс валковый ПВП 1000×650МУ



Рисунок 5 – Мельница стержневая МСЦ-3200×4500

Оборудование ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством» отличается превосходным качеством и получило высокую оценку не только на территории Республики Беларусь, но и в странах ближнего и дальнего зарубежья.

Таким образом в Солигорско-Любанском регионе создан крупный горный научно-производственный центр, импортозамещающий и экспортоориентированный, обеспечивающий техническое и технологическое развитие отечественной горной промышленности.

География поставок готового оборудования включает страны Европейского Союза, Россию, Украину, Казахстан и Туркмению. Предприятие предлагает гибкие условия сотрудничества и индивидуальный подход к каждому покупателю, оказывает логистические услуги по доставке товара.

**ЗАО «Солигорский Институт
проблем ресурсосбережения
с Опытным производством»
В.Я. ПРУШАК**

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

УДК УДК 677.027.622

Жагфаров Ф.Г., Кодряну Н.П
(РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина)

МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТАНОВОК ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ
ПРИРОДНОГО ГАЗА И ПИРОЛИЗА МЕТАНА
С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Композиционных полимерные материалы широко применяются для нанесения триботехнических покрытий. Среди них наибольшее применение в практическом машиностроении получили покрытия на основе алифатических полиамидов – полиамида

В данной работе было проведено исследование энергоэффективности производства водорода процессами паровой конверсии природного газа и пиролиза метана с помощью построения кинетических моделей данных процессов в программах Aspen Hysys и Aspen Plus. По результату исследования процесс паровой конверсии оказался более энергоэффективным чем процесс пиролиза метана.

Ключевые слова: Водород, паровая конверсия, пиролиз метана, моделирование, Hysys, Plus.

Водородная энергетика сегодня является популярной и быстрорастущей темой. Европейские страны и страны АТР (Азиатского-Тихоокеанского региона) уже подписали программу перехода на водородную энергетику к 2050 году, с целью уменьшения выбросов оксидов углерода. Многие из подписавших данную программу стран планируют производить «зелёный водород», то есть водород, при получении которого не происходит эмиссии оксидов углерода. В качестве основной технологии для получения данного водорода рассматривается процесс электролиза воды с ВИЭ (восполняемые источники энергии). Россия сегодня стоит на перепутье, так как Европа и страны АТР являются основными потребителями российского природного газа и если данные программы вступят в силу, то остаётся два пути: продолжить экспорт природного газа в Европу и Азию с новыми пошлинами

за эмиссию углерода или же налаживание производства водорода в стране. В качестве источника для данного водорода может выступать природный газ.

В данной работе были построены модели перспективных процессов для производства водорода из природного газа – паровая конверсия природного газа и пиролиз метана, результаты расчёта которых были проанализированы по главному параметру – энергозатраты на нм^3 (нормальный кубический метр) водорода $[\text{кВт}/\text{нм}^3]$.

Для создания модели паровой конверсии природного газа были использованы кинетические данные работ [1,2] с учетом алюмоникелевого катализатора и мольным соотношением ПГ (природный газ): вода = 1: 2 с помощью программы Aspen Hysys. Модель пиролиза метана была создана на основе двух методов: с эффектом «водородного торможения» [3], с использованием кинетики брутто – схемы Касселя [4], в программе Aspen Plus, так как она позволяет считать модели с графитом – вторым продуктом пиролиза метана.

Модели технологических процессов представлены на рисунке 1.

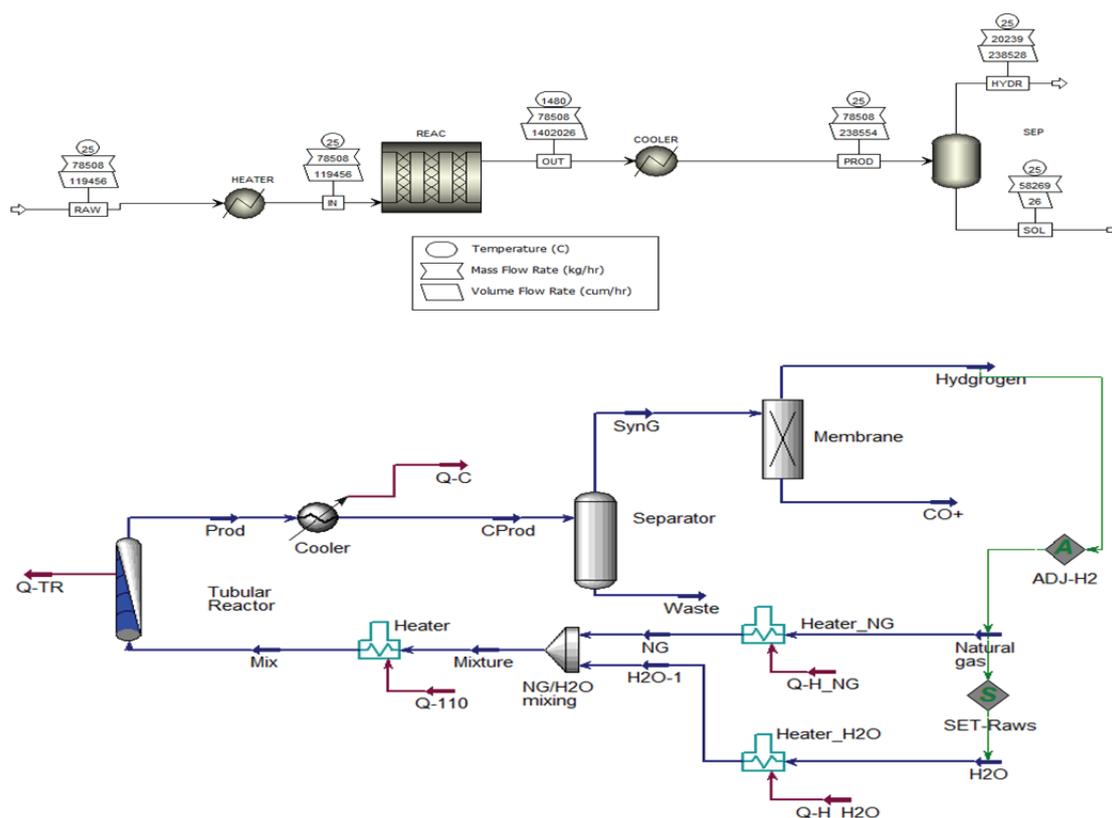


Рисунок 1 – Модели технологических процессов.
Сверху – процесс пиролиза метана.
Снизу – процесс паровой конверсии природного газа

В результате расчёта моделей были получены данные, представленные в таблице 1.

По результату анализа и сравнения полученных данных можно прийти к выводу, что процесс паровой конверсии природного газа является более энергоэффективным процессом чем пиролиз метана, однако процесс производства водорода методом паровой конверсии приводит к эмиссии оксидов углерода. Только процесс выделения и утилизации оксидов углерода с помощью мембраны может перевести данный водород в категорию «голубого» водорода. Пиролиз же метана не приводит к эмиссии оксидов углерода, однако для статуса «зелёного» водорода потребуется ВИЭ.

Таблица 1 – Результаты расчёта моделей

Показатели	ПМ «Водородное торможение»	ПМ «Кассель»	ПК ПГ
Производительность по водороду, нм ³ /ч	218473,42	218037,28	220820,37
Расход метана, кг/чг	73802,87	74082,24	48496,91
Конверсия по метану, % моль	99,71%	99,81%	99,04%
Температура реактора, °С	1480,00	1460,00	850
Общие затраты энергии, кВт	285104,53	292511,54	262150
Энергозатраты на 1 нм ³ водорода, кВт/нм ³	1,30	1,34	1,19
Эмиссия CO ₂ , кг/ч	0,00	0,00	99358,706
Чистота водорода, % моль	99,57	97,12	100
Объём реакционной зоны, м ³	12 058	12 058	1131

В дальнейшем планируется усовершенствование модели пиролиза метана, объединение двух кинетических моделей в одну, сравнение данных технологий по энергоэффективности с технологией электролиза воды. Также планируется рассмотрение системы мембранного разделения оксидов углерода в паровой конверсии природного газа с его дальнейшими путями утилизации или синтеза.

Литература

1. Дубинин А.М., Тупоногов В.Г., Скисов Г.Н., Чернышев В.А. Моделирование процесса паровой конверсии метана. Проблемы энергетики, 2015. № 1–2.
2. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов (нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа). М.: Химия, 1985. С. 320.

3. Молодых Э.И., Булгаков В.И., Васильева Н.Н. К кинетике выделения сажи при пиролизе метана. Научные и образовательные проблемы гражданской защиты, 2012'1.

4. Kassel L.S. //J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3949

УДК 66.061

Гайле А.А., Ахмад М., Воробьева А.Р.

(Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет))

Камешков А.В.

(ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»)

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ТЯЖЕЛОГО ГАЗОЙЛЯ УСТАНОВКИ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНОМ

Газойли вторичных процессов нефтепереработки, в том числе полученные на установках замедленного коксования, характеризуются пониженным качеством по сравнению с прямыми фракциями: высоким содержанием полициклоаренов, азотсодержащих соединений, смол, непредельных углеводородов, осложняющих процессы гидроочистки. Азотсодержащие компоненты промотируют полимеризацию непредельных углеводородов, смоло- и осадкообразование, дезактивируют кислотные центры катализаторов, смолы и полициклоарены вызывают ускоренное закоксовывание катализаторов.

Однако эти нежелательные компоненты, труднее всего подвергающиеся гидрогенолизу, наиболее легко экстрагируются селективными растворителями, например N-метилпирролидоном [1]. Цель данного исследования – оценка эффективности экстракционного облагораживания тяжелого газойля установки замедленного коксования ОАО «Газпромнефть – Омский НПЗ», характеристика которого приведена в таблице 1, N-метилпирролидоном при невысоких массовых отношениях к сырью 0.3:1 и 0.5:1, а также экстракционной системой N-метилпирролидон – гептан.

Опыты одноступенчатой экстракции проводили при 40°C в термостатированной делительной воронке, N-метилпирролидон реагировали из рафинатной фазы водой в три ступени в перекрестном токе при объемном отношении воды 2:1. Гептан из равновесных фаз, а также N-метилпирролидон из экстрактной фазы удаляли перегонкой.

Характеристика полученных рафинатов приведена в таблице 2, а экстрактов в таблице 3.

Экстрагируемые компоненты располагаются в следующий ряд по степени извлечения: азотистые соединения > три+ароматические углеводороды > диароматические углеводороды > сернистые соединения > моноароматические углеводороды.

Наибольшая эффективность удаления азотистых соединений объясняется тем, что они представлены гетероциклическими компонентами ароматического характера, образующими стабильные π -комплексы с молекулами N-метилпирролидона, а гомологи пиррола, индола и карбазола – еще и межмолекулярные водородные связи с растворителем.

Таблица 1 – Характеристика тяжелого газойля установки замедленного коксования ОАО «Газпромнефть – Омский НПЗ»

Наименование показателя	Метод испытания	Значение показателей
Фракционный состав, °С	ASTM D7345	
н.к.		267.5
5%		311.3
10%		327.9
20%		347.5
30%		358.0
40%		365.7
50%		376.0
60%		386.0
70%		395.9
80%		406.4
90%		418.1
95%		418.2
к.к (97,4%)		418.4
Бромное число, г Br ₂ / 100 г	ГОСТ 8997	19.1
Содержание серы, % мас.	ГОСТ Р51947	0.926
Содержание азота, мг/кг	ASTM D5762	3420
Содержание ароматических углеводородов, % мас.	ГОСТ EN 12916	46.7
В том числе: моноароматические		10.0
диароматические		24.2
три ⁺ -ароматические		12.5
Цетановый индекс	ГОСТ 27768-88	33.7
Плотность при 25°С, кг·м ⁻³	ASTM D4052 – 18a	915.6
Показатель преломления, n_D^{20}	–	1.5565

Гомологи бензотиофена и дибензотиофена также образуют более стабильные π -комплексы, чем соответствующие арены, из-за сопряжения неподеленных электронов атомов серы с двойными связями

тиофенового цикла. Однако меньшая суммарная степень извлечения сернистых соединений, чем ди- и полиароматических углеводородов объясняется тем, что сера входит в состав насыщенных сераорганических компонентов, которые сравнительно плохо экстрагируются аprotонными растворителями типа N-метилпирролидона.

Таблица 2 – Характеристика рафинатов, полученных одноступенчатой экстракционной очисткой тяжелого газойля замедленного коксования при 40°C селективными растворителями на основе N-метилпирролидона

Показатель	Номера опытов			
	1	2	3	4
Состав экстрагента или экстракционной системы	N-метилпирролидон	N-метилпирролидон	N-метилпирролидон – вода 98/2	N-метилпирролидон – гептан
Массовое отношение:			мас%	
– экстрагент/сырье	0.3:1	0.5:1	0.5:1	0.5:1
– гептан/сырье	–	–	–	0.2:1
Выход рафината, % мас.	58.9	46.9	–	55.8
Показатель преломления, n_D^{20}	1.5320	1.5190	52.7	1.5255
Плотность при 25°C, кг·м ⁻³	911.0	904.3	1.5165	897.9
Содержание серы, мас %	0.764	0.642	892.1	0.739
Содержание азота, ppm	1794	1484	0.642	1784
Содержание ароматических углеводородов, мас %	37.4	32.6	1084	35.9
В том числе: моноароматические	10.8	10.5	31.7	10.6
диароматические	19.0	15.5	11.2	18.0
три ⁺ -ароматические	7.6	6.6	15.1	7.3
Бромное число, г Br ₂ / 100 г	18.8	15.1	5.4	17.1
Кинематическая вязкость, мм ² ·с ⁻¹			15.9	
при 25°C	39.1	39.1		33.0
при 40°C	16.5	15.2	38.8	14.2
Цетановый индекс	41.3	42.8	15.1	44.2
Степень извлечения, % мас.:			45.7	
сернистых соединений	51.4	67.5		55.5
азотистых соединений	69.1	79.7	63.5	70.9
моноароматических углеводородов	36.4	50.8	83.3	40.9
диароматических углеводородов	53.8	70.0	41.0	58.5
три ⁺ ароматических углеводородов	64.2	75.2	67.1	67.4
непредельных углеводородов	42.0	63.0	77.2	50.0
			56.1	

Использование экстракционной системы, включающей гептан, приводит к повышению выхода рафината, но к ухудшению его качества. Для устранения этого недостатка необходимо повышать соотношение N-метилпирролидона к сырью, что нежелательно.

Более эффективно добавление 2% мас. воды к N-метилпирролидону, приводящее не только к повышению выхода рафината, но и к улучше-

нию его качества. Последнее можно объяснить снижением содержания обводненного N-метилпирролидона в рафинатной фазе, что приводит к снижению концентрации в ней компонентов ароматического характера. Важно отметить, что в том же опыте получен рафинат с наиболее высоким цетановым индексом – на 12 пунктов выше по сравнению с сырьем.

Многоступенчатой противоточной экстракцией возможно получение судового топлива, удовлетворяющего современным требованиям по содержанию серы – не более 0.5 % мас. Экстракционная очистка газойлей замедленного коксования более эффективна, чем близкипящих прямогонных фракций. Так, степень обессеривания тяжелой дизельной фракции 55.6 % мас. одноступенчатой экстракцией N-метилпирролидоном достигается при объемном соотношении к сырью 2.5:1 (около 3:1 массовом) [2], а та же степень извлечения серы при облагораживании тяжелого газойля замедленного коксования (опыт №3) – при соотношении экстрагента в 6 раз меньшем.

Высокая эффективность экстракционной очистки газойлей, полученных при термических процессах, обусловлена деструкцией алкильных заместителей в молекулах полициклоаренов и гетероциклических компонентов ароматического характера, что приводит к значительному повышению селективности полярных растворителей при экстракции.

Полученные экстракты с высоким содержанием ароматических компонентов, плотностью, индексом корреляции выше 100 могут использоваться для получения технического углерода, масел-мягчителей для шинной промышленности, технических моющих средств.

Таблица 3 – Характеристика экстрактов, полученных одноступенчатой экстракционной очисткой тяжелого газойля замедленного коксования

Наименование показателя	Номера опытов			
	1	2	3	4
Выход экстракта, % мас.	41.1	53.1	47.3	44.2
Плотность при 25°C, кг·м ⁻³	1010	993	1018	1019
Содержание серы, % мас.	1.160	1.176	1.242	1.162
Содержание азота, ppm	5750	5130	6020	5480
Содержание ароматических углеводородов, % мас.	59.9	59.2	63.4	60.3
В том числе:				
моноароматические	8.8	9.6	8.7	9.2
диароматические	31.6	31.9	34.3	32.1
три+-ароматические	19.5	17.7	20.4	19.0
Индекс корреляции	99.7	91.5	103.4	103.8

Литература

1. Верещагин А.В., Гайле А.А., Клементьев В.Н., Фатун Д.А. Фазовое равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах н-ундекан – арен (или гетероциклическое соединение) – N-метилпирролидон // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – № 11. – С. 17–21.

2. Колбин В.А., Дезорцев С.В., Теляшев Э.Г. и др. Экстракционное облагораживание тяжелого компонента дизельного топлива N-метилпирролидоном // Баш. Хим. ж. – 2016. – № 1. – С. 3–6.

УДК 66.061

Гайле А.А., Ахмад М., Воробьева А.Р.

(Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет))

Камешков А.В.

(ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»)

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОЙЛЯ ВИСБРЕКИНГА N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

На ряде нефтеперерабатывающих заводов газойль установок висбрекинга используется в качестве компонента сырья для производства дизельного топлива гидроочисткой. Однако газойль висбрекинга содержит в значительном количестве непредельные углеводороды, склонные к окислительным и полимеризационным процессам, приводящим к образованию смолистых продуктов и осадков. Газойли установок висбрекинга характеризуются также повышенным содержанием азоторганических соединений, особенно гомологов пиррола, образующихся при термкрекинге порфириновых оснований, содержащихся в гудроне. Азоторганические соединения являются сильными промоторами смоло- и осадкообразования, каталитическими ядами катализаторов процесса гидроочистки, и требуют, наряду с непредельными углеводородами, повышенного расхода водорода по сравнению с гидроочисткой прямогонных дизельных фракций.

В то же время азотсодержащие соединения ароматического характера легче всего экстрагируются из смесей с насыщенными углеводородами селективными растворителями, в том числе N,N – диметилформамидом (ДМФА) [1].

Цель данной работы – установление степени извлечения азот- и сераорганических соединений, полициклоаренов при одноступенчатой

и четырехступенчатой экстракции с различным соотношением ДМФА к газойлю висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез».

Газойль висбрекинга – фракция 191-332°C, $t_{50} = 264^\circ\text{C}$, бромное число 31 г $\text{Br}^2/100$ г, содержание моно-, ди- и три+-ароматических углеводородов 23.8, 9.5 и 0.5 %мас. соответственно, цетановый индекс, рассчитанный по ГОСТ 27768, составляет 37.2. Остальные показатели использованного в работе сырья приведены в таблице 1, как и результаты одноступенчатой экстракционной очистки.

Таблица 1 – Характеристика рафинатов, полученных одноступенчатой экстракцией газойля висбрекинга при 50°C при различных массовых отношениях ДМФА:сырье (S/F)

S/F	Выход рафината % мас.	Содержание			Степень извлечения, % мас.			n_D^{20}	ρ_{20}^{20} , г/см ³
		серы, % мас.	азота, мг/кг.	ПАУ, % мас.	серы	азота	ПАУ		
Сырьё	–	1.896	380	10.0	–	–	–	1.4815	0.8566
0.4:1	86.4	1.57	308	4.8	28.5	30.0	58.5	1.4770	0.8489
0.5:1	82.4	1.50	288	4.7	34.8	37.5	61.3	1.4710	0.8470
0.75:1	79.04	1.32	239	3.9	45.0	50.3	69.2	1.4675	0.8415
1.0:1	78.4	1.30	230	3.7	46.3	52.5	71.0	1.4660	0.8390
0.7:1									
гептан/F	89.0	1.30	192	6.3	39.0	55.0	44.0	1.4670	0.8247
0.3:1									

Наибольшая степень извлечения при одноступенчатой экстракции достигается для полиароматических углеводородов (ПАУ) – суммы ди- и триароматических углеводородов. Это можно объяснить невысоким концом кипения сырья, при котором ди- и триароматические углеводороды содержат короткие алкильные заместители и хорошо экстрагируются ДМФА. Гомологи пиррола, содержащиеся в газойле висбрекинга, содержат алкильные заместители с большим числом углеводородных атомов, что снижает их коэффициенты распределения при экстракции, а меньшая степень извлечения сернистых соединений обусловлена наличием не только тиофеновой серы, но и насыщенных сераорганических компонентов, которые труднее экстрагируются апротонными растворителями.

Использование экстракционной системы ДМФА – гептан при массовом отношении гептан : сырье 0.3 : 1 приводит к повышению выхода рафината, однако степень извлечения ПАУ, хорошо растворимых не только в ДМФА, но и в неполярных растворителях снижается.

Результаты четырехступенчатой противоточной экстракционной очистки газойля висбрекинга с использованием ДМФА, проведенной в системе термостатированных делительных воронок по классической схеме [2], представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика рафинатов, полученных четырехступенчатой противоточной экстракцией газойля висбрекинга при 40°С при различных массовых отношениях ДМФА : сырьё

Показатель	0.4:1	0.5:1	0.75:1
Выход рафината, %мас.	75.6	73.1	60.9
Показатель преломления, n_D^{20}	1.4650	1.4640	1.4625
Плотность при 20°С, г·см ⁻³	0.8314	0.8287	0.8222
Содержание серы, % мас.	1.31	1.06	0.731
Содержание азота, мг/кг	90	87	65
Содержание моноароматических углеводородов, % мас.	19.1	19.0	15.5
Содержание ПАУ, % мас.	4.4	3.7	2.0
Бромное число, г Br ₂ /100 г	27.8	27.5	27.3
Степень извлечения, % мас.:			
сернистых соединений	47.8	59.1	76.5
азотистых соединений	82.1	83.3	89.6
моноароматических углеводородов	39.3	41.7	60.3
ПАУ	66.7	73.0	87.8
непредельных углеводородов	32.2	35.2	46.4
Цетановый индекс	51.5	52.4	54.8

Четырехступенчатая противоточная экстракционная очистка газойля висбрекинга при невысоких массовых соотношениях N,N – диметилформамида и сырья (0.4-0.5):1 обеспечивает степень извлечения азотистых компонентов, полиароматических углеводородов и сернистых соединений на уровне 82–83, 67–73 и 48–59 % мас. соответственно при выходе рафината 73–76 % мас. Цетановый индекс повышается на 14–15 пунктов по сравнению с сырьем.

Литература

1. Верещагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Землянский О. В., Бедда Кахино. Фазовое равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах н-ундекан – арен (или гетероциклическое соединение) – N,N-диметилформамид // Нефтепереработка и нефтехимия . – 2017. – № 10. – С. 29–37.
2. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. М.: ИЛ, 1969. С. 285.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОЦЕНКИ УРОВНЯ ОПАСНОСТИ
НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ СКВАЖИН, НАХОДЯЩИХСЯ
В КОНСЕРВАЦИИ И ЛИКВИДАЦИИ
НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ**

Нефтегазовый комплекс и непосредственная составляющая его сырьевой основы — нефтяные и газовые скважины — на современном этапе развития мирового производства энергоресурсов претерпевают качественные и количественные изменения.

Растущие показатели количества скважин, выводимых в состояние консервации и ликвидируемых по различным причинам, являются неизбежным следствием процесса физического «старения» скважин. Также, определенная роль в тенденции роста числа ликвидируемых скважин обусловлена развитием новых технологий в мировом энергобалансе, диктующих постепенное изменение вектора интересов к сырьевым энергоресурсам.

Опасность нефтяных и газовых скважин существует и в состоянии их нормальной эксплуатации, и в состоянии остановки на консервацию, в ожидание ликвидации или непосредственной ликвидации скважины (далее — пассивные скважины). Снижение качества эффективного контроля за этими скважинами может привести к авариям и чрезвычайным ситуациям, которые неизменно будут сопровождаться неблагоприятными последствиями для общества и окружающей среды.

Учитывая эти факторы актуальным является вопрос установления оптимальных решений обозначенного аспекта.

Одним из таких решений является разработка метода оценки уровня опасности пассивных скважин путем составления Карт «опасности». Разработанный метод прошел процедуру оценки и подтверждения права интеллектуальной собственности [1].

Метод включает поэтапное проведение ряда аналитических и расчётных процедур, осуществляемых заинтересованными лицами, и определения коэффициентов «опасности» для каждой пассивной скважины на том или ином месторождении нефти и/или газа.

Процесс анализа и обработки комплексной информации по скважинам включает нижеследующие этапы (см. рисунок).

На заключительном этапе осуществляется графическое построение Карт «опасности», которое выполняется на актуальной для каждого

конкретного месторождения (участка, залежи) картографической основе с использованием данных по размещению устьев пассивных скважин (база координат), и полученных коэффициентов опасности для каждой пассивной скважины, с использованием соответствующих программных продуктов и реализованных в них алгоритмов интерполяции данных. При этом, по полученным значениям коэффициентов опасности фонда (Коф) определяется состояние опасности пассивной скважины, по принципу, что чем ниже коэффициент опасности, тем менее опасным является состояние скважины и, наоборот [1].

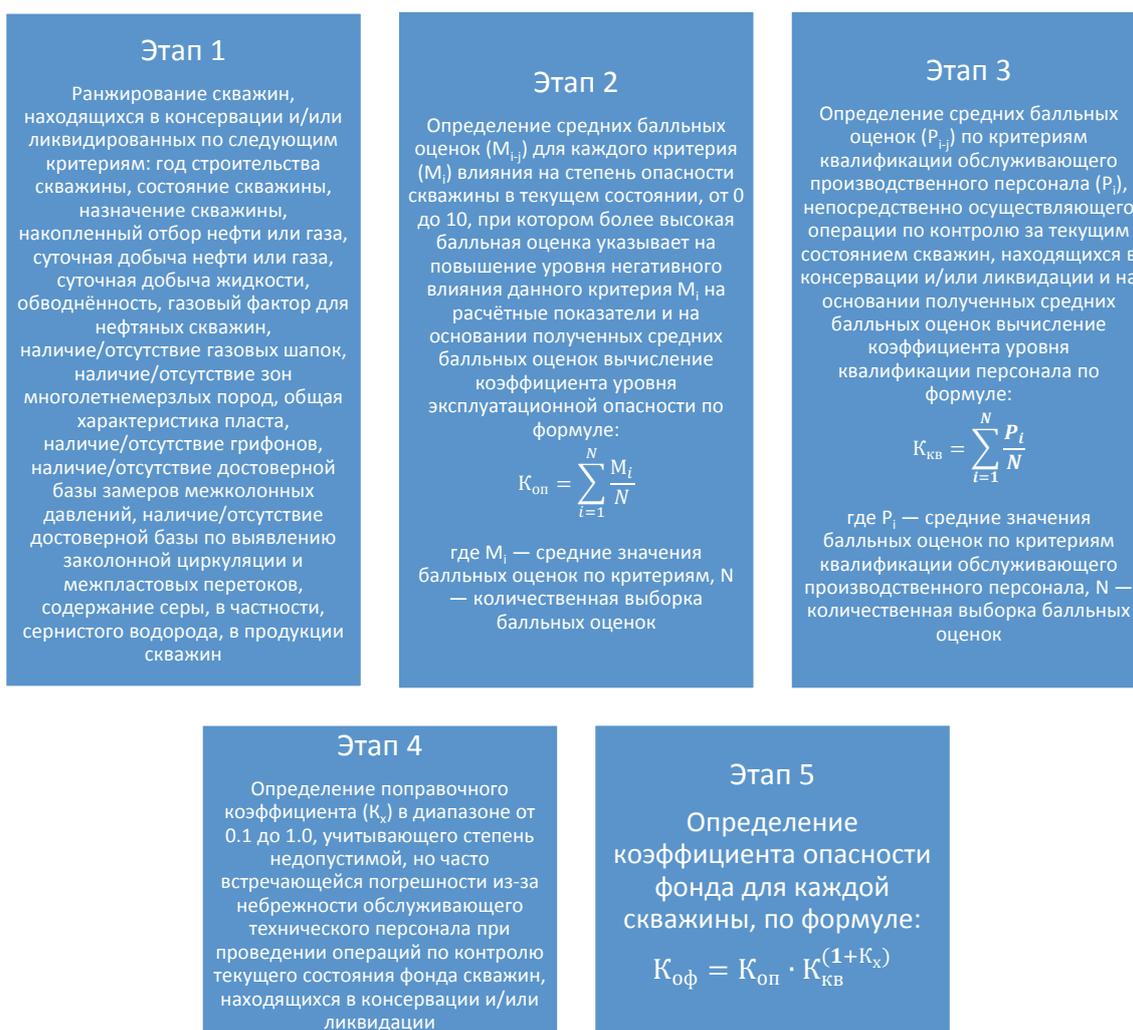


Рисунок – Блок-схема основных этапов реализации метода оценки уровня опасности скважин

Разработанный метод позволяет консолидировать специфическую информацию из различных источников (баз данных), характеризующих весь период эксплуатации пассивных скважин (от момента сдачи

в эксплуатацию из бурения до момента вывода в пассивное состояние), и представлять ее графически в виде Карт «опасности».

Получаемые графические данные — Карты «опасности» — позволят специалистам различного уровня, а также руководящим лицам нефтегазодобывающей организации, иметь в оперативном распоряжении верифицированную и актуальную информацию, базирующуюся на разностороннем, многофакторном анализе широкого спектра геолого-промысловых данных и условий обслуживания скважин пассивных категорий.

Литература

1. Рыбалов Э.А. Патент на изобретение №2719803 Способ создания карт/полей «опасности» для месторождений нефти и/или газа, опасных производственных объектов нефтегазодобывающего комплекса «Фонд скважин» по скважинам, находящимся в консервации и/или ликвидации. — 2020 г.

УДК 001.895:338.4 (476)

Ольферович А.Б.
(БГТУ)

Старостенко К.В.

(НИЭИ Министерства экономики Республики Беларусь)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Повышение конкурентоспособности, импортозамещение и наращивание экспортного потенциала является стратегической целью развития государства, несмотря на ограниченность сырьевых ресурсов и их постоянно растущую потребность. Для этого требуется модернизация производства, внедрение «know-how», активизация инновационной и инвестиционной деятельности.

Химическое производство обладает широкими возможностями по выпуску инновационных материалов с различными потребительскими и эксплуатационными свойствами, в частности нового продукта — «Спанлейс». Организация производства «Спанлейс» (группа нетканых материалов) позволит создать изделие с уникальными для потребителя свойствами и качествами: значительной впитывающей способностью, эластичностью, прочностью, отсутствием токсичности, гипоал-

лерженности, хорошей стерилизуемостью. Особо важным являются высокие барьерные качества – сдерживать проникновение микроорганизмов, понижать риск инфицирования ран хирургического происхождения (на 60% выше по сравнению с традиционными тканями из хлопка и льна).

Для производства используются штапельные волокна, полипропилен, целлюлоза, хлопок, которые в технологическом процессе в результате переплетения волокон струями воды на высокой скорости и под большим давлением (без применения клеевых составов) образуют готовый продукт «Спанлейс».

Данные свойства и качества позволяют использовать этот материал в медицине (повязки в хирургии, медицинская форма, маски, постельное белье), косметологии (одноразовые салфетки, полотенца, воротнички), быту (салфетки по уходу за мебелью, зеркалами и другими гладкими поверхностями), автосервисе (для полировки поверхностей автомобилей). [1]

Целесообразно рассмотреть возможность организации производства по выпуску протирочного нетканого материала – «Спанлейс» на ОАО «Могилевхимволокно». Ориентировочная стоимость проекта около 20 млн. долл. США, плановая производственная мощность – 5,5 тыс. т в год.

Отсутствие производителей нетканых полотен – «Спанлейс» на территории Республики Беларусь компенсируется импортными поставками из Российской Федерации, Республики Польша, Турецкой Республики, Китайской Народной Республики. Основными потребителями нетканых материалов на рынке Республики Беларусь являются: фармацевтические и косметологические организации, текстильные производства, сельскохозяйственные предприятия, автосервисные компании.

За период 2015–2020 гг. импорт нетканых материалов в Республике Беларусь увеличился в 2,71 раза. В частности, в 2020г. Республика Беларусь импортировала нетканых материалов в размере 2,4 тыс. т (6,9 млн. долл. США). Объем импорта в Евразийский экономический союз (ЕАЭС) в 2020 г. достиг 12,9 тыс. т на общую сумму 53,4 млн. долл. США.

В 2019–2020 гг. рост импорта нетканых материалов в ЕАЭС составил 3,7 тыс. т (увеличился на 14,9 млн. долл. США) (табл. 1), что делает перспективным организацию поставок произведенного в Республике Беларусь материала «Спанлейс» на рынок ЕАЭС.

Наиболее крупные поставщики нетканых материалов на рынок ЕАЭС представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Основные поставщики импортных нетканых полотен на рынок ЕАЭС

Страна- партнер	Объем, тонн	Стоимость, тыс. дол. США
2019 г.		
Китай	2919,7	8854,3
Израиль	1841,9	6471,1
Австралия	725,8	4449,8
Турция	485,7	1655,1
Германия	437,6	2593,9
Импорт в ЕАЭС – всего	9208,7	38572,0
2020 г.		
Китай	3629,8	15161,0
Финляндия	2097,6	4530,4
Израиль	1935,5	6269,7
Турция	899,9	3325,3
Австралия	740,9	4347,6
Импорт в ЕАЭС – всего	12911,6	53428,9

Источник: «Статистика ЕАЭС». – URL: http://www.eurasiancommission.org/ru/act/integr_i_makroec/dep_stat/union_stat/Pages/default.aspx

Таким образом, организация производства инновационного материала «Спанлейс», поставка его на рынок ЕАЭС, позволит обеспечить увеличение валютной выручки ОАО «Могилевхимволокно», расширить рынки сбыта, будет способствовать развитию импортозамещения и росту конкурентоспособности национальной экономики Республики Беларусь.

Литература

1. «Спанлейс котлин групп». – URL: <http://xn--80akmgjkng.xn--plai/news/chto-takoe-spanleys/>

УДК 620.197.3

Камилов О.О., Кадиров Б.М., Кадиров Х.И., Турабджанов С.М.

Ташкентский химико-технологический институт)

(Ташкентский Государственный Технический университет им. И.Каримова)

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ И СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ

Отложение минеральных солей в нефте- и газопромысловом оборудовании существенно уменьшает дебит скважин, требует частого ремонта насосно-компрессорного оборудования, вызывает аварии и

простой, выход из строя аппаратуры и загрязнение окружающей среды. По химическому составу отложения солей разнообразны, но в основном представляют собой карбонат кальция, сульфат магния, сульфат бария. Эффективным способом борьбы с минеральными отложениями является использование химических реагентов, препятствующих кристаллизации малорастворимых солей. Наибольшей эффективностью из них обладают фосфорсодержащие комплексоны. Применение их в количествах, значительно меньших стереохимических $((1-5) \cdot 10^{-3}$ г/л), позволяет практически полностью предотвратить образование солеотложений [1, 2].

В целях получения композиций ингибиторов коррозии и отложения минеральных солей, при этом используя малое количество (не более 10 %) импортируемого продукта, нами предлагается использовать цинкат оксиэтилидендифосфоновой кислоты (Zn-ОЭДФ), кубовой остаток вакуумной перегонки моноэтаноламина, полиаминокротонол (ПКИ-3) и экстракционную фосфорную кислоту.

В целях предотвращения вышеуказанных недостатков в качестве нейтрализующего компонента предлагается использовать экстракционную фосфорную кислоту: моноэтаноламин (или полиаминокротонол) нейтрализуют экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК) в соотношении 1 : 1 (или 1:1,1). При этом установлено, что данное соотношение улучшить растворимость реагентов. Далее приготовление композиции цинката оксиэтилидендифосфоновой кислоты и МЭА + ЭФК (или ПКИ-3+ ЭФК) в соотношении 1 : 1 приводит к образованию устойчивого раствора.

Условное обозначение композиции из МЭА + ЭФК – DU-X, а из ПКИ-3+ ЭФК – DU-XX, эксплуатационные свойства которых приведены в табл.1.

Таблица – 1. Физико-химические показатели композиции DU-X и DU-XX

Наименования показателей	DU-X	DU-XX
Внешний вид	Однородная жидкость светло-вишневого цвета	Однородная жидкость темно-коричневого цвета
Запах	Без запаха	Запахом аммиака
Плотность, г/см ³	1,05–1,2	1,2–1,4
pH ингибитора	6,5–7,5	6,5–7,5
Эффективность ингибирования по сульфату и карбонату кальция, %, не менее	90,0	92,0

Полученные продукты DU-X и DU-XX испытаны в качестве ингибиторов коррозии (табл. 2) и солеотложения (табл. 3).

Скорость коррозии определяли на низкоуглеродистой стали в двухфазовой (1:1) сероводородсодержащей среде при комнатной температуре.

Как видно из данных таблицы, продукты DU-X и DU-XX эффективно защищают сталь от сероводородной коррозии и при этом, достигая максимума 92,6 и 94,8 % соответственно.

Таблица – 2. Влияние концентрации ингибитора на скорость коррозии стали марки прочности Д в сероводородной коррозии (газоконденсат : вода = 1 :1)

Время опыта, сутки	Ингибитор	Доза ингибитора, г/л	Средняя потеря массы образца, г	Скорость коррозии, г/м ² ·г	Степень защиты, %
1	Без ингибитора	-	0,0368	0,866	-
	ОЭДФ-Zn	1,0	0,0023	0,054	93,8
		2,0	0,0017	0,040	95,4
	DU-X	1,0	0,0029	0,068	92,1
		2,0	0,0027	0,063	92,7
	DU-XX	1,0	0,0021	0,049	94,4
2,0		0,0019	0,045	94,8	
2	Без ингибитора	-	0,0611	0,890	-
	ОЭДФ-Zn	0,5	0,0041	0,061	92,9
		1,0	0,0040	0,060	93,1
		2,0	0,0030	0,044	94,9
	DU-X	0,5	0,0068	0,100	85,5
		1,0	0,0054	0,080	88,4
		2,0	0,0034	0,050	92,6
	DU-XX	0,5	0,0054	0,079	90,9
		1,0	0,0040	0,059	93,2
2,0		0,0038	0,056	93,5	

Таблица – 3. Основные результаты ингибирующей активности продуктов DU-X и DU-XX, 90 °С

№	Ингибиторы	Концентрация ингибитора, мг/л	Жесткость исследуемой воды, мг/л			
			4-6	7-9	10-12	14
			Эффективность, %			
1	DU-X	2,0	88,0	77,0	72,0	70,0
		3,0	94,0	92,0	88,0	87,0
		4,0	98,0	93,0	91,0	90,0
2	DU-XX	2,0	88,0	72,0	70,0	66,0
		3,0	92,0	90,0	85,0	86,0
		4,0	96,0	93,0	91,0	90,0
3	ОЭДФ-Zn	2,0	91,0	87,0	86,0	66,0
		3,0	93,0	90,0	89,0	86,0
		4,0	96,0	92,0	91,0	90,0

Как видно из данных таблицы, при дозе реагента DU-X и DU-XX 4,0 мг/л, достигнута максимальная эффективность 90,0 %. Высокую эффективность реагентов можно объяснить следующим образом: как правило, комплексы органофосфонатов адсорбируются (осаждаются) на поверхности зародышей кристаллов карбоната кальция, препятствуя тем самым дальнейшей кристаллизации карбоната кальция.

Литература

1. Чаусов Ф. Ф., Раевская Г. А., Плетнев М. А. Применение ингибиторов солеотложений и коррозии в системах отопления // «Сантехника, отопление, кондиционирование». М.: 2003. № 9. С. 12–15.

2. Ким Ф.О. Синтез, свойства и технология производства полидентатных соединений и их применение //Дис....канд.техн.наук. Ташкент, ТХТИ. 2004. – 117 с.

УДК 66.071

О.О. Камиллов, Б.М. Кадилов, Х.И. Кадилов, С. М. Турабджанов

(Ташкентский химико-технологический институт)

(Ташкентский Государственный Технический университет им. И.Каримова)

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

В нашей стране более 90% нефти добывается на месторождениях с применением заводнения. Солеотложение отмечено в основном при разработке нефтяных залежей с внутриконтурным заводнением, а также на естественном водонапорном режиме и при использовании некоторых химических реагентов и углекислого газа [1].

Эффективность мер борьбы с солеотложением при добыче нефти зависит от комплексного подхода к решению данной проблемы. Необходимо знание физико-химических процессов и отложение солей в различных условиях залегания нефти и разработки нефтеносных пластов, у менее заранее прогнозировать, надежно контролировать возможное появление солевых осадков в процессе эксплуатации скважин. Особое внимание должно уделяться правильному выбросу методов борьбы с отложением солей, позволяющих добиться наибольшей их эффективности в конкретных промысловых условиях с учетом экономической целесообразности [2].

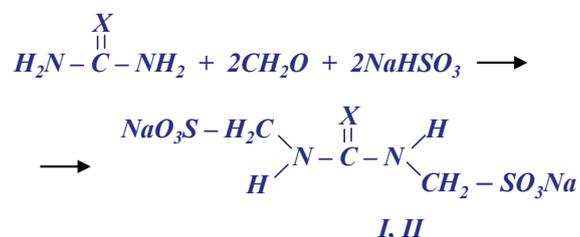
Практическая важность и в тоже время значительная сложность многосторонней проблемы солеотложений, при добыче нефти, привели к появлению большого числа разработок и журнальных публикаций по многим частным вопросам, однако обобщающей комплексной работы до сих пор не имеется [3].

В последнее время для предупреждения отложений минеральных солей при добыче, транспортировании и переработке нефти нашли успешное применение ингибиторы солеотложений. В качестве ингибиторов отложений минеральных солей добыче нефти, а также в энергетике, водоподготовки и др. Используются водорастворимые полимеры, неорганические и органические фосфонаты, полиамины, аминоспирты и др. Основные свойства некоторых промышленных ингибиторов солеотложений приведены в таблице 1.

В настоящее время в развитых странах нашли широкое применение ингибиторы солеотложения, таких как Хеламин, ОЭДФК, ИОМС-1, НТФ-3 и др. Высокая стоимость (от 4 до 18 тыс. долларов США за тонну) их ограничивает широкое использование в нефтедобывающей промышленности Республики.

В последние годы нами синтезированы на базе доступного местного сырья новых ингибиторов отложения минеральных солей.

Конденсацией мочевины(тиомочевины) с формальдегидом в присутствии бисульфита натрия синтезирован сульфометиленовые производные мочевины и тиомочевины по схеме:



где I: X=O; II: X=S.

На основе продуктов I и II, тринатрийполифосфата и смеси полиаминов были получены композиции. Композиция полученная с использованием продукта I и II был условно назван ИОМС-экстра-1а и ИОМС-экстра-2а.

ИОМС-экстра-1а и 2а были испытаны в качестве ингибитора отложения минеральных солей в воде водооборотного бассейна Ферганского нефтеперерабатывающего завода и в воде системы ППД АО Андиджоннефть. Анализ оборотной с Ферганского нефтеперерабатывающего завода показал следующего показателя: жесткость общая – 14,25 моль/л, жесткость кальциевая – 8,75 моль/л, щелочность (гидрокарбонатная) - 6,3 моль/л.

В табл. 1 приведены результаты испытаний ИОМС-экстра-1а и 2а в воде водооборотного бассейна ФНПЗ в сравнении с промышленным ингибитором ОЭДФ и ИОМС-1.

Таблица – 1. Характеристика ингибирующей активности ИОМС-экстра-1а и 2а в воде водооборотного бассейна ФНПЗ (T=90-95 °С)

Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/л	Эффективность ингибирования, %
ИОМС-экстра-1а	130	62,0
	140	71,0
	150	75,0
	160	85,0
	200	93,4
ОЭДФ (эталон)	200	62,0
ИОМС-1 (эталон)	200	65,0
ИОМС-экстра-2а	30,0	65,0
	40,0	68,0
	60,0	79,0
	90,0	95,0
ОЭДФ	150	71,0
ИОМС-1	150	73,0

Таблица – 2. Характеристика ингибирующей активности ИОМС-экстра-1а и 2а в воде системы ППД АО «Андижоннефть». Концентрация: Na⁺+K⁺-97,99; Ca²⁺-30; Mg²⁺-22,0; Cl⁻-828,223; SO₄²⁻-0,0029; HCO₃⁻-2,8

Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/л	Эффективность ингибирования, %
ИОМС-экстра-1а	140	53,0
	150	60,0
	160	73,0
	170	84,0
	200	92,0
Додикор (эталон)	200	85,0
ИОМС-экстра-2а	200	93,0

Как видно из данных таблиц вновь синтезированные ингибиторы по своим защитным действием не уступают промышленным ингибиторам ОЭДФ, ИОМС-1 и Додикор, выводимых из других стран за валюту.

Литература

1. Юсупов Д., Кадыров Х.И., Нигмонходжаев Н.А., Керемьяцкая Л.В. Синтез и исследование свойств новых ингибиторов коррозии. // Узбек. журнал нефти и газа, 2006, № 1. – С. 40–42.

2. Юсупов Д., Турсунов М.А., Икрамов А. и др. Разработка новых реагентов для добычи нефти и газа. // Химическая технология. Контроль и управление, 2007, № 1. – С. 38–39.

3. Юсупов Д., Батыров Б. Б., Пак В. В. и др. Разработка и исследование свойств новых ингибиторов коррозии на базе Вторичных материалов АО «Навоиазот». // Химическая технология. Контроль и управление, 2007, № 6. – С. 8–12.

УДК 665.61.033

Г.А. Таджиева, Ф.М. Бадриддинова

(Ташкентский Государственный Технический университет им. И.Каримова)

КОМПЛЕКСНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛИСТЫЕ И ПАРАФИНИСТЫЕ ОТЛОЖЕНИЙ

На сегодняшний день большинство нефтяных месторождений находятся на поздней стадии разработки. Эта стадия сопровождается рядом осложнений при добыче пластовой продукции, в том числе образованием органических отложений в системе «скважина-призабойная зона пласта». Многолетний опыт разработки и эксплуатации нефтяных месторождений показывает, что асфальто-смолопарафиновые отложения (АСПО) образуются в скважинном оборудовании и в призабойной зоне пласта (ПЗП) в основном на месторождениях, нефти которых отличаются повышенным содержанием парафинов и асфальтенов, например, на нефтяных месторождениях подлежащей УП Мубарекнефтегаз. Проблема образования АСПО особо актуальна для месторождений этого региона (например, нефтяных месторождений Мингбулак и Северный Уртабулак), находящихся на завершающей стадии разработки, для которых характерно ухудшение термобарических пластовых условий (снижение пластовой температуры), утяжеление нефти, высокая обводненность (более 80–90 %).

Как известно, борьба с АСПО при добыче нефти ведется по двум направлениям: 1) удаление уже сформировавшихся отложений; 2) профилактика или предотвращение отложений. К методам удаления АСПО относятся: тепловые методы (закачка пара, промывка горячей нефтью или водой в качестве теплоносителя, применение электропечей, индукционных подогревателей и т.д.), механические методы (использование скребков, скребков-центраторов, установленных на штангах), химические методы (применение органических растворителей или моющих средств для удаления АСПО) [1, 2].

В качестве источника углеводородного сырья был использован продукт ректификации пиролизного дистиллята - фракция 70–180 °С. В состав растворителя также добавлен неионогенный ПАВ «ДДА-10», и смеси алифатических спиртов.

Как показывают экспериментальные данные, при удалении АСПО, синергетически эффективным составом является – углеводородная фракция 80,0–85,0 %, поверхностно-активные вещества 1,0–2,0 % и алифатические спирты 15,0–20,0 %.

Растворитель АСПО готовился путем перемешивания расчетных количеств компонентов в отдельной емкости. Тяжелая углеводородная фракция смешивалась с алифатическими спиртами. ДДА-10 нагревали, не доводя до кипения, затем ее добавляли к смеси тяжелой углеводородной фракции и алифатических спиртов. Полученный растворитель тщательно перемешивали в течение 10 минут до однородной массы при комнатной температуре.

ДДА-10 добавляли от 0,1 до 3% масс. и оценивались моющая, диспергирующая и растворяющая способности растворителя с добавлением и без добавления присадки. На рисунке 3 представлены показатели эффективности растворителя АСПО в зависимости от различных концентраций ДДА-10 в его составе.

После определения оптимальных концентраций компонентов растворителя АСПО оценивалась его эффективность по методу «корзинок» в статическом режиме (рис.4) и в динамическом режиме с использованием магнитных мешалок при температуре 20 °С (рис.1).

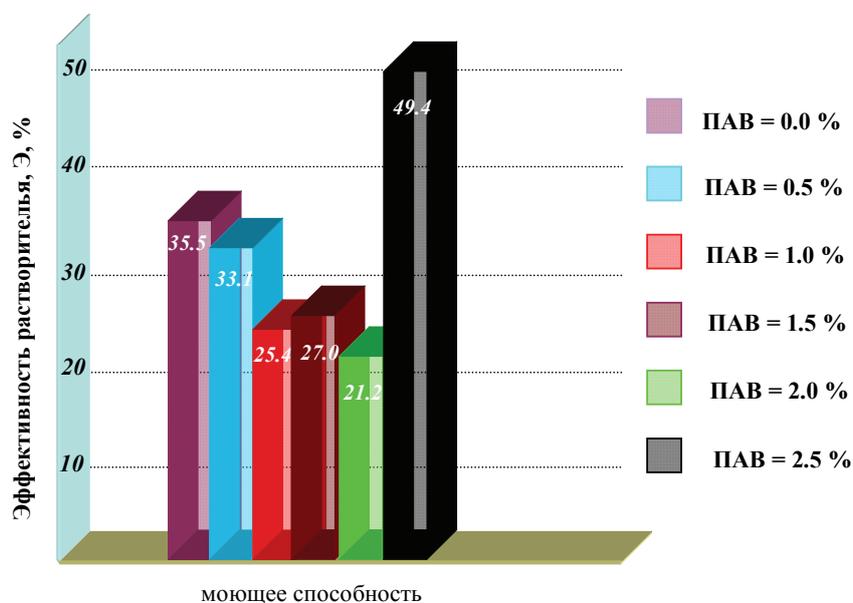


Рисунок 1 – Диаграмма определения эффективности растворителя по методу «корзинок» в статическом режиме

Как видно из рисунка, значения моющей растворителя АСПО больше, чем значения растворяющей способности. Максимумы моющей способностей означает, что данный растворитель можно применять только для промывок насосно-компрессорных труб (НКТ) в динамических условиях. Можно предположить, что использование данного растворителя для обработки ПЗП не рекомендуется, так как есть большая вероятность, что диспергированные частицы АСПО могут закольматировать поровое пространство пласта.

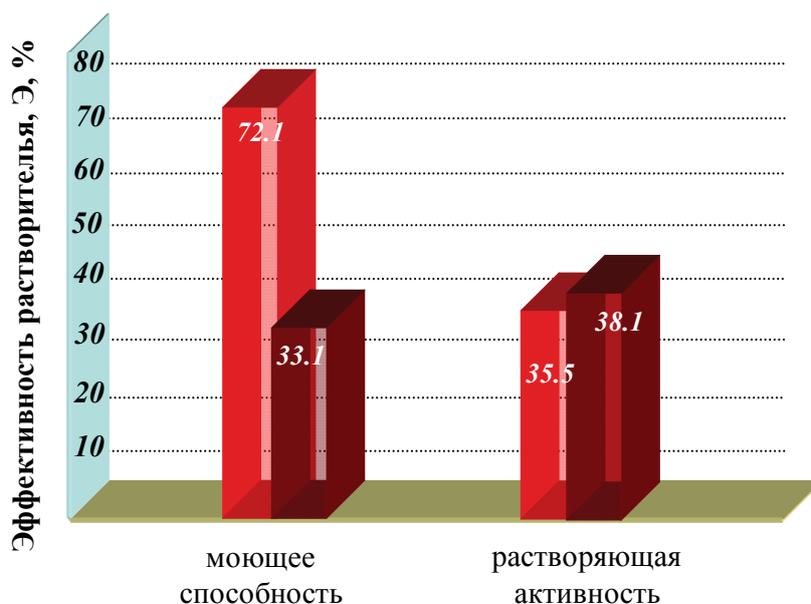


Рисунок 2 – Диаграмма определения эффективности растворителя по методу «корзинок» в динамическом режиме

Таким образом, как показали результаты экспериментов, разработанный растворитель отличается высокими моющей и диспергирующей способностями по отношению к АСПО, что позволяет рекомендовать его для удаления отложений в нефтяных скважинах (для промывок скважинного оборудования от отложений).

Литература

1. В.В. Рагулин, Е.Ф. Смолянец, А.Г. Михайлов, О.А. Латыпов, И.Р. Рагулина. Исследование свойств асфальтосмолопарафиновых отложений и разработка мероприятий по их удалению из нефтепромысловых коллекторов. Нефтепромысловое дело. – 2001. – № 5. – С. 33–36.

2. А.В. Шарифуллин. Механизм удаления нефтяных отложений с применением композиционных составов. Технологии нефти и газа. – 2007. – № 4. – С. 45–50.

Г.А. Таджиева, Ф.М. Бадриддинова
(Ташкентский Государственный Технический университет им. И.Каримова)

СОСТАВ РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ АСФАЛЬТО-СМОЛО-ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

На месторождениях Республики Узбекистан, в условиях терригенных толщ верхнего девона, преобладают нефти с высоким содержанием парафинов и асфальтенов, исходя из этого, чтобы добиться максимально эффективного растворения и удаления АСПО со стенок скважинного оборудования необходимо подбирать углеводородный растворитель с оптимальным содержанием парафиновых и ароматических углеводородов.

Для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) с поверхности нефтепромыслового оборудования применяются как индивидуальные углеводородные растворители, так и композиции на их основе [1, 2]. Данный физико-химический метод на сегодня является наиболее известным и распространенным способом борьбы с АСПО в технологических процессах добычи, транспорта, хранения и переработки нефти. Несмотря на то, что разработке методологических основ направленного подбора растворителей для эффективного удаления АСПО посвящено значительное количество работ, проблема целенаправленного подбора оптимального состава растворителя для конкретных условий эксплуатации скважины или промыслового объекта остается актуальной задачей отраслевой и академической науки. Основная сложность заключается в разработке универсальной методики исследований с обязательным учетом индивидуальных особенностей органических многокомпонентных отложений и непосредственно самого растворителя. Известно, что составы АСПО весьма разнообразны и определяются природой извлекаемых нефтей, термобарическими, геолого-технологическими условиями разработки месторождений и многими другими факторами. В этих условиях применение углеводородных растворителей и их смесей должно непременно предусматривать как термодинамические, так и кинетические аспекты процесса растворения конкретного состава АСПО, что позволит найти связь между параметрами этого процесса и эффективностью растворителей.

Целью данной работы является разработка растворяющего состава асфальто-смоло-парафиновых отложений на основе вторичных продуктов химической промышленности Республики Узбекистан.

Наиболее распространенным среди методов удаления АСПО являются химические методы удаления, а именно применение органических растворителей АСПО [3].

В качестве источника углеводородного сырья был использован тяжелой пиролизный продукт СП-АО «Uz-KorGasChemical» - фракция 70 - 180 °С.

В качестве неионогенного ПАВ в растворителе было предложено использовать депрессорно – диспергирующую присадку «ДДА-10», представляющую собой композицию депрессорной присадки на основе сополимера этилена с альфа-олефинами, способную уменьшить температуру застывания нефти, и диспергатора парафинов амидного типа, препятствующую росту кристаллов парафинов при добыче, транспорте и хранении нефти.

Состав АСПО зависит не только от геолого-физической условий стабильности скважин, но и от природы и свойств нефти. Следуя от этого нами изучен химический состав нефти месторождения «Мингбулак». Нефть месторождения Мингбулак битуминозная при 20°С плотность нефти равно – 932 кг/м³, нефть малосернистая – 0,44 % класс – 1, сверх высоковязкая нефть (СВН) более 30 МПа < < 35 мПа·с (табл.1).

Таблица – 1. Состав нефти месторождения «Мингбулак»

Вода, %	Сера, %	Асфальтены, %	Смолы, %	Кокс по Конрад-сону, %	Парафины, %	Селикогелные смолы, %	Хлориды, г/л	Количество золи, %
75,0	0,23	3-6	58-60	8,8	6-9	15,3968	110,0	0,61

На основе полученной фракции, промышленного поверхностно-активного вещества ДДА-10 и алифатических спиртов (метанол, изопропанол, изобутанол) приготовлены различные составы растворителей, условным названием ОПМАС-Х (табл.2).

Таблица – 2. Компонентный состав растворителей АСПО (ОПМАС-Х)

Компоненты	Количество, % масс
Углеводородная фракция, интервал температур 70 - 180 °С	80,0–90,0
Поверхностно-активного вещества	1,0–3,0
Алифатические спирты	10,0–20,0

Как показывают экспериментальные данные, при удалении АСПО, синергетически эффективным составом является – углеводородная фракция 80,0–85,0 %, поверхностно-активные вещества 1,0–2,0 % и алифатические спирты 15,0–20,0 %.

Растворитель АСПО готовился путем перемешивания расчетных количеств компонентов в отдельной емкости. Результаты исследований по подбору оптимальных концентраций компонентов химического состава для удаления АСПО показали, что наибольшая эффективность растворителя наблюдается при добавлении 80–89 % смеси ароматических углеводородов и 15–20 % алифатических спиртов.

Литература

1. И.К. Иванова, Е.Ю. Шиц. Кинетические исследования процесса растворения асфальтосмолопарафиновых отложений в гексане и композициях на его основе. /Нефтяное хозяйство. – 2012. – № 10 – С. 118–120.

2. В.М. Строганов, М.Б. Турукалов. Экспресс-методика подбора эффективных растворителей асфальтено-смоло-парафиновых отложений. OilGas. – 2007. – № 8. – С. 44–48.

3. М.К. Рогачев, К.В. Стрижнев. Борьба с осложнениями при добыче нефти. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2006. – 295 с.

УДК 665.6.013

Х.Ш. Бутаев

Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан

НОВЫЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ АНТИДЕТОНАТОРЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА БЕНЗИНОВ

В настоящее время в развитых странах для повышения октанового числа бензина взамен тетраэтилсвинца используются алифатические спирты – метанол, этанол, изопропанол; простые эфиры - метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), амил-трет-бутиловый эфир (АТБЭ), диизопропиловый эфир (ДИПЭ) [1]; ароматические амины - монометиланилин (ММА), беззольная высокоэффективная добавка – БВД (70 % ММА + 30 % метанол) [2]; металлоцены - ферроцен, марганец органические соединения (Hitech-3000) [3], АДА, Феррада и др.

Целью данной работы является, сравнение октаноповышающих свойств новых спиртов, простых и сложных эфиров, аминов и амидов.

В связи с этим нами разработаны новые октаноповышающие добавки на базе алифатических спиртов - метанола, этанола, пропилового спирта, изобутилового спирта, сложных и простых эфиров – метилацетата, этилацетата, смеси ацетатов, метил-трет-бутилового эфира, аминов – гексаметилентетраамина, ацетонитрила, ацетатов металлов.

Для повышения октанового числа низкооктановых бензинов вместо высокотоксичного тетраэтилсвинца применяются кислородсодержащие соединения – оксигенаты – спирты и простые эфиры. Наиболее широко применяются эфиры: однако в последнее время, из-за выявившихся случаев загрязнения грунтовых вод, в некоторых странах ограничивается использование МТБЭ в бензинах.

Спиртовые добавки к бензинам используются в меньшей степени, чем эфиры, но в настоящее время интерес к ним возрос.

Нами модифицирован метанол с добавлением ему метилацетата, ацетона и уротропина в следующем составе; % масс, метанол – 70 %; метилацетат – 10; ацетон – 13; ацетонитрил – 5,0; уротропин – 2,0 и добавляли к бензину А-72 в количестве 8 %.

Антидетонационные свойства А-72 содержащего в своем составе 18% ОПД-12 (октаноповышающей добавки) приведены в табл. 1.

Таблица – 1. Состав октаноповышающих добавок

№ композиций	Состав, % об.				
	Метанол	Метил-ацетат	Ацетон	Ацетонитрил	Уротропин
ОПД-12	70	10	13	5	2
ОПД-13	65	15	12	7	1
ОПД-14	60	20	15	5	-
ОПД-15	55	25	20	-	-
ОПД-16	50	20	15	13	2
ОПД-17	45	25	15	10	-
ОПД-18	80	10	10	5	-

Антидетонационная стойкость разработанных композиций были испытаны на установки УИТ-85 (табл. 2).

На лаборатории ФНПЗ исследованы влияние на повышение октанового числа бензина различных добавок, в том числе метанола. При этом установлено, что добавка метанола в количестве 20 % на базовый бензин А-76 приводит к увеличению его октанового числа до 79,0 ОЧМ. А добавление 50 мг/л hitech и 2% ММА на 75,6, т. е. на 3,6 ед.

Таблица – 2. Антидетонационная стойкость композиций

Композиция	Количество, %	Октановое число, ОЧМ		Прирост октанового числа
		без добавки	с добавкой	
ОПД–12	5,0	50	58	8,0
ОПД–12	8,0	69	76	7,0
ОПД–13	5,0	69	72,0	3,0
ОПД–13	10,0	69	76,0	7,0
ОПД–14	5,0	50	59,0	9,0
ОПД–14	10,0	72	77,0	5,0
ОПД–15	5,0	72	75,0	3,0
ОПД–15	10,0	69	75,0	6,0
ОПД–16	5,0	50	57,0	7,0
ОПД–16	10,0	69	77,0	8,0
ОПД–17	5,0	50	60,0	10,0
ОПД–17	5,0	69	73,0	4,0
ОПД–17	10,0	72	81,0	9,0

В Республике хорошо налажено производства метанола и этанола. При производстве этанола биохимическом методом образуется головная фракция так называемая «эфиро-альдегидная фракция» (ЭАФ), которая содержит этанола до 95 %. Нами на базе ЭАФ, уксусной кислоты и метанола были синтезированы метил и этилацетаты по известной методикой. Полученный метил - и этилацетаты были испытаны в качестве антидетонационные добавки. Испытание проведены в лаборатории ФНПЗ. Результаты испытаний проведены в табл.3.

Таблица – 3. Результаты испытаний метил - и этилацетата в качестве октаноповышающих добавок (образец-1-метилацетат:образец-2-этилацетат)

№	База катализат: прям. бензин	ОЧМ	Концентрация присадки % об.	ОЧМ	Прирост октанового числа
1	50:50	71,4	8% образец №1	72,0	0,6
2	50:5	71,4	10% образец №1	72,8	1,4
3	50:50	71,4	10% образец №2	73,4	2,0
4	50:50	71,4	10% образец №2	75,6	4,2
5	40:60	71,8	8% образец №2	72,1	0,3
6	40:60	71,8	10% образец №2	72,0	0,2

Таким образом, проведены систематические исследования по разработке новых высокоактивных экологически чистых, энерго- и ресурсосберегающих октаноповышающих добавок в бензине на базе местного сырья. Установлено, что композиция состоящая из метанола – 70 %, метилацетата – 10,0 %, ацетона – 13 %, ацетонитрила – 5,0 %, уротропина – 2,0%, ацетата марганца 50 мг/л является наиболее эффектив-

ным для повышения октанового числа бензинов. Добавка ее в количестве 5–8 % об. позволяет повысить октановое число бензина до 7 ед.

Литература

1. А. Данилов. Применение присадок в топливах для автомобилей. М.: Химия, 2000, 229 с.
2. В. Капустин. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. М.: Колос. 2008. – 332 с.
3. Б. Базаров, Д. Юсупов, Д. Эрахмедов. Многофункциональные экологические альтернативные топлива и топливные добавки. // Узб. журн. нефти и газа, 2003, № 3, с. 42–43.

УДК 544.014:544.016

Готто З.А., Шевчук В.В.
(ГНУ «ИОНХ НАН Беларуси)

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАИНИТА В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТА КАЛИЯ

На качество получаемого шенита, сырья в технологии производства сульфата калия, оказывает большое влияние искусственный каинит, который получают путем выпаривания шенитового щелока для регенерации полезных солей, участвующих в синтезе шенита. В том случае, когда содержание хлорида магния в шенитовом щелоке достаточно велико, а сульфатов – низкое, то получается искусственный каинит хорошего качества с удовлетворительным содержанием хлоридов и сульфатов [1]. Если содержание хлорида магния в шенитовом щелоке низкое и высокое содержание сульфатов, то выпарка такого щелока вызывает проблемы с получением легкорастворимого каинита. В таблице представлены результаты исследования по выпарке шенитового щелока с высоким содержанием сульфатов. Количество подаваемого щелока в первом опыте составило 276,3 г, во втором – 682,2 г.

В обоих опытах составы щелоков, степень выпарки, температуры суспензий по окончании процесса имеют близкие значения. Изучение влияние количества подаваемого щелока на состав образующихся солей показало, что выход осадка в первом опыте составил 26,53%, во втором – 17,88%. В первом опыте суспензия получилась достаточно густая и осадок сметаноподобный. Во втором опыте консистенция

осадка такая же, но его выход значительно ниже и состав отличается от состава осадка первого опыта. Через 12 часов произошло затвердевание осадка второго опыта. По данным РФА последний содержал 45% лангбейнита, что явилось следствием длительного нахождения суспензии при высоких температурах. В первом опыте количество шенитового щелока было меньше, соответственно и пребывание в зоне высоких температур было короче.

Таблица – Выпарка шенитового щелока

Продукт	Ст. в., %	Т.с., °С	Содержание, масс. %					
			Mg ²⁺	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	вода
Опыт 1								
Шенитовый щелок	53,41	83	3,74	8,21	3,81	0,42	8,32	75,52
Каинитовый щелок			6,32	19,67	2,93	1,22	4,55	65,31
Осадок			8,63	17,57	10,33	0,66	23,82	39,00
Опыт 2								
Шенитовый щелок	53,34	89	3,74	8,44	3,76	0,36	7,73	75,98
Каинитовый щелок			6,57	22,74	4,5	0,96	2,09	63,15
Осадок			10,03	10,84	14,13	0,43	42,15	22,42

Для предотвращения этого явления в шенитовый щелок предложено добавление бишофита. Добавка бишофита смещает точку состава шенитового щелока ближе к точке хлорида магния. Это приводит к снижению степени выпарки, получению более качественного каинита, легкорастворяемого в воде. К недостаткам этого способа относится получение большего количества каинитового щелока вследствие увеличения количества хлорида магния в нем, который также необходимо подвергать утилизации.

На рисунке представлена диаграмма выпарки шенитового щелока с добавлением бишофита. К шенитовому щелоку, имеющего координаты $x = 0,71$, $y = 0,56$, добавлен бишофит, точка состава смеси сместилась и составила $x = 0,81$, $y = 0,38$. По окончании выпарки координаты составов каинитового щелока и осадка соответственно составляют $x = 0,90$, $y = 0,19$ и $x = 0,69$, $y = 0,62$. Пересечение линий шенит-хлорид магния и KCl-MgSO₄ дает точку состава каинита. Точка состава полученного каинита чуть смещена в сторону хлорида магния, что свидетельствует о присутствии жидкой фазы в осадке.

Содержание твердой фазы (отношение массы влажного осадка к общей массе влажного осадка и щелока) составило 32,8%, что является удовлетворительным условием для получения текучей суспензии.

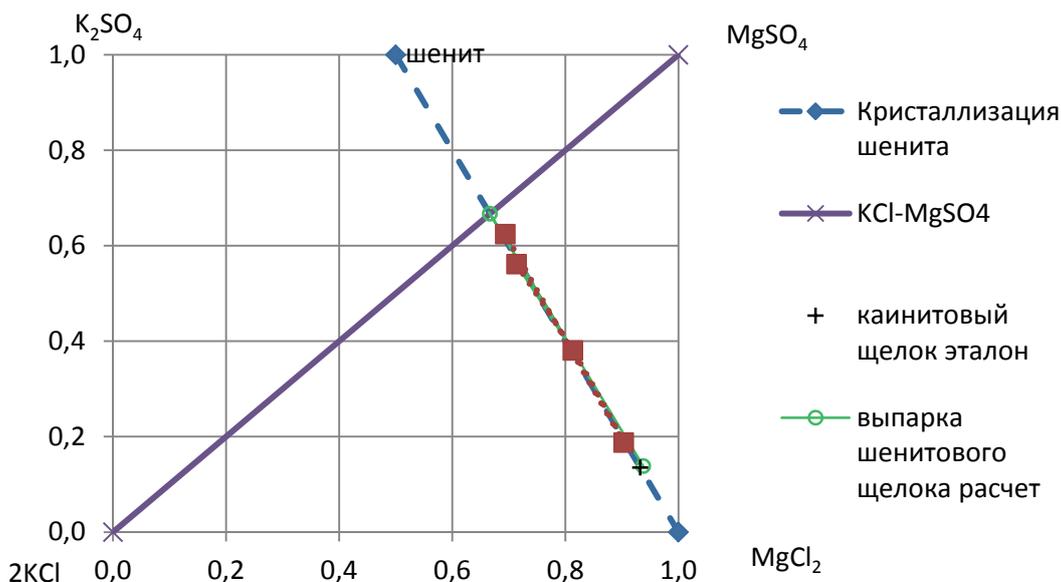


Рисунок – Диаграмма выпарки шени́тового щелока с добавлением бишофита

Таким образом, для получения качественного рассыпчатого каинита, способного долго храниться без изменения состава, необходимо добавить перед выпаркой в процессе регенерации в шени́товый щелок бишофит, за счет чего снижаются степень выпарки и содержание твердой фазы в суспензии и улучшается ее текучесть.

Литература

1. Шевчук В.В. Получение шени́та при синтезе сульфата калия / В.В. Шевчук, З.А. Готто, А.Д. Смычник, Ю.К. Остапенко, Д.А. Конек // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2018. – Т. 54. – № 1. – С. 109–117

УДК 661.185.8

Осипова Е.О., Позняк Н.И., Шевчук В.В.
(ГНУ ИОНХ НАН Беларуси)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ ПРИ ФЛОТАЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СИЛЬВИНИТОВЫХ РУД

В мировой практике производства минеральных удобрений интенсивно разрабатываются новые составы и комбинации реагентов для флотационной переработки сырья, а также синтезируются новые

поверхностно-активные вещества для эффективного проведения процесса. На стадии флотации калийной руды используется реагентная смесь на основе солей высших алифатических аминов с различными модификаторами [1]. Пенообразователи во флотационной системе создают пену необходимой устойчивости и обеспечивают диспергирование амина в растворе, а аполярные реагенты (масла) – гидрофобизацию как минерала, так и пузырька воздуха, что позволяет извлекать хлорид калия с меньшими потерями [2]. Изучение механизма действия аполярных реагентов при флотации калийных руд позволило рекомендовать для использования в промышленных условиях новые, более эффективные реагенты на базе продуктов нефтехимического производства [3].

На предприятии ОАО «Беларуськалий» в качестве аполярного реагента при флотации калийной руды используются жидкие парафины производимые на ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез» (Россия). Задержка или прекращение поставок по разным причинам может отрицательно сказаться на технико-экономических показателях флотационного обогащения калийной руды. В настоящей работе представлены результаты исследований, влияния индустриальных масел различных марок, производимых в Беларуси (ОАО «Нафтан»), в сравнении с жидкими парафинами на процесс основной флотации калийной руды.

Индустриальные масла изготавливают путем многостадийных процессов и используют в основном для смазки механизмов. В состав масел входят алканы, алкены, циклоалканы, нафтено-парафиновые углеводороды, нафтено-ароматические углеводороды, пергидрополициклические ароматические углеводороды, ароматические углеводороды, кислородсодержащие органические соединения, галогенсодержащие органические соединения, азотсодержащие органические соединения [4].

Жидкие парафины получают адсорбционной очисткой сырого парафина, выделенного из дизельного топлива методом карбамидной депарафинизации. Состоят из смеси алканов, преимущественно нормального строения с длинной углеводородной цепи $C_{14}-C_{20}$ (88–90 вес. %), ароматических углеводородов (< 2 вес. %), серы (0,05 вес. %).

Флотационные опыты проводили с использованием сильвинитовой руды крупностью – 0,8 мм с содержанием KCl 27,21% и н.о. – 6,71%, на лабораторной флотационной машине типа “Механобр” в насыщенном по KCl и NaCl водном растворе с навеской руды 50 г и Ж:Т=3. В качестве депрессора глинистых шламов использовали 1% водно-солевой раствор тапиоковой муки. Водные эмульсии для флотации с концентрацией по амину 0,5% получали путем введения апо-

лярных реагентов в смесь горячего водного солянокислого амина Flotigam S (Clariant, Германия) со вспенивателями (сосновое масло, ПЭГ-400). Первоначально проводили механическое обесшламливание руды отмучиванием, а затем основную флотацию.

В результате проведенных исследований установлено, что введение промышленных нефтепродуктов (жидких парафинов, промышленных масел И-8 А, И-12 А, И-30 А) в состав собирателя, состоящего из амина марки FlotigamS, соснового масла и ПЭГ-400 при удельных расходах жидких парафинов в пределах 5–30 г/т руды и промышленных масел в пределах 5–50 г/т руды интенсифицирует процесс флотации калийной руды, способствует повышению извлечения хлорида калия в концентрат и повышению его содержания (рисунок 1).

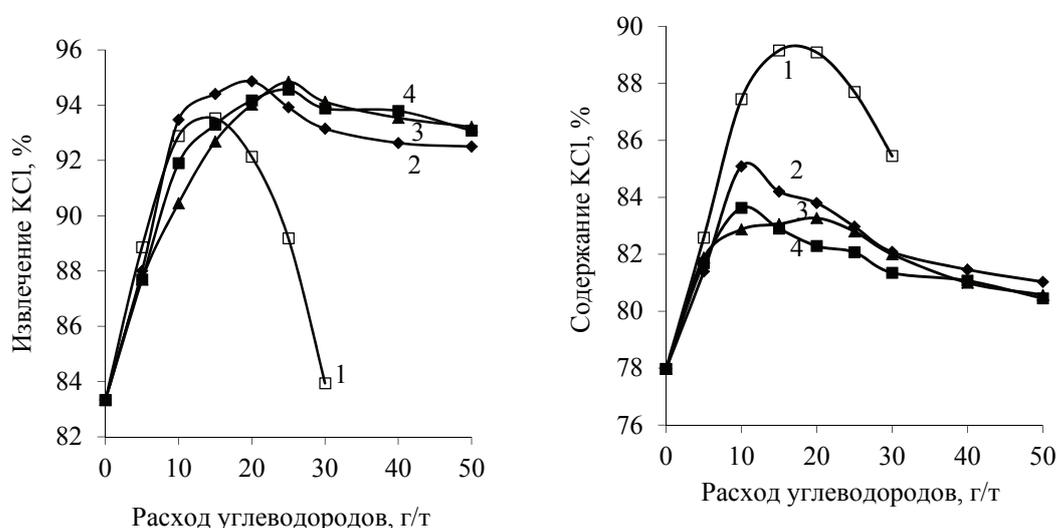


Рисунок 1 – Влияние расхода углеводородов в составе собирателя на извлечение и содержание KCl в концентрате:
1 – жидкие парафины, 2 – масло И-8А, 3 – масло И-30А, 4 – масло И-12А

При использовании жидких парафинов в составе собирательной смеси максимальное извлечение хлорида калия в концентрат (93,52 %) достигается при удельном расходе жидких парафинов – 15 г/т калийной руды, что на 10,20 % выше извлечения достигаемого при флотации без использования углеводородов. При этом удельном расходе содержание хлорида калия в концентрате составило 89,16 %, что на 11,20 % выше содержания KCl в концентрате, достигаемого при флотации руды без использования углеводородов. При уменьшении или увеличении удельного расхода жидких парафинов от оптимального значения снижается извлечение хлорида калия в концентрат и его содержание.

Закономерности процесса обогащения при введении в состав собирателя промышленных масел остаются такими же, как и при использовании жидких парафинов, но при этом извлечение КСІ в концентрат при использовании масел И-8 А, И-12 А, И-30 А при удельных расходах соответственно 20, 25, и 25 г/т имеет максимальное значение и составило 94,86%, 94,65% и 94,84% соответственно, а содержание хлорида калия в концентрате увеличилось соответственно на 5,83 %, 4,10 % и 4,83 %. Стабилизируется процесс флотации во времени.

Увеличение флотационной активности солей аминов в присутствии исследованных модификаторов объясняется, прежде всего, их влиянием на адсорбционную активность аминов на поверхности частиц КСІ.

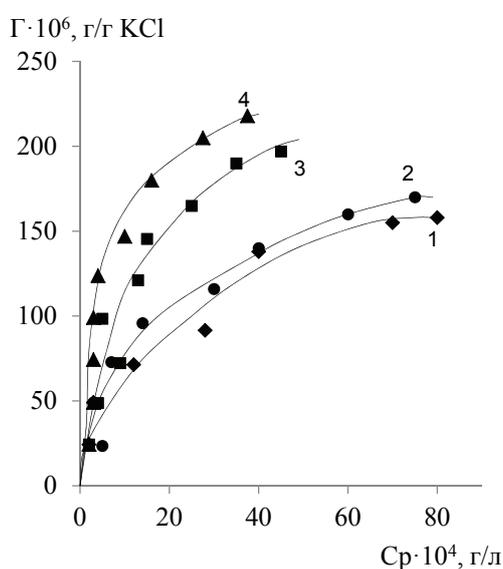


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции раствора амина на поверхности кристаллов хлорида калия при температуре рассола 20°С:
1 – Flotigam S без добавок, 2 - Flotigam S + жидкие парафины,
3 – Flotigam S + промышленное масло,
4 – Flotigam S + вспениватели+аполярные реагенты

Влияние модификаторов на адсорбцию аминов на поверхности частиц КСІ (–0,25+0,1 мм) было изучено с использованием спектрофотометрического метода Сильверстейна-Ларрика. Исследование показало, что при одной и той же равновесной концентрации амина в растворе (например, 20 · 10^{–4} г/л) адсорбция его на кристаллах КСІ (Г · 10^{–6} г/г КСІ) составляет: при добавлении жидких парафинов – 104, промышленного масла – 154, комплексного собирателя – 190, без модификаторов – 86 г/г КСІ (рисунок 2).

Эффективность действия реагентов зависит также от прочности закрепления их на поверхности кристаллов флотируемой соли. Влияние собирательной композиции на прочность адсорбции на минеральной поверхности определяли по степени ее десорбции путем отмывки насыщенным раствором по КС1. Установлено, что добавление в собирательную смесь индустриальных масел увеличивает степень закрепления амина на кристаллах КС1, что позволяет дополнительно гидрофобизировать поверхность минерала.

Полученные экспериментальные данные позволили рекомендовать для использования в качестве дополнительного гидрофобизатора индустриальные масла И-8А, И-12А, И-30А в составе реагента-собирателя при флотации калийной руды Старобинского месторождения. Собирательная смесь внедрена и работает на 1 РУ ОАО "Беларуськалий" несколько лет с положительным результатом.

Литература

1. Дихтиевская Л. В, Флотационное обогащение калийных руд / Дихтиевская, Л. В., Шломина, Л. Ф., Осипова, Е. О., Шевчук, В. В. // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2019. – Т. 55. – №. 3. – С. 277–287.

2. Глембоцкий, В. А. Основы физико-химии флотационных процессов: / В. А. Глембоцкий. – М.: Недра, 1980. – 471 с.

3. Osipova, E Intensification of potash ore flotation by the introduction of industrial oils / E. Osipova, V. Shevchuk, A. Stromski, V Romanovski // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2021, <https://doi.org/0.1002/jctb.6945>.

4. Голубков Ю.В. О молекулярном составе индустриальных масел. / Ю.В. Голубков, Н.В. Ермолаева // Оборуд. и техн. для нефтегаз. компл. – 2013. – № 2. – С. 20–24.

УДК 544.014:544.016

Готто З.А., Шевчук В.В.
(ГНУ «ИОНХ НАН Беларуси)

РЕГУЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА ШЕНИТА

Большое значение для сельского хозяйства имеют бесхлорные калийные удобрения, к которым относится сульфат калия. Одним из способов его получения является разложение шенита, образующегося

из продуктов переработки полиминеральных калийсодержащих руд. Основными примесями в готовом продукте является сульфат магния, который может остаться в продукте в результате плохого разложения шенита в виду наличия в нем труднорастворимых и трудноразлагаемых примесей таких, как лангбейнит, кизерит, леонит.

В исследовательской работе выявлены причины образования шенита низкого качества, и отработаны способы получения хорошо разлагаемого шенита.

В опубликованных статьях [1, 2] были показаны способы получения шенита, влияние степеней выпарки, влияние содержания хлорида магния в исходной смеси, подаваемой на синтез шенита.

В последующих экспериментальных работах было выявлено, что исходный состав смеси, поступающий на синтез шенита может значительно отличаться от составов, представленных в вышеназванных работах. А именно при использовании различных руд, содержащих сульфаты. В этом случае точка состава исходной смеси значительно смещается к точке шенита по линии шенит-хлорид магния на диаграмме $KCl-K_2SO_4-MgSO_4-MgCl_2-H_2O$. Путь кристаллизации шенита увеличивается. Соответственно можно выделить большее количество шенита при увеличении степени выпаривания. В ранее выполненных работах синтез шенита осуществляли путем выпарки шенитовой суспензии, а затем охлаждении до комнатной температуры. Однако последующие опыты показали, что длительное выпаривание может привести к образованию труднорастворимых и трудноразлагаемых соединений за счет длительного нахождения в зоне высоких температур. При охлаждении соли могут перекристаллизоваться с образованием шенита. О качестве получаемого шенита лучше всего судить по качеству сульфата калия, который получают путем разложения шенита с последующей промывкой водой или раствором сульфата калия. В табл. 1 представлены результаты экспериментов, в которых получали шенит и сульфат калия.

В первом и втором опытах промывка осуществлялась растворами сульфата калия. Содержание сульфата калия в первом опыте составило 9,7%, соотношение ж/т – 2. Соотношение ж/т во втором опыте составило 2,2. В третьем опыте промывка осуществлялась водой.

Как видно, получаемый в опытах шенит имеет вполне удовлетворительный состав. Однако после разложения содержание иона магния велико. После промывки водой и растворами сульфата калия его содержание значительно снижается. В третьем опыте с увеличением количества воды на промывку увеличивается содержание труднорастворимых солей магния за счет растворения сульфата калия.

Таблица 1 – Синтез шенита с высокой степенью выпарки

Продукт, условия опыта	Ст. в., %	Содержание, масс. %					
		Mg ²⁺	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	вода
Опыт 1							
Шенит	9,31	5,95	0,79	17,03	0,38	43,13	32,72
Сульфат калия		1,77	0,17	32,88	0,01	52,20	12,97
Промывка сульфата ка- лия 1:2		0,43	0,071	34,04	0,02	48,35	17,16
Опыт 2							
Шенит	9,28	5,84	0,7	18,67	0,2	43,28	31,31
Сульфат калия		1,00	0,16	39,3	0,2	50,01	9,33
Промывка 7% K ₂ SO ₄		0,47		44,35	0,11	51,91	
Промывка 5% K ₂ SO ₄		0,53		43,25	0,02	49,81	
Опыт 3							
Шенит	9,35	6,27	0,99	20,18	0,01	44,01	28,54
Сульфат калия		1,33	0,2	41,8	0,03	50,43	6,22
Промывка 30% суспен- зия (1:1,71)		0,97		41,99	0,04	52,38	4,62
Промывка осадок : вода 1 : 3		1,09		41,41	0,17	52,88	4,45
Промывка осадок : вода 1 : 4		1,11		41,67	0,08	52,79	4,35

Чтобы повысить качество шенита, исходная смесь не должна подвергаться длительному воздействию высоких температур. В этом случае используют ВКУ (вакуумно-кристаллизационные установки), где выпаривание происходит за счет охлаждения смеси. Степень выпаривания ниже, соответственно и выход шенита тоже ниже. Однако, получаемый сульфат калия чище. В табл. 2 представлены опыты с пониженной степенью выпарки, в которых выпарка осуществлялось только за счет охлаждения. Во втором опыте, представленном в табл. 2, подачу каинита в смесь осуществляли после выпарки.

Таблица 2 – Синтез шенита с пониженной степенью выпарки

Продукт	Ст. в. %	Содержание, масс. %					
		Mg ²⁺	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	вода
Опыт 1							
Шенит	2,53	5,94	0,74	19,05	0,03	46,35	27,89
Сульфат калия		0,63	0,21	43,72	0,01	53,95	1,48
Промывка 1:1		0,19		42,67	0,01	54,18	2,95
Опыт 2							
Шенит	3,85	5,94	0,65	18,67	0,22	44,43	30,08
Сульфат калия		0,58	0,08	42,35	0,02	52,16	4,81
Промывка 1:1		0,24		40,94	0,01	48,65	10,16

В пересчете на сухое вещество содержание иона магния в первом опыте составляет 0,20%, во втором 0,27%.

Для проведения процесса синтеза шенита, лучи кристаллизации которого лежат на линии шенит-хлорид магния, необходимо, чтобы был баланс между хлоридом калия, сульфатом калия и сульфатом магния. Точка состава исходной смеси должна лежать на этой линии. Однако, в реальном процессе возможны отклонения и какой-либо компонент может быть в избытке или недостатке. На диаграмме (рис. 1 и рис. 2) представлены эксперименты по получению шенита из таких смесей.

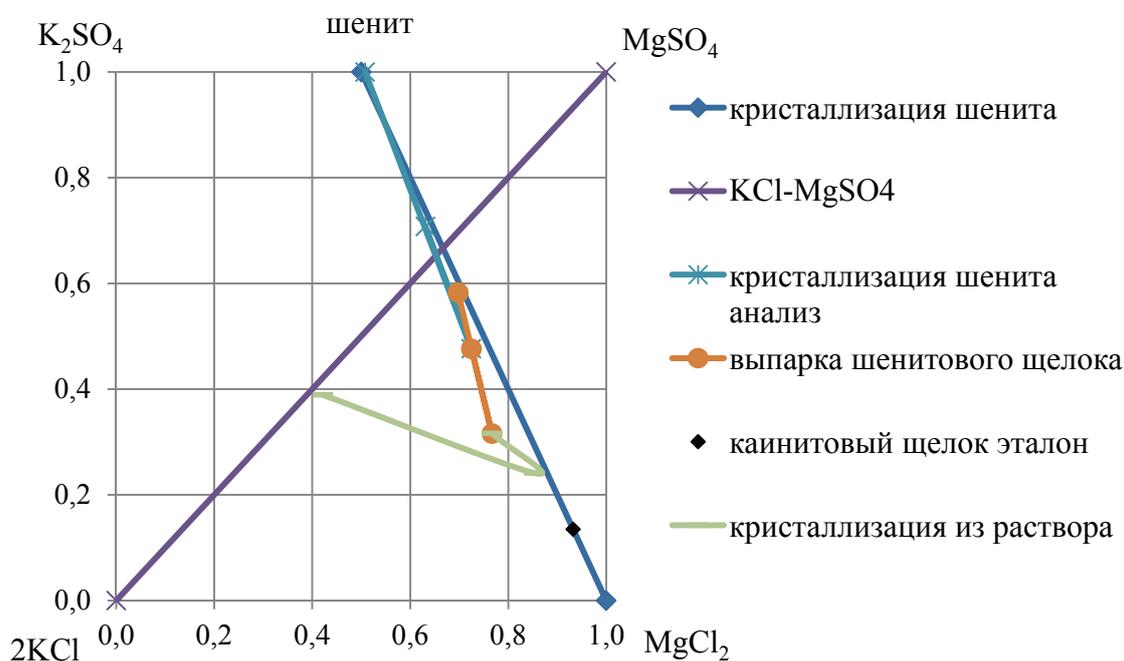


Рисунок 1 – 8% избыток хлорида калия (опыт 1)

Как видно, отклонение от состава позволяет получать шенит не-плохого качества – содержание иона магния и калия во влажном продукте в первом опыте составляют 5,92%, 18,43%, во втором 5,84% и 18,16% (в шените молекулярного состава содержание иона магния составляет 6,04%, иона калия 19,42%). Но точка шенитового щелока уже не лежит на линии шенит-хлорид магния. При выпаривании шенитового щелока в зависимости от содержания продуктов в исходной смеси в осадок может выпадать как каинит, так и смесь солей. В случае выпадения каинита его точка состава лежит на линии шенит-хлорид магния (рис. 1). Если в осадок выпадает смесь солей, то точка состава осадка отклоняется от линии шенит-хлорид магния (рис. 2). При

охлаждении каинитового щелока выпадает смесь солей, причем в большем количестве та, которая была в избытке, и точка состава щелока смещается к линии шенит-хлорид магния.

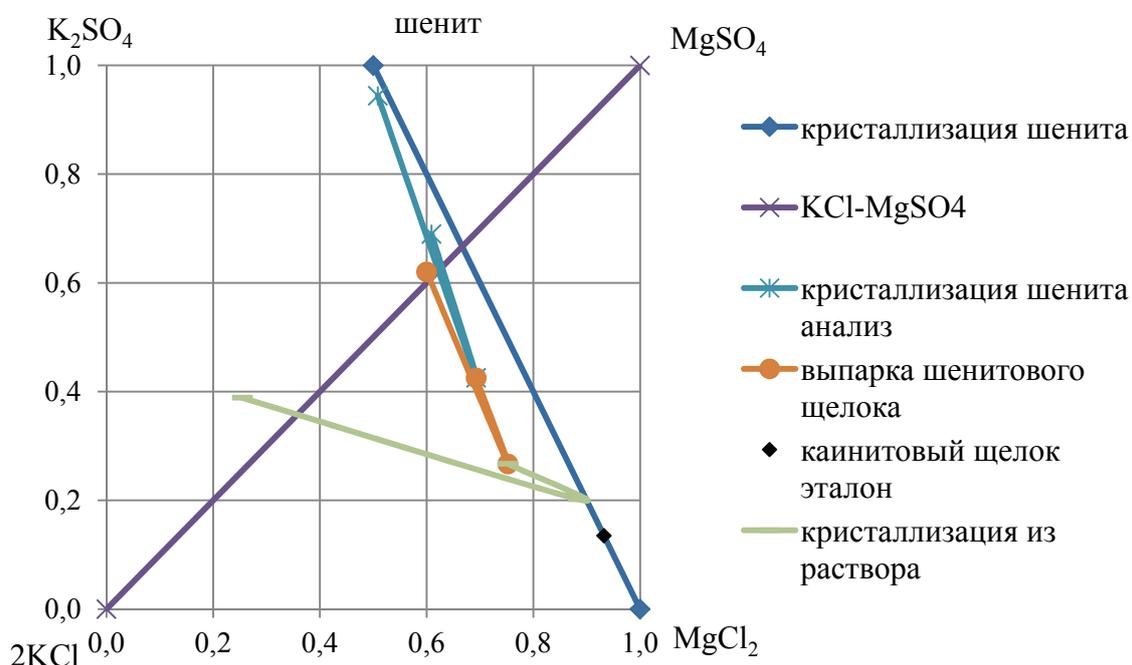


Рисунок 2 – 30% недостаток сульфата магния (опыт 2)

Таким образом качественный шенит получается при использовании ВКУ, в которой смесь не подвергается длительному воздействию высоких температур. Отклонение от сбалансированного состава по солям калия (сульфату и хлориду) и сульфату магния не влияет на качество получаемого шенита, но оказывает влияние на составы осадков, получаемых на последующих стадиях утилизации щелоков.

Литература

1. Шевчук В.В. Закономерности процесса выделения шенита из растворов с низким содержанием хлорида натрия / В.В. Шевчук, З.А. Готто, А.Д. Смычник, Ю.К. Остапенко, Д.А. Конек // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2017. – № 4. – С. 99–106
2. Шевчук В.В. Получение шенита при синтезе сульфата калия / В.В. Шевчук, З.А. Готто, А.Д. Смычник, Ю.К. Остапенко, Д.А. Конек // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2018. – Т. 54. – № 1. – С. 109–117

Кузёмкин Д.В., Юсевич А.И., Шишаков Е.П.,
Дубоделова Е.В., Ковалевский А.С., Акимов А.В. (БГТУ)
Гончар А.Н. (СООО «СинерджиКом»)

СИНТЕЗ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОРМАЛЬДЕГИДА

В настоящее время уменьшение токсичности плитных материалов до уровня, соответствующего требованиям Европейских стандартов серии EN является одной из основных проблем деревообрабатывающих предприятий [1]. Эта проблема может быть решена путем создания новых видов смол и клеев на их основе и обоснования химических процессов, протекающих при взаимодействии химических модификаторов с олигомерами. Так в ранее проведенных исследованиях [2] показана возможность синтеза малотоксичной смолы с применением дифенилолпропана с целью замены пропиточных синтетических смол олигомерами, полученными путем взаимодействия дифенилолпропана и формальдегида. При этом было установлено что при взаимодействии дифенилолпропана с формальдегидом при разных соотношениях компонентов могут образовываться моно-, ди-, три- и тетраметиольные производные дифенилолпропана [2].

Эффективными модификаторами карбамидоформальдегидных смол (КФС) в этом отношении могут быть продукты сульфитно-целлюлозного и гидролизного производств, в частности лигносульфонаты, а также другие высокорреакционные вещества [1, 3].

Актуальными являются исследования по синтезу КФС и фенолоформальдегидных смол (ФФС) с пониженной эмиссией формальдегида путем конденсации карбамида и фенола соответственно со смесью глиоксаля с формальдегидом. При этом снижение содержания несвязанного формальдегида в смоле обусловлено тем, что в процессе ее синтеза происходит конденсация непрореагировавшего формальдегида и глиоксаля с протеканием следующих процессов [3].

На начальном этапе происходит конденсация глиоксаля с карбамидом (рис. 1).

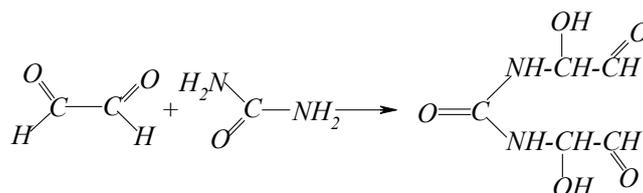


Рисунок 1 – Реакция конденсации глиоксаля с карбамидом

При подщелачивании раствора и доведении pH раствора до 9 происходит полимеризация продукта конденсации. Подщелачивание способствует активации продуктов конденсации глиоксаля с карбамидом, при этом образуются линейные олигомеры (рис. 2).

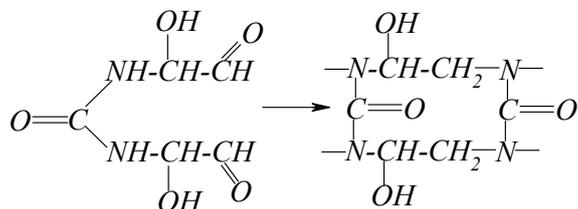


Рисунок 2 – Образование линейных олигомеров

Следующим этапом получения смол является подкисление раствора хлоридом аммония NH_4Cl , после чего pH раствора уменьшается до 5, при этом сетчатые полимеры претерпевают пространственную сшивку (рис. 3).

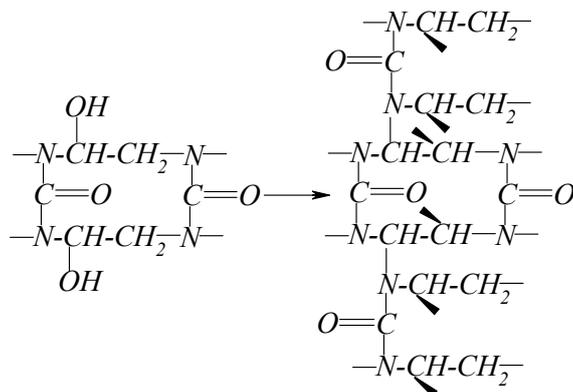


Рисунок 3 – Образование пространственной сшивки полимеров

Совместно с этим происходит конденсация глиоксаля с формальдегидом и далее с карбамидом (при подщелачивании раствора). Далее в щелочной среде происходит полимеризация продуктов конденсации с образованием линейных олигомеров (рис. 4).

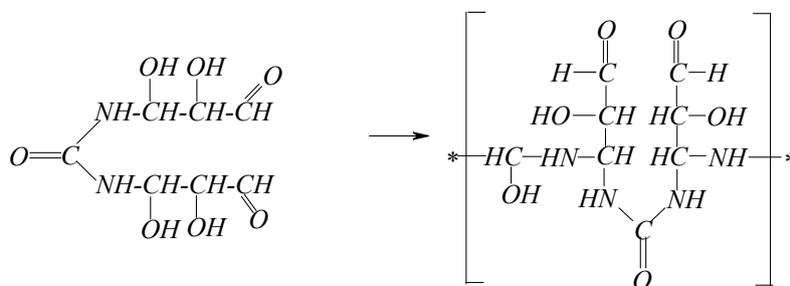


Рисунок 4 – Полимеризация продуктов конденсации с образованием линейных олигомеров

Последующее подкисление среды приводит к пространственной сшивке образующихся олигомеров в сетчатую структуру.

Известно также использование в качестве органической добавки при получении КФС поликарбонатного лигнина, являющегося окисленной формой гидролизного лигнина [4]. В структуре поликарбонатного лигнина присутствуют карбоксильные, карбонильные и гидроксильные функциональные группы, что представляет интерес в направлении его использования с целью снижения содержания свободного формальдегида в готовой КФС.

В связи с этим в лабораторных условиях был осуществлен синтез КФС из карбамидоформальдегидного концентрата (КФК) марки 85, содержащего по массе 25 % карбамида и 60% формальдегида и карбамида с конечным мольным соотношением карбамида к формальдегиду 1:1,2. С целью снижения содержания свободного формальдегида в готовой смоле в процессе ее синтеза вводились добавки поликарбонатного лигнина «S-Drill CL марка А» с расходом 7% и глиоксала с расходом 10% к массе абсолютно сухой смолы. В качестве контроля в аналогичных условиях синтезировалась КФС без использования добавок. Далее в соответствии с ГОСТ 14231-88 определялись приведенные в таблице соответствующие показатели качества КФС.

Таблица – Сравнение показателей качества синтезированных карбамидоформальдегидных смол

Показатель	КФС (контроль)	КФС (модиф. глиоксалем)	КФС (модиф. «S-Drill CL марка А»)	ГОСТ 14231-88
Вязкость по ВЗ-4, с	23,6	18,6	78,6	30–80
Продолжительность желатинизации при 100°C, с	82,0	88,2	92,8	40–65
Массовая доля сухого остатка, %	59,4	48,7	64,1	66 ± 2
Показатель рН	8,0	7,9	7,8	7,5–8,5
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,38	0,25	0,01	0,25–0,9
Смешиваемость с водой при (20±1) °С в соотношении по объему 1:2	полная	полная	полная	полная

Как видно из таблицы, модифицирование глиоксалем позволило на 52% снизить содержание свободного формальдегида в готовой

смоле, а использование поликарбоксилатного лигнина «S-Drill CL марка А» позволяет получить КФС, практически не содержащую в своем составе свободный формальдегид (0,01%). В случае использования глиоксаля это может объясняться приведенным на рис. (1–4) химизмом. Практически полное связывание свободного формальдегида при введении поликарбоксилатного лигнина может указывать на то, что мономерные звенья макромолекулы лигнина, называемые фенилпропановыми единицами и содержащие в своем составе карбоксильные, метоксильные и гидроксильные группы, взаимодействуют со свободным формальдегидом, образуя моно-, ди-, три- и тетраметилольные производные по аналогии с упоминавшимся ранее дифенилпропаном, имеющим схожую с фенилпропановыми единицами структуру.

Таким образом, с целью снижения содержания свободного формальдегида в синтезированной в лабораторных условиях карбамидоформальдегидной смоле наиболее предпочтительным является использование поликарбоксилатного лигнина «S-Drill CL марка А».

Литература

1. Варанкина, Г.С. Снижение токсичности древесных клееных материалов на основе модифицированных лигносульфонатами карбамидоформальдегидных смол / Г.С. Варанкина, Д.С. Русаков, А.В. Иванова, А.М. Иванов // Системы. Методы. Технологии. – 2016. – № 3 (31) – С. 154–160.

2. Пасько, Ю.В. Исследование влияния модифицирования дифенилпропаном смолы КФК-СФ / Ю.В. Пасько, Н.И. Янтурина, В.Д. Скрипкин // Наука без границ. – 2019. – № 6 (34). – С. 41–45.

3. Способ получения формальдегидсодержащей смолы с пониженной эмиссией формальдегида и функциональных материалов на ее основе: пат.2413737 RU., МПК51 C08 G12/12 (2006.01)/ Л.Н. Курина [и др.]; заявитель Л.Н. Курина [и др.]. – № 2008117495/05; заявл. 30.04.2008; опубл. 10.03.2011 // Официальный бюл. №7/ Федеральный ин-т пром. собств. – 2011. – С. 10.

4. Ковалевский, А.С. Использование поликарбоксилатного лигнина в синтезе карбамидоформальдегидной смолы / А.С. Ковалевский, Д.В. Кузёмкин // 72-я научно-техническая конференция учащихся, студентов и магистрантов: тезисы докладов: в 4-х ч. – Минск, 12–23 апреля 2021 г. [Электронный ресурс] – Минск: БГТУ, 2021. – Ч. 2. – С. 6–7.

Хакимов А.Р., Крючков М.В., Жагфаров Ф.Г.
(РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина)

**РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ
НИЗШИХ АЛКАНОВ ИМ-2201
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ**

На установке дегидрирования низших алканов в АО «ННК» за год образуется около 5000 т отработанного алюмохромового катализатора, который может быть в виде порошка или суспензии. На сегодняшний день утилизация такого катализатора требует использование специальных полигонов захоронения, затрат на логистику до этих полигонов, а также уплаты штрафа за несоблюдение экологических требований при обращении с потенциально опасными химическими веществами. Разработанная методика на основе золь-гель технологии в перспективе позволит вернуть отработанный катализатор в производственный цикл, что благоприятно скажется на экологической и экономической составляющих производства. В таблице 1 представлены характеристики восстановленного катализатора и требования, предъявляемые к нему.

Таблица 1 – Характеристики восстановленного катализатора и нормы качества катализатора ИМ-2201

Нормируемые показатели	Значения по норме	Значения для приготовленного катализатора
Внешний вид	Порошок серо-зеленого цвета	Порошок серо-зеленого цвета
Насыпная плотность, г/см ³	1,0–1,4	1,17
Массовая доля фракции менее 71 мкм, %	не более 40	31
Механическая прочность, %	не менее 72	40
Удельная поверхность, м ² /г	30-60	39
Каталитические свойства:	не менее 39	43
– выход непредельных углеводородов С ₄ на пропущенный н-бутан, %		
– выход непредельных углеводородов С ₄ на разложенный н-бутан, %	не менее 80	81
Массовая доля шестивалентного хрома в пересчете на оксид шестивалентного хрома, %	1,00–3,50	1,59

Литература

1. Постоянный технологический регламент АО «ННК» Цех № 18 (Производство катализатора ИМ-2201). Новокуйбышевск, 2017 г. – 150 с.
2. Технические условия АО «ННК» ТУ 38.103706-90. Катализаторы ИМ-2201, ИМ-2201М. Новокуйбышевск, 2020 г. – 54 с.
3. Воробьева Н.А., Беззубов С.И., Ефимов А.А. Почему золь–гель метод столь популярен? // Нанометр. – 2010. – № 5. – С. 27–30.

УДК 665.658

Карпинчик Е.В., Агабеков В.Е., Южик Л.И.
(ГНУ ИХНМ НАН Беларуси)

НАНОДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ «ТЯЖЁЛЫХ» НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Важнейшей проблемой нефтеперерабатывающей промышленности является углубленная переработка нефтяного сырья, вовлечение в неё «тяжёлых» нефтей и нефтяных остатков, битумов, гудрона. Классические способы вторичной переработки «легких» нефтей для данного вида сырья малоэффективны и нерентабельны. Для получения из такого сырья светлых углеводородов требуются новые технологии, обеспечивающие эффективность его переработки. Наиболее интенсивно для этой цели ведутся поиски стабильных и эффективных катализаторов, важнейшей характеристикой которых является их структурное состояние. Одним из наиболее приемлемых вариантов решения проблемы может служить технология, предусматривающая гидроконверсию «тяжелого» нефтяного сырья с использованием катализаторов в нанодисперсном состоянии [1]. Эффективность нанодисперсного состояния твёрдых веществ доказана в многочисленных областях материаловедения и их ореал постоянно расширяется. В тоже время, успешное продвижение нанотехнологий в химической и нефтехимической отраслях промышленности все еще незначительны. Проявление размерного эффекта следует предполагать в каталитических процессах, поскольку они весьма чувствительны не только к природе активной фазы, но и к ее физическому состоянию, что открывает путь для регулирования активности и селективности процесса.

В отличие от катализатора, активный компонент которого нанесен на подложку, в наногетерогенном состоянии вся его поверхность является доступной для молекул органического вещества любой формы и размера, тем самым удаётся избежать проявления специфических свойств носителя, в частности, стерического фактора, обусловленного размером, формой и количеством его пор.

Для осуществления наногетерогенного катализа «тяжёлого» нефтяного сырья каталитическую систему с активной фазой в нанодиспергированном состоянии формируют *in situ* смешением его с расчётным количеством прекурсора [1-3], что обеспечивает образование седиментационно-устойчивых нано частиц, равномерно распределённых в объёме углеводородной массы. Рентабельность процесса гидроконверсии можно повысить допированием углеводородного нефтяного сырья углесодержащим компонентом [4]. Для этой цели целесообразно использовать отходы растительного происхождения (опилки, льнокостра, лигнин и др.) или низкосортные угли. Из такого рода композиции можно рассчитывать на увеличение выхода жидких «синтетических» углеводородов.

Наногетерогенную гидроконверсию гудрона в комплексе с сосновыми опилками осуществляли с использованием молибденсодержащих и алюминий-циркониевых нанокатализаторов, приготовленных *in situ* с использованием в качестве прекурсора молибдата аммония [5]. Количественное содержание наночастиц катализатора, сформированных непосредственно в реакционной зоне, составляло 0,05% масс. от массы сырья. Средний размер частиц растительного компонента составлял 600-700 нм.

Гидроконверсию смеси гудрона с опилками и нанокатализатором проводили в автоклаве при интенсивном перемешивании, давлении водорода 7,0 МПа и непрерывным отводом парофазовой фракции. Длительность процесса составляла 2 часа, температура 4000С. Установлено, что в этих условиях выход кокса уменьшается на 91,8% (до 0,8%), а значения йодных чисел образующихся жидких продуктов снижается с 51 до 19, что свидетельствует о снижении количества непредельных углеводородов. При гидрокрекинге смеси гудрона с бурым углем (30 масс. %) выход газа и твердых продуктов увеличивается на 14,9 и 14,5 % и достигает 29,1 и 24,10 масс.% соответственно, при этом доля жидкой фракции составляет 31,7%.

Таким образом, экспериментально подтверждена эффективность наногетерогенного катализа для совместной переработки остаточного нефтяного сырья в комплексе с ископаемым бурым углем и древесными отходами. При этом одновременно решаются несколько важных

для экономики задач: повышение глубины переработки нефти, использование для производства моторных топлив и продуктов нефтехимического синтеза тяжелых нефтяных остатков, растительного (древесные отходы) и альтернативного сырья (бурый уголь), улучшение качества и повышение выхода продуктов гидрогенизации.

Преимущества используемых нанокатализаторов заключаются в их высокой селективности в разрыве С-С связей, обессеривании и деазотировании, гидрировании диеновых продуктов реакции, стойкости к каталитическим ядам, простоте регенерации и возможности проведения гидрокрекинга в «мягких» условиях (при давлении до 7-8 МПа).

Литература

1. Хаджиев С.Н. // Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 3–16.

2. Кадиева М.Х. // Автореф. Дис. канд.хим. наук. Москва, 2011.

3. Хисмиев Р.Р., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю. // Современное состояние и потенциал переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 21. С. 312–315.

4. Есипчук М.А., Корбут В.И., Аннаев С.А., Кадиев Х.М. Гидроконверсия смесей гудрона с льно-кострой и гидролизным лигнином / Альтернативные источники сырья и топлива, Минск, 2017, С. 37.

5. Strizhakov D.A., Korbut V.I., Kadiev Kh.M.m, Agabekov V.E., Khadzhiev S.N., // Petroleum Chemistry/ – 2013. – Vol. 53. – № 4. – P. 255.

УДК 665.775.4

**Шрубок А. О., Грушова Е.И.,
Юсевич А.И., Степанович Ю.А. (БГТУ)**

НЕФТЯНЫЕ БИТУМНЫЕ ВЯЖУЩИЕ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Нефтяные битумы находят широкое применение во многих областях народного хозяйства: при производстве дорожного полотна, кровельных и строительных материалов, специальных и гидроизоляционных покрытий, клеев, мастик и эмульсий. Мировые мощности по производству нефтяных битумов достигают 110 млн. т/г, и ежегодно возрастают в среднем на 3–4 %. Объем производства битумов в Респуб-

лике Беларусь составляет около 1 млн. т/г, из которых на дорожный битум приходится около 75–80% [1]. В Беларуси наиболее крупными производителями битумов и экспортерами являются нефтеперерабатывающие заводы. Например, в январе-ноябре 2020 г. белорусские поставки битума в Украину только Мозырским НПЗ выросли в 1,5 раза по сравнению с предыдущим годом (2020 год – 540 тыс. т, 2019 год – 330 тыс. т), а в Польшу – в три раза (2020 год – 130 тыс. т, 2019 год – 40 тыс. т) [2].

Помимо растущего спроса на битумы на состояние и развитие битумного производства оказывают влияние и возрастающие требования к качественным характеристикам битумных вяжущих, т.к. их качество является определяющим фактором в обеспечении долговечности и деформационной устойчивости дорожных покрытий. В последние годы специалисты в области дорожного строительства пришли к пониманию несоответствия качества традиционных окисленных битумов возросшим нагрузкам из-за увеличения интенсивности движения в условиях нестабильного климата. В связи с этим возникла необходимость в изменении норм и стандартов на дорожные битумы. Сейчас в Беларуси производится битум по ГОСТ 22245-90, СТБ EN 12591-2010 и ГОСТ 33133-2014, которые существенно отличаются по перечню и значениям регламентируемых характеристик. Например, показатели «растяжимость при 25°C» и «глубина проникания иглы при 0°C» в стандартах СТБ EN 12591-2010 и ГОСТ 33133-2014 исключены из основных и относятся к дополнительным показателям, их определение осуществляется периодически, а требования по значениям температуры размягчения по кольцу и шару для битумов, наоборот, ужесточились.

Мировые тенденции в нефтепереработке, связанные с повышением глубины переработки нефти и увеличением выхода светлых нефтепродуктов за счет вторичных процессов переработки тяжелых нефтяных остатков, привели к «утяжелению» гудрона – основного сырья для получения битума. Данная тенденция характерна и для Беларуси: ввод в эксплуатацию установок по переработке тяжелых нефтяных остатков, таких как установка замедленного коксования в ОАО «Нафтан» и комплекса гидрокрекинга «H-Oil» в ОАО «МНПЗ» позволит значительно увеличить глубину переработки нефти, но приведет к ухудшению качества сырья для получения окисленных битумов. В связи с этим требования современных стандартов нередко оказываются труднодостижимыми для ряда предприятий, на которых дорожные битумы производят прямым окислением гудрона.

Вышеуказанные проблемы свидетельствуют о необходимости поиска путей повышения качества нефтяных битумных вяжущих. Ана-

лиз научно-технической информации позволил выделить следующие направления совершенствования производства битумов:

1. Модернизация аппаратурного оформления действующей технологии производства;

2. Улучшение качественных показателей и стабилизация нефтяного гудрона – сырья для производства битумов (воздействие физическими методами (СВЧ, ультразвук и т. п.), введение добавок и модификаторов, компаундирование с нефтепродуктами и т. п.);

3. Компаундирование окисленного битума с компонентами, улучшающими их товарные свойства (гудрон, смолы, низкомолекулярные модификаторы, пластификаторы и т.п.);

4. Модификация битумов полимерами.

На кафедре нефтегазопереработки и нефтехимии БГТУ на протяжении длительного времени ведутся исследования, направленные на решение указанных проблем и повышение качества нефтяных битумов и, в первую очередь за счет разработки способов и аддитивов, улучшающих свойства как исходного сырья для производства окисленного битума, так и готового товарного продукта по трем указанным направлениям. Оборудование кафедры позволяет определять не только требуемые стандартами показатели, но и исследовать реологические свойства битумов, их структурно-групповой состав, осуществить эффективное смешение полимеров и битумов, проводить анализ стабильности и дисперсности полимерно-битумных вяжущих.

Учеными кафедры разработаны способы получения окисленных битумов из гудронов, модифицированных доступными отечественными реагентами, отходами в сочетании с доступными технологическими решениями. Например, использование отходов кобальтсодержащего шлама, образующегося в производстве капролактама в ОАО «Гродно-Азот», в качестве добавки (0,001–0,1 мас. %) в нефтяной гудрон позволяет сократить продолжительность процесса окисления гудрона в 1,2–1,4 раза и улучшить качественные характеристики получаемых битумов [3]. В качестве модификаторов нефтяного сырья для получения окисленных битумов изучены смолы пиролиза горючих ископаемых (бурых углей, горючих сланцев), тяжелая нефтяная пиролизная смола (ОАО «Лесохимик»). Установлено, что использование смол пиролиза позволяет влиять не только на продолжительность процесса окисления, но и получать окисленные битумы с более низкой температурой хрупкости и высокой дисперсностью по сравнению с известными модификаторами [4].

В настоящее время в мировой практике наблюдается увеличение доли модифицированных полимерами битумов. Полимерно-битумные

вяжущие отличаются повышенной температурой размягчения, высокой эластичностью, тепло- и морозоустойчивостью. По оценкам разных специалистов доля полимерно-битумных вяжущих к 2020–2025 г. достигнет в Азии – 7–20%, в Европе – 12–25%, в Северной Америке – 12–30%, а в России и странах СНГ – 6–8%, но на данный момент в Республике Беларусь доля использования таких материалов значительно ниже, чем в других европейских странах [5]. В связи с этим, важным направлением кафедры в области получения битумных вяжущих является разработка составов полимерно-битумных композиций на основе смесей как промышленных полимеров, так и полимерных смесей, содержащих вторичные полимеры или отходы полимерных производств. Интерес представляют и исследования, в которых в качестве компонента сырьевой смеси для окисления используется отход отечественного производства полиэтилена – низкомолекулярный полиэтилен. Этот отход также можно вводить в готовый битум для регулирования его свойств: с увеличением содержания низкомолекулярного полиэтилена наблюдается снижение пенетрации, температуры хрупкости и повышение интервала пластичности.

Разработан способ модификации битума полимерной добавкой на основе вторичного полиэтилентерефталата, что позволяет улучшить качественные показатели получаемого полимерно-битумного вяжущего: улучшаются низкотемпературные свойства (температура хрупкости снижается на 2–5 °С), увеличивается интервал пластичности на 3–10 °С, значения индекса пенетрации соответствуют оптимальным (–1,0 до 1,0), улучшается адгезия к минеральным наполнителям [6].

Другим направлением повышения качественных показателей нефтяных битумов является непосредственное компаундирование окисленного битума с компонентами, улучшающими их товарные свойства. Например, в качестве пластификаторов были изучены отработанные очищенные масла. Установлено, что при увеличении концентрации отработанных масел в нефтяном битуме температура размягчения изменяется незначительно, пенетрация возрастает на $27–100 \times 0,1$ мм, температура хрупкости снижается на 0,7–6,1 °С. Варьируя концентрацию отработанных масел в битуме можно изменять их пластичные и низкотемпературные свойства при минимальных затратах на производство [7].

Тенденции к росту потребления и производства битумов и композиций на их основе, постоянно возрастающие требования к их качеству – все это не только предопределило развитие данного научного направления на кафедре нефтегазопереработки и нефтехимии БГТУ, но и позволила разработать эффективные решения по указанным проблемам, некоторые из которых были здесь представлены.

Литература

1. Промышленность Республики Беларусь: статистический сборник. – Минск: Национальный статистический комитет, 2021. – 52 с.
2. Битумные тренды [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://belchemoil.by/news/tehnologii-i-trendy/bitumnye-trendy>. – Дата доступа: 24.10.2021.
3. Способ получения окисленного битума: пат. ВУ 14164 / Юсевич А.И., Дашкевич В.М., Шрубок А.О., Тимошкина М.А., Грушова Е.И., Прокопчук Н.Р. – Оpubл. 30.04.2011.
4. Способ получения битума: пат. ВУ 18482 / Грушова Е.И., Юсевич А.И., Шрубок А.О. – Оpubл. 30.08.2014.
5. Гуреев, А. А. Нефтяные вяжущие материалы / А.А. Гуреев. – М.: Издательский дом «Недра», 2018. – 239 с.
6. Способ получения полимерно-битумного вяжущего: пат. ВУ 23311 / Шрубок А.О., Хаппи Вако Б.Ж., Степанович Ю.А. – Оpubл. 10.12.2020.
7. Кугач, В.В. Пластифицирующие свойства отработанных масел / В.В. Кугач, А.О. Шрубок // Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового времени», 26–30 апреля 2021 г., г. Иваново. – Иваново: ИГХТУ, 2021. – С. 63.

УДК 678.674'524'42–492.2

Хаппи Вако Б. Ж., Шрубок А. О.
(БГТУ)

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОШКОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Высокая механическая прочность и ударостойкость, устойчивость к истиранию и многократным деформациям при растяжении и изгибе, хорошие диэлектрические свойства, химическая стойкость к кислотам, щелочам и органическим растворителям предопределили широкое использование полиэтилентерефталата (ПЭТ) в производстве полиэфирных волокон, электроизоляции, тары, пищевой упаковки, изделий технического назначения. Мировое производство данного полимера и его сополимеров ежегодно возрастает и составляет более 20

млн. тонн в год, при этом возрастает и количество накапливающихся отходов полиэтилентерефталата. Высокая ценность ПЭТ и его способность к полному восстановлению физических характеристик обусловили развитие и распространение технологий вторичной переработки ПЭТ. Во многих странах мира организован сбор ПЭТ-отходов, из которых только 14% перерабатываются, в Республике Беларусь фактический объем сбора таких отходов не превышает 12% [1]. Таким образом, проблема утилизации и переработки полимерных отходов, в частности вторичного полиэтилентерефталата, является актуальной задачей не только для Республики Беларусь, но и для всего мира.

Методы переработки ПЭТ можно разделить на механические, химические и термические [2]. Наиболее распространена механическая переработка, т.к. этот способ не требует дорогостоящего оборудования и может быть реализован непосредственно в месте накопления отходов. Однако присутствие загрязнителей, влаги, продуктов деградации в отходах значительно затрудняют переработку ПЭТ и ухудшают физико-механические свойства получаемых ПЭТ-хлопьев. Применение химической переработки вторичного полиэтилентерефталата позволяет получать чистые мономеры и олигомеры, или частично деполимеризованные продукты, которые могут быть использованы в качестве сырья для получения первичного ПЭТ или других органических соединений. К основным недостаткам химического рециклинга можно отнести необходимость использования дорогостоящих реагентов и высоких температур, большие эксплуатационные затраты и высокую стоимость такого способа переработки. В связи с этим, представляют интерес работы, направленные на разработку экономически целесообразного метода переработки загрязненных ПЭТ-отходов.

Был разработан сольвентный способ переработки ПЭТ-отходов, включающий в себя следующие стадии: приготовление раствора ПЭТ, очистка его от механических примесей, осаждение ПЭТ из раствора, осушка осадка, механическое измельчение полученного осадка до мелкодисперсного состояния (порошка).

В качестве исходных полимерных отходов использовали вторичный бутылочный ПЭТ и отходы производства полиэфирных волокон. Полученные порошки ПЭТ представляют собой порошки белого цвета, с размером частиц от 5 до 70 мкм. Целью данной работы является изучение структурных особенностей порошков ПЭТ, полученных при сольвентном способе переработки ПЭТ-отходов.

Одним из наиболее информативных методов исследования структуры полимеров является ИК-спектроскопия, позволяющий оценить состав и структуру полимера [3]. Методом ИК-спектроскопии были изучены измельченные полимерные отходы и порошки, полученные переработкой ПЭТ-бутылок и отходов производства полиэфирных волокон.

Поглощение на ИК-спектрах в области $700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ позволяет идентифицировать структурные изомеры и на спектрах ПЭТ отражаются конформационные переходы, обусловленные транс- и гош-превращениями $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--}$ фрагментов ПЭТ [4, 5]. В области поглощения структурных изомеров были проанализированы характерные для транс-конформации ПЭТ колебания при $849, 1341, 1470\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания CH_2 -группы) и 972 см^{-1} (валентные колебания связи C--O) и характерные для гош-конформации ПЭТ колебания при $1372, 1454\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания CH_2 -группы) и 1043 см^{-1} (валентные колебания связи C--O). Для количественной оценки рассчитывали относительные интенсивности указанных полос поглощения по отношению к стабильным полосам поглощения C=C -связи бензольного кольца при 1505 и 1577 см^{-1} (рисунок).

Одним из условий для кристаллизации ПЭТ является переход его звена в транс-конформацию, в то время, как гош-конформация характерна для аморфного состояния ПЭТ, следовательно, оценку степени кристалличности полимера можно оценить по соотношению транс- и гош-конформаций ПЭТ.

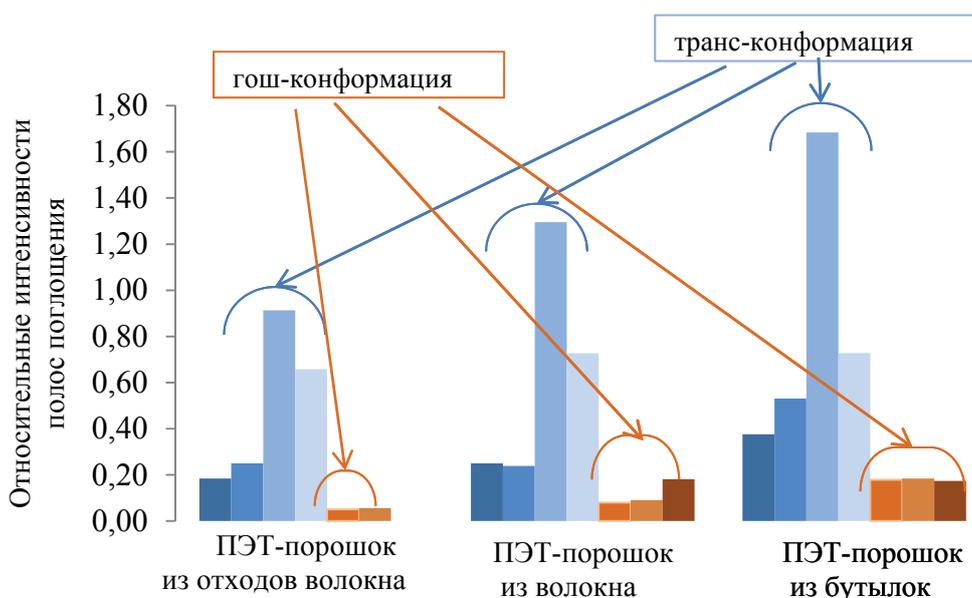


Рисунок – Относительные интенсивности полос поглощения структурных изомеров ПЭТ-порошков

В исследуемых образцах порошков ПЭТ макромолекулы полимера находятся преимущественно в кристаллическом состоянии. При этом для порошков ПЭТ, полученных из отходов ПЭТ-бутылок, степень кристалличности выше, чем для других образцов.

В области характеристических полос поглощения 1500–4000 см^{-1} проявляются полосы поглощения валентных колебаний в карбонильной и гидроксильной группе. Анализ данных полос поглощения показал, что во всех порошках ПЭТ относительные интенсивности полос поглощения карбонильной группы близки, т.е. количество концевых групп в порошках вторичного ПЭТ различаются незначительно. Для всех образцов в области полос поглощения гидроксильной группы (3000–3700 см^{-1}) характерны широкие и интенсивные полосы, что свидетельствует о наличии в образцах концевых гидроксильных групп [6].

Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии выполнена оценка состава и структуры полимерных порошков, полученных из различных отходов ПЭТ (волокон, бутылок). Во всех образцах большинство макромолекул ПЭТ находится в транс-конформации, а для порошков ПЭТ, полученных из отходов бутылок, степень кристалличности выше, чем для других образцов. В ИК-спектрах порошков вторичного ПЭТ присутствуют концевые карбоксильные и гидроксильные группы, количество которых практически не отличается между исследуемыми образцами.

Литература

1. Переработка отходов ПЭТ-бутылок [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://vtoroperator.by/sites/default/files/replas-m.pdf>. – Дата доступа: 24.10.2021.
2. Шайерс, Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика / Дж. Шайерс. – СПб.: Научные основы технологии, 2012. – 640 с.
3. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплеская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
4. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А.Смит, пер. Б.Н. Тарасевича, ред. Мальцева А.А. – М.: Мир, 1982. – 382 с.
5. Фомина, Н.Н. Изучение структурных особенностей полиэтилентерефталата при вторичной переработке / Н.Н. Фомина, Ю.Г. Иващенко, М.М. Полянский // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 2. – С. 93–97.
6. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 557 с.

РОЛЬ МЕЖОТРАСЛЕВОЙ КООПЕРАЦИИ В ПРОЦЕССЕ КЛАСТЕРИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

В Республике Беларусь процессы кластеризации вступили в фазу первых практических реализаций, при этом разработчики столкнулись с вопросами корректного определения организационно-правовой формы создания кластера, их характера: промышленный или инновационно-промышленный, способами представления концепции и взаимодействия между участниками кластера.

Кластеризация отраслей промышленности является вопросом достаточно популярным и актуальным, особенно с точки зрения повышения международной конкурентоспособности национальной экономики и престижа страны на мировой арене. Зачастую наличие работающего кластера является поводом для национальной гордости, залогом экономической безопасности и атрибутом развитой рыночной экономики. Главная задача состоит в том, чтобы создать или сформировать реально действующий кластер

Классическое определение кластера было дано М. Портером: Кластер – это группа географически соседствующих взаимосвязанных компаний (поставщиков, производителей) и связанных с ними организаций (образовательные заведения, органы государственного управления, инфраструктурные компании), действующих в определенной сфере (отрасли) и взаимодополняющих друг друга.

Отличительной чертой кластера является наличие целевой предпринимательской деятельности. В рамках кластера объединяются не только производственный, но и инновационный бизнес, комплексное управление качеством продукции, сервисное обслуживание. Объединение усилий предпринимателей, органов управления и так далее.

Необходимо отметить, что кластер нецелесообразно создавать директивным путем, его создают рыночные отношения и конкуренция, государство не должно заставлять предприятия входить в кластер. Государство может и должно создавать условия для его успешного функционирования путем развития инфраструктуры, формирование благоприятной налоговой политики, внедрения инвестиций.

На сегодняшний день в Республике Беларусь создан первый кластер в фармацевтической отрасли химической промышленности. Он

получил название Союз медицинских, фармацевтических и научно-образовательных организаций «Медицина и Фармацевтика – инновационные проекты». Первый фармацевтический кластер объединяет на сегодняшний день ведущие компании Витебской области, осуществляющие свою работу в сфере медицины, фармацевтики и медицинского образования. Союз медицинских, фармацевтических и научно-образовательных организаций «Медицина и Фармацевтика – инновационные проекты» является некоммерческой организацией на условиях добровольного объединения.

Среди участников данного кластера можно выделить следующие блоки:

- Научно-образовательный блок: ВГМУ, ВГУ;
- Производственный блок: Нативита, Аконифарма, Академфарм, СИВитал, Технопарк «Витебская кремневая долина»;
- Сервисные компании: Витебский областной центр маркетинга, Витвар, Союз фармацевтических и биомедицинских кластеров России.

На предприятиях-участниках уже выпускается около 100 наименований лекарственных средств, защищенных почти 400 патентами и, с учетом имеющего потенциала научно-технической базы и уровня подготовки кадров, ожидаемый рост номенклатуры выпускаемых товаров может составить более 10 новых наименований лекарственных средств в год, с увеличенным темпом патентования.

Если рассматривать сферу производства минеральных удобрений, то действующим в настоящее время на территории Республики Беларусь кластером является ОАО «Беларуськалий». ОАО «Беларуськалий» является одним из крупнейших производителей и экспортеров калийных удобрений в мире. По данным Международной ассоциации удобрений, на его долю приходится пятая часть мирового объема производства калийных удобрений.

Основными показателями развития кластерных структур в региональной экономике являются показатели размера, веса и индекс локализации кластера. Их следует рассматривать в качестве базовых индикаторов экономической эффективности и роста кластеров в экономике региона. Для ОАО «Беларуськалий» данные показатели довольно высоки, однако на стадии НИОКР, получения собственных лицензий у объединения явно не хватает собственных ресурсов. Необходимо усиливать нематериальную составляющую бизнеса, привлекая в кластерные объединения науку и частных разработчиков оборудования и технологий.

Неотъемлемой частью отечественной межотраслевой кооперации является производство мебели, осуществляемое по полному производственному циклу. Организация на отечественных предприятиях

производства качественной древесной плиты (ЛДСП и МДФ), из которой изготавливается мебель, позволило успешно развивать и мебельное производство. Производство мебели является основой деревообрабатывающей промышленности, однако основную массу сырья поставляется химической промышленностью. За счет кооперации достигается максимальная переработка сырья и получение конечного продукта с большей добавленной стоимостью.

Яркий пример перспективности развития мебельного производства ОАО «Ивацевичдрев», где после модернизации завода сначала начали производить ламинированные древесно-стружечные плиты, а потом открыли и собственное мебельное производство, и буквально за 2-3 года в разы увеличили объемы выпуска мебели. На данный момент в Ивацевичах уже сформировался мебельный кластер. Рядом с мебельным производством ОАО «Ивацевичдрев», буквально на одной территории, работает иностранная компания, которая производит мягкую мебель. Для каркаса этой мебели она приобретает древесную плиту в «Ивацевичдрев». Два производителя мебели не конкурируют между собой, а, наоборот, дополняют друг друга, и планируют развиваться дальше – увеличивать объем производства и ассортимент продукции.

Помимо этого, важным направлением развития нашей экономики является создание кластера на стыке химической и деревообрабатывающей промышленности на базе ИООО «Кроноспан» в г. Сморгонь. За все время присутствия в Беларуси «Кроноспан» инвестировал в белорусские проекты в сфере деревообработки более \$900 млн. На эти объекты приходится порядка 25% от общего объема выпуска продукции деревообработки в Беларуси и 30% экспорта.

Проект организации мебельного кластера ориентирован на развитие мебельного производства и его компонентов, а также продуктов из древесины. Ключевым продуктом кластера является именно мебель. Ядром потенциального кластера и инициатором выступает вертикально интегрированная компания «Кроноспан» – крупнейший производитель древесных плит в мире, который обеспечивает доступ к таким продуктам ИООО «Кроноспан», как МДФ, ХДФ, ДСП, ламинированные плиты, стеновые панели, ламинированные напольные покрытия, ОСП, ламинированная бумага, химическое сырье. Круг участников кластера определен отечественными и иностранными предприятиями деревообрабатывающей и мебельной промышленности. Основные направления развития кластера очерчиваются установлением сотрудничества между компаниями по реализации совместных проектов в направлении разработки новых технологий, внедрения инноваций,

проведения научных исследований, защиты окружающей среды, создания единой базы данных с открытым доступом, реализации образовательных и маркетинговых программ, продвижения участников кластера.

«Кроноспан» выступает основным поставщиком сырья, сконцентрировав вокруг себя мебельные предприятия. Достаточная сырьевая база, преференции СЭЗ «ГродноИнвест» и развитие субконтрактных производственных отношений между участниками кластера сформируют дополнительные конкурентные преимущества. Это является драйвером продвижения местной мебельной продукции, в том числе на экспорт. У производителей есть доступ к качественному сырью по выгодным ценам. Кластер обеспечивает локальное производство материалов при отсутствии издержек на их транспортировку и хранение, а также предоставляет доступ к широкому выбору декоров, что чрезвычайно важно для современного ассортиментного ряда.

Литература

1. Ковалева Т.Ю. Оценка стратегических позиций региональных кластеров: методический инструментарий и результаты его применения (на примере экономики Пермского края) // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: Социальные науки, 2016, № 3 (43), 38–47 с.

УДК 547.52+547.539.1+678:536.495.02

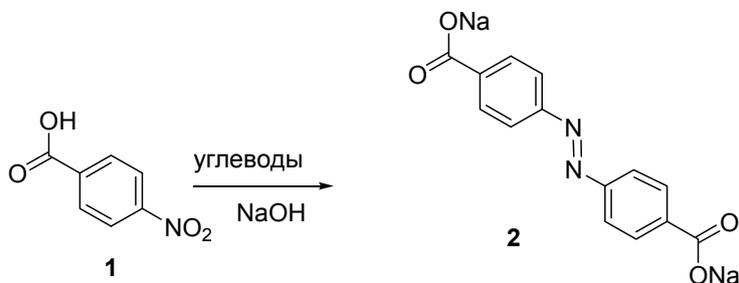
**Матвеев Ю.В., Игнатович Ж.В., Петушок В.Г.,
Галиновский Н.А., Агабеков В.Е.**
(ГНУ ИХНМ НАН Беларуси)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИНАТРИЕВОЙ СОЛИ АЗОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

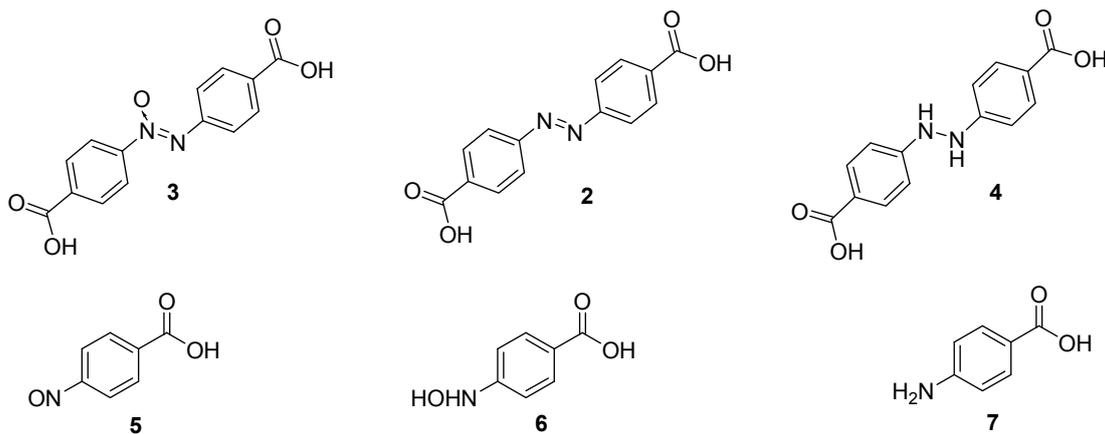
Разработка технологии получения динатриевой соли азобензойной кислоты (ДНС) обоснована необходимостью создания производства данного продукта в РБ и использования его в качестве стабилизатора волокна «Арселон», выпускаемого ОАО «СветлогорскХимволокно». Светостабилизатор применяется для повышения качества и защитных свойств волокна.

Задача настоящей НИР состояла в разработке экологически чистого способа получения ДНС. Выбор способа получения ДНС вос-

становлением *p*-нитробензойной кислоты природными углеводами был сделан на основании проведенных литературных и патентных исследований. Этот способ имеет ряд преимуществ: реакции проводится в водной среде, восстановление протекает без выделения водорода, отходы данного процесса не требуют специальных методов утилизации.



В зависимости от применяемых реагентов и условий реакции восстановление *p*-нитробензойной кислоты происходит с образованием ряда промежуточных продуктов: 4,4'-(1-оксидиазо-1,2-диил)добензойная кислота 3, 4,4'-азодобензойная кислота 2, 4,4'-(гидразо-1,2-диил)добензойная кислота 4, *p*-нитрозобензойная кислота 5, 4-(гидроксиламино)-бензойная кислота 6, 4-аминобензойная кислота 7 [1,2] :



При восстановлении *p*-нитробензойной кислоты глюкозой основными побочными продуктами являлись – 4,4'-(1-оксидиазо-1,2-диил)добензойная кислота 3 и 4,4'-(гидразо-1,2-диил)добензойная кислота 4.

По результатам исследований были определены оптимальные условия проведения реакции, позволяющие достичь выхода целевого продукта в 92%. После проведения синтеза ДНС отходы представляют собой водные растворы гидроксида натрия, а также солей органических кислот. Органические кислоты образуются как при восстановлении *p*-нитробензойной кислоты (из которой образуются ароматические кислоты), так и при окислении глюкозы (которая является источ-

ником оксикислот). Присутствующие в растворе п-аминобензойная кислота и оксикислоты (преимущественно молочная, гидроксималоновая (тартроновая) и мезоксалева кислоты) являются природными соединениями, участвующими в метаболизме различных организмов, и не являются опасными отходами.

Предложенный ИХНМ НАН Беларуси в качестве основы для разработки технологического процесса, метод является наиболее привлекательным по следующим соображениям: в качестве исходного сырья используются 4-нитробензойная кислота и глюкоза, которые являются крупнотоннажными продуктами; при использовании в качестве восстановителя глюкозы процесс проводится в водной среде; восстановление проходит без выделения водорода; отходы данного процесса не требуют специальных методов утилизации; процесс может быть осуществлен по каскадной «one-pot» стратегии, что должно существенно упростить его аппаратное оформление в условиях промышленного производства. Метод синтеза, разработанный в ИХНМ, использует иной порядок смешения реагентов – п-нитробензойная кислота прибавляется в водный раствор гидроксида натрия и глюкозы.

Разработанная технология опробована при наработке опытной партии ДНС (90 кг). На основе полученных результатов разработан опытно-промышленный регламент производства и исходные данные на проектирование промышленной установки производства динатриевой соли азобензойной кислоты.

Литература

1. A. Altomare, F. Ciardelli, M. Marchini, R. Solaro / *Polymer*. 2005. V. 46. P. 2086.
2. A. Ueno, F. Moriwaki, T. Osa, F. Hamada, K. Murai / *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986, V. 59, P. 465.

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

УДК УДК 677.027.622

Крутько Э.Т., Вишневский К.В. (БГТУ)
Струк В.А. (ГрГУ им. Янки Купалы)

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАМИДОВ
ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ИХ ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ
ДЛЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Композиционных полимерные материалы широко применяются для нанесения триботехнических покрытий. Среди них наибольшее применение в практическом машиностроении получили покрытия на основе алифатических полиамидов – полиамида 6 (ПА 6), полиамида 610 (ПА 610), полиамида 11 (ПА 11) [1, 2]. Так, покрытия на основе полиамида 11 (ПА 11) «Rilsan» обладают высокой износостойкостью, низким коэффициентом трения и широко применяются в конструкциях автомобильных агрегатов, например, карданных валов [3]. К числу существенных недостатков покрытий из ПА 11 («Rilsan») относятся высокая стоимость компонентов и необходимость нанесения дорогостоящего подслоя («праймера»), который для обеспечения адгезионной активности подвергают термообработке при повышенных температурах (280 – 350 °С) в течение 0,5 – 2 час, вследствие чего образуются активные продукты термоокислительной деструкции, оказывающие неблагоприятное воздействие на организм персонала и окружающую среду.

Триботехническим покрытиям на основе полиамида 6 (ПА 6) и полиамида 610 (ПА 610) также присущ характерный недостаток – высокая способность к влагопоглощению, что приводит к изменению зазоров в трибосопряжении и негативно сказывается на триботехнических характеристиках. Для снижения этого недостатка в состав полиамидных матриц вводят различные компоненты, повышающие гидро-

фобность и уменьшающие диапазон изменения размеров покрытий – кремнийорганические соединения, олигомеры сшивающихся смол, полиолефины, фторопласты, имидосодержащие соединения, например– N,N'-бис-имид в количестве 5-20 мас.%. Например, введение в качестве имидосоединения (N,N'-бис-имида) N,N'-фенилен-бис-малеимида позволяет повысить прочность композиционного материала и его гидрофобность за счет образования сшитой структуры по месту амидных и концевых аминогрупп макромолекул полиамида и олигоимида. Одновременно увеличивается износостойкость композитов и уменьшается влагопоглощение [4]. Однако недостатками этого композиционного материала являются:

- проявление практически значимого модифицирующего эффекта при достаточно больших количествах модификатора;
- увеличение уровня остаточных напряжений в покрытии, сформированном из композиционного материала, вследствие образования сшитой структуры, что приводит к снижению адгезионной прочности;
- недостаточная активность модификатора в процессах взаимодействия с макромолекулами полиамида вследствие ограниченного количества функциональных групп.

Цель данного исследования состояла в разработке композиционного материала для триботехнических покрытий на основе алифатического полиамида, модифицированного олигомерными имидосоединениями, обладающими сочетанием повышенных параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик и высокой гидрофобности.

Поставленная цель была достигнута тем, что композиционный материал для триботехнических покрытий, содержащий алифатический полиамид в качестве олигомерного имидосоединения содержал соединение, выбранное из ряда: олигомалеимидаминофенилен (ОМИАФ), олигогидроксималеимидафенилен (МИГ-3), тетрамалеинимид (ТМИ) при следующем соотношении компонентов, масс. %:

- олигомерное имидосоединение – 0,01-10,
- алифатический полиамид – остальное до 100.

Вариантом разработанного композиционного материала для триботехнических покрытий являются составы, в которых использована смесь указанных имидосоединений при соотношении 1:1:1÷1:0,1:0,1.

Дополнительный эффект в разработанном композиционном материале для триботехнических покрытий достигается при использовании смеси указанных соединений и N,N'-бис-имида, выбранного из группы N,N'-м-фенилен-бис-малеимид (ФБМИ), N,N'-4,4'-дифенилметан-бис-малеимид (ДФБМИ), N,N'-4,4'-дифенилоксид-бис-малеинимид (ДФОБМИ), N,N'-гексаметилен-бис-малеинимид (ГБМИ).

Для получения композиционных материалов для триботехнических покрытий использовали алифатические полиамиды: полиамид 6 (ПА 6) (производство ОАО «Гродно Азот»), полиамид 610 (ПА 610) (ГОСТ 10589-73) и полиамид 11 (ПА 11) «Rilsan» (производство фирмы АТОСНЕМІ, Франция). Для приготовления композиционного материала использовали гранулированные или порошкообразные полуфабрикаты в состоянии промышленной поставки. При необходимости порошкообразный продукт получали криогенным диспергированием гранулированных полуфабрикатов ПА 6, ПА 610. В качестве имидосоединения использовали:

– N,N'-бис-малеимиды - N,N'-метафенилен-бис-малеимид (ФБМИ), N,N'-4,4'-дифенилметан-бис-малеимид (ДФБМИ), N,N'-4,4'-дифенил-оксид-бис-малеимид (ДФОМИ), N,N'-гексаметилен-бис-малеинимид (ГБМИ)

Имидосоединения получали путем совмещения аминов и имидов в растворителях по методикам, изложенным в ТУ 88 БССР 93-85 и [2]. Имидосоединения имели вид порошков с размером частиц от 0,5 до 10 мкм. При необходимости синтезированный продукт измельчали механическим дроблением. Имидосоединения в заданных количествах вводили в алифатический полиамид, который находился в порошкообразном или гранулированном виде.

Образцы для исследований получали по двум технологиям – литья под давлением на термопластавтомате при режимах, соответствующих режимам переработки базового полиамида (лопатки, бруски, столбики, кольца), и псевдооживленного слоя, осаждая смесь порошкообразных компонентов на металлическую подложку с последующим оплавлением (монолитизацией) покрытия.

Параметры деформационно-прочностных характеристик определяли на стандартных образцах по общепринятым методикам. Адгезионную прочность покрытий, сформированных на подложке из стали 45, определяли методом решетчатых надрезов по стандартной методике.

Триботехнические характеристики композиционных материалов для триботехнических покрытий оценивали на машине трения типа СМЦ по схеме «вал-частичный вкладыш» при скорости скольжения 0,5 м/с, нагрузке 2,5 МПа без применения смазочного материала. Образцы для исследований представляли собой сегменты с площадью контакта 2 см², выполненные из композиционного материала или стали 45 с нанесенным на рабочую поверхность покрытием толщиной 150-200 мкм.

Водопоглощение композиционных материалов для триботехнических покрытий определяли на образцах в виде дисков толщиной 4 мм

и диаметром 40 мм при погружении их в дистиллированную воду при температуре 296 ± 2 К и выдержке в течение 24 час (ГОСТ 4650-80).

Как показали проведенные экспериментальные исследования составы разработанных композиционных материалов для триботехнических покрытий и прототипа [4] по совокупности параметров превосходят прототип, имея более высокие параметры деформационно-прочностных и триботехнических характеристик, стойкости к термоокислительному старению и водопоглощению.

Эффект комплексного действия введенных в состав заявленных имидосоединений – олигомалеимидаоминофенилена (ОМИАФ), олигогидроксилмалеимидаоминофенилена (МИГ-3), тетрамалеинимида (ТМИ), в наибольшей степени проявляется при содержании их в композиции от 0,1 до 10 мас.%. При снижении содержания имидосоединения ниже заявленного предела (0,05 мас.%) – снижаются параметры служебных характеристик композиционного материала для триботехнических покрытий, а при превышении содержания свыше заявленного предела (15 мас.%) – не достигается дополнительный эффект при одновременном увеличении параметра вязкости расплава, затрудняющего переработку, и увеличении хрупкости. Эффект комплексного повышения параметров служебных характеристик проявляется и при введении смеси имидосоединений (ТМИ+МИГ-3+ОМИАФ) в соотношении (1:1:1÷1:0,1:0,1), а также при использовании смеси, состоящей из имидосоединения и N,N'-бис-малеимида в соотношениях (1:1÷0,1).

Исследованные имидосоединения эффективны в алифатических полиамидах различного строения – полиамиде 6, полиамиде 610 (состав VI), полиамиде 11 «Rilsan» и смеси полиамида 6 и полиамида 11. При этом в качестве N,N'-бис-малеимида может быть использован N,N'-м-фенилен-бис-малеимид, N,N'-гексаметилендиацетамид-бис-малеинимид и другие N,N'-бис-имида ненасыщенных дикарбоновых кислот.

В соответствии с данными исследований, проведенных с применением методов ИК-спектроскопии, ДТА, а также результатами стендовых испытаний можно предложить вероятный механизм модифицирующего действия исследованных имидосоединений в алифатических полиамидах различного строения.

Известно, что всем алифатическим полиамидам присущи характерные признаки – наличие в макромолекуле амидной группы (-NHCO-) и концевой аминогруппы -NH₂. Амидные группы определяют основные параметры деформационно-прочностных, триботехнических, адгезионных характеристик изделий из алифатических полиамидов, а также их влагопоглощения и стойкости к воздействию тер-

моокислительных сред (стойкости к старению на воздухе).

Амидные группировки соседних макромолекул вступают во взаимодействие с образованием водородных связей, совокупность которых обуславливает повышенные параметры деформационно-прочностных и триботехнических характеристик.

Наличие полярных групп в амидной связи способствует увеличению адгезионной прочности покрытий на металлических подложках и одновременно повышает коэффициент трения при эксплуатации узла без внешней смазки. Кроме того, полярные группы алифатических полиамидов способствуют интенсивному влагопоглощению, которое неблагоприятно сказывается на параметрах адгезионной прочности и стабильности геометрических размеров изделий и покрытий.

Наличие полярных групп $C=O$ и NH_2 в структуре макромолекулы алифатического полиамида обуславливает относительно невысокую стойкость к термоокислительному старению на воздухе при повышенных температурах, которое повышает хрупкость и снижает износостойкость изделий и покрытий.

При введении в состав алифатического полиамида имидосоединений обеспечивается синергический эффект, обусловленный взаимодействием макромолекул по различному механизму по месту амидных и аминных групп макромолекул. При этом, благодаря наличию в синтезированных соединениях не только имидных циклов, но полярных групп различного строения ($-NH_2$, $-OH$), а также благодаря их большому количеству увеличивается вероятность их взаимодействия с амидными и аминными (концевыми) группами макромолекулы полиамида. Вероятность этого взаимодействия, а значит, и модифицирующий эффект при введении вышеуказанных олигомерных имидосоединений (ОМИАФ, МИГ-3, ТМИ), выше, чем при использовании только N,N' -бис-имидов, макромолекулы которых при воздействии повышенной температуры образуют сшитые малоактивные структуры.

Таким образом, при использовании синтезированных имидосоединений или их смесей между собой и смесей с N,N' -бис-малеимидами достигается более значимый синергический эффект модифицирования полиамидов по сравнению с известными композициями.

Необходимо подчеркнуть эффективность действия олигомерных имидосоединений в составах композиционных материалов на основе алифатических полиамидов различного строения (ПА 6, ПА 610, ПА 11) при нанесении покрытий на металлические подложки. В этом случае дисперсные частицы олигомерных имидосоединений не только взаимодействуют с оксидными слоями металлической подложки по месту полярных групп, обеспечивая высокую адгезию покрытия, но и

с амидными и аминными группами макромолекулы полиамида, вследствие чего повышаются параметры прочности, износостойкости при одновременном уменьшении влагопоглощения и коэффициента трения в паре с металлическим валом.

Важным аспектом комплексного модифицирующего действия имидосоединений является блокировка амидных и аминных групп, которые в наибольшей степени подвержены атаке атомов кислорода при повышенных температурах, что вызывает процессы термоокислительной деструкции. Дисперсные частицы олигоимидных и бис-малеимидных соединений, введенные в матрицу алифатического полиамида, выполняют функцию антиоксиданта нецепного механизма действия благодаря перераспределению электронной плотности между атомами амидной группы и уменьшению вероятности разрушения α -СН₂-связи макромолекулы, в наибольшей мере подверженной разрушению под действием кислорода воздуха.

Таким образом, синтезированные олигомерные имидосоединения обеспечивают достижение комплексного модифицирующего эффекта, проявляющегося в:

- повышении параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик;
- увеличении стойкости к термоокислительному старению;
- повышении гидрофобности.

Оценку совокупности параметров служебных характеристик заявленных составов композиционных материалов осуществляли при нанесении покрытий на шлицевые соединения карданных валов грузовых автомобилей, выпускаемых на ОАО «Белкард», для потребностей промышленных предприятий Беларуси, Российской Федерации и Украины. Покрытия толщиной 150-200 мкм наносили на подготовленную поверхность деталей шлицевого соединения (втулки и шлицевого конца) методом псевдооживленного слоя из порошкообразной композиции, полученной механическим смешиванием дисперсных частиц полиамида 6 и имидосоединения. Полученные покрытия калибровали с применением протяжки для получения заданных размеров и обеспечения требуемых параметров шлицевого сопряжения.

По результатам стендовых испытаний установлено, что разработанные составы композиционных материалов для триботехнических покрытий по параметрам адгезионной прочности не уступают импортному аналогу (покрытиям из ПА 11 «Rilsan»), а по износостойкости значительно его превосходят. Разработанные составы рекомендованы к промышленному применению при производстве карданных валов грузовых автомобилей на ОАО «Белкард», что обеспечит по-

вышение их эксплуатационного ресурса и снижение себестоимости вследствие импортозамещения.

Литература

1. Довгяло, В.А. Композиционные материалы на основе дисперсных полимеров. / В.А. Довгяло, О.Р. Юркевич – Минск: Наука и техника, 1992. – 256 с.
2. Воложин, А.И. Свойства полимерных материалов на основе модифицированных полиамидов / А.И. Воложин, А.П. Солнцев, Л.Л. Миронович, Ю.Р. Юркевич // Журнал прикладной химии, № 7, 1987. – С. 1607–1610.
3. Карданные передачи: конструкции, материалы, применение. / Г.А. Костюкович, В.И. Кравченко, В.А. Струк; под ред. В.А. Струка. – Минск: Тэхналогія, 2006. – 409 с.
4. Биран, В.В. О модифицирующем действии N,N'-бис-имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот на алифатические полиамиды. / В.В. Биран, В.А. Струк, В.Г. Савкин, А.И. Воложин. // Доклады Академии наук БССР, 1983. Т. XXVII. № 8. – С. 717–719.

УДК 541.183

Чикунская В. М., Огородников В.А., Щербина Л.А. (БГУТ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ Zn^{2+} ИЗ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Полиакрилонитрил – перспективный волокнообразующий полимер [1]. Материалы на основе сополимеров акрилонитрила (АН) и 2-акриламид-2-метилпропансульфо кислоты (АМПС) обладают ионообменными свойствами. На кафедре химической технологии высокомолекулярных соединений Белорусского государственного университета пищевых и химических технологий проводятся исследования, направленные на создание ионообменных материалов на основе волокнообразующих сополимеров акрилонитрила (АН) и изучение их свойств. Целью настоящей работы являлось исследование свойств полимерных сорбентов на основе сополимеров поли[АН-со-АМПС].

Сополимеры поли[АН-со-АМПС] синтезировали методом гомофазного свободнорадикального синтеза в водном растворе роданида натрия в реакторе идеального смешения непрерывного типа. В качестве инициатора полимеризации использовали динитрилазобисизо-

масляной кислоты. Полученный прядильный раствор подвергали де-мономеризации, обезвоздушивали и использовали для формования волокна «мокрым» методом. Гранулированные материалы получали из того же прядильного раствора.

В процессах водоподготовки и очистки промышленных стоков могут применяться как гранульные, так и волокнистые синтетические иониты [2, 3].

Исследование сорбционно-активных свойств материалов проводилось в динамическом режиме. Через колонку с ионообменным материалом, находящимся в гель-состоянии в H^+ -форме, пропускали раствор сульфата цинка с постоянной скоростью (5,0 см³/мин), которая задавалась с помощью перистальтического насоса и контролировалась по расходомеру. Количество сорбированного цинка устанавливали методом графического интегрирования выходных кривых сорбции, анализируя концентрацию ионов цинка в растворе на входе в ионообменную колонку (C_0) и выходе из неё (C).

Результаты изучения сорбции ионов цинка из растворов различных концентраций показывают, что при высоком (0,1 моль-экв/дм³) содержании ионов цинка в растворе ионит достаточно быстро насыщается цинком (уже при $C/C_0 = 0,05$ количество сорбированного цинка составляет 67% от СОЕ по сульфогруппам); максимальное количество сорбированного цинка (с учётом сверхэквивалентной сорбции в 2,64 раза превышает СОЕ по сульфогруппам (рисунок 1). Уменьшение концентрации ионов цинка в рабочем растворе до 0,01 моль-экв/дм³ приводит к снижению количества сорбированного цинка (рисунок 2), но вместе с тем увеличивается время защитного действия.

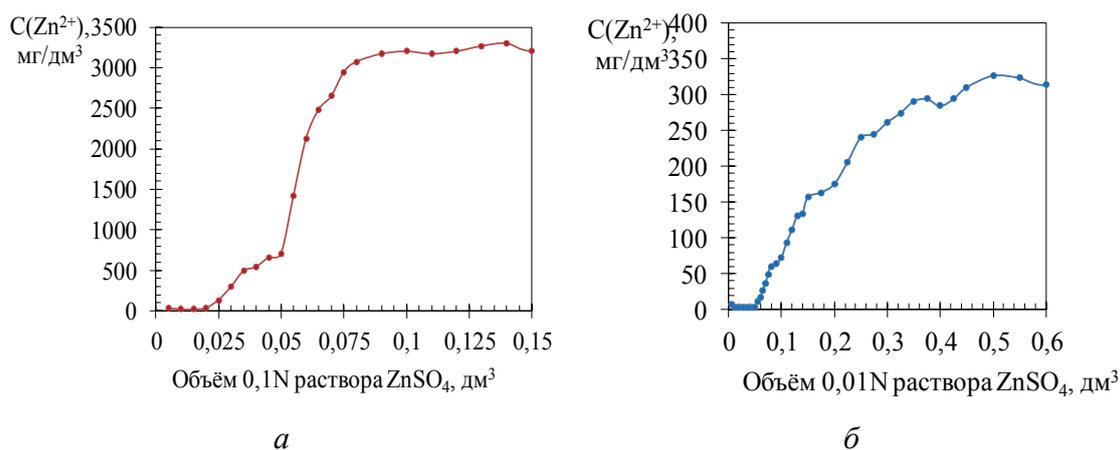


Рисунок 1 – Выходные кривые сорбции ионов Zn^{2+} волокнистым ионитом на основе поли[АН(70)-со-АМПС(30)]:
***a* – из 0,1 N раствора сульфата цинка;**
***б* – из 0,01 N раствора сульфата цинка**

Таблица 1 – Динамические характеристики сорбции ионов Zn^{2+} волокнистыми ионитами на основе поли[АН(70)-со-АМПС(30)] из 0,1 N и 0,01 N растворов сульфата цинка

N ($ZnSO_4$), моль- экв/дм ³	Динамическая ёмкость по цинку, мэкв/г			Отношение количества сорбированного цинка к СОЕ		
	$C/C_0=0,05$	$C/C_0=0,5$	$C/C_0=0,95$	$C/C_0=0,05$	$C/C_0=0,5$	$C/C_0=0,95$
0,10	0,97	1,90	3,83	0,67	1,31	2,64
0,01	0,42	0,86	1,44	0,35	0,72	1,20

Следует заметить, что применение ионного обмена становится малоэффективным, если концентрация ионов металла превышает несколько г/дм³ [4], поэтому концентрацию ионов цинка, равную 0,1 моль-экв/дм³ (3,3 г/дм³) следует рассматривать как верхний предел интервала концентраций, которые могут быть рекомендованы к практическому применению в технологии ионообменного извлечения ионов металлов из водных сред.

Исследование сорбции ионов цинка из 0,01 N раствора сульфата цинка ионитами на основе поли[АН(75)-со-АМПС(25)] показали, что сорбционная активность этого материала сопоставима с материалом на основе поли[АН(70)-со-АМПС(30)]. Выходная кривая сорбции ионов цинка из 0,01 N раствора $ZnSO_4$ волокнистым ионитом на основе поли[АН(75)-со-АМПС(25)] показана на рисунке 2, динамические характеристики сорбции представлены в таблице 2. Уменьшение же концентрации ионов цинка в растворе до 0,001 моль-экв/дм³ сильно ухудшает динамические характеристики сорбции: на момент проскока материал практически не содержит сорбированного цинка, несмотря на то, что ионит, в принципе, способен сорбировать цинк и из таких растворов: по окончании процесса количество сорбированного цинка (с учётом сверхэквивалентной сорбции) может в 2 раза превышать величину СОЕ по сульфогруппам (таблица 2).

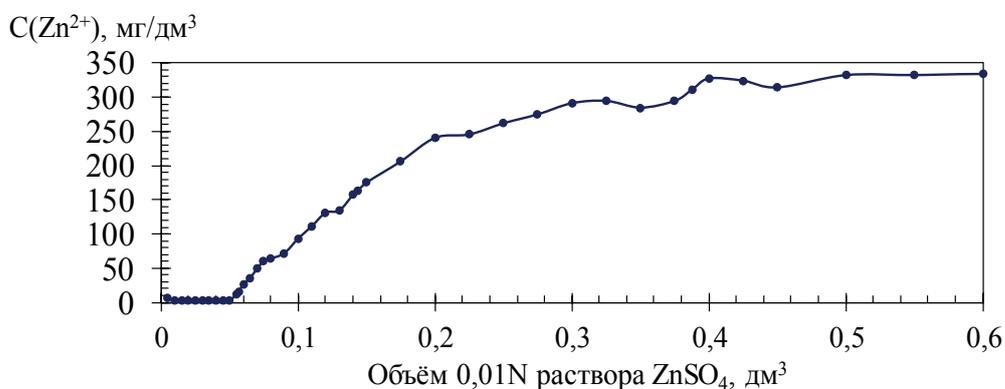


Рисунок 2 – Выходная кривая сорбции ионов цинка из 0,01 N раствора $ZnSO_4$ волокнистым ионитом на основе поли[АН(75)-со-АМПС(25)]

Таблица 2 – Динамические характеристики сорбции ионов цинка волокнистым ионитом на основе поли[АН(75)-со-АМПС(25)] из 0,01 N 0,001 N растворов ZnSO₄.

N (ZnSO ₄), моль- экв/дм ³	Динамическая ёмкость по цинку, мэкв/г			Отношение количества сорбированного цинка к СОЕ		
	C/C ₀ =0,05	C/C ₀ =0,5	C/C ₀ =0,95	C/C ₀ =0,05	C/C ₀ =0,5	C/C ₀ =0,95
0,01	0,37	0,91	1,32	0,31	0,76	1,10
0,001	0	0,71	2,44	0	0,59	2,03

Выходная кривая сорбции ионов цинка из 0,001 N раствора ZnSO₄ представлена на рисунке 3. Вид выходной кривой свидетельствует о наличии в массе ионообменного материала, находящегося в колонке, неоднородных участков с различной проницаемостью для раствора. Возникновение этих неоднородных участков может быть связано с более сильным набуханием волокна в 0,001 N растворе по сравнению с растворами более высоких концентраций.

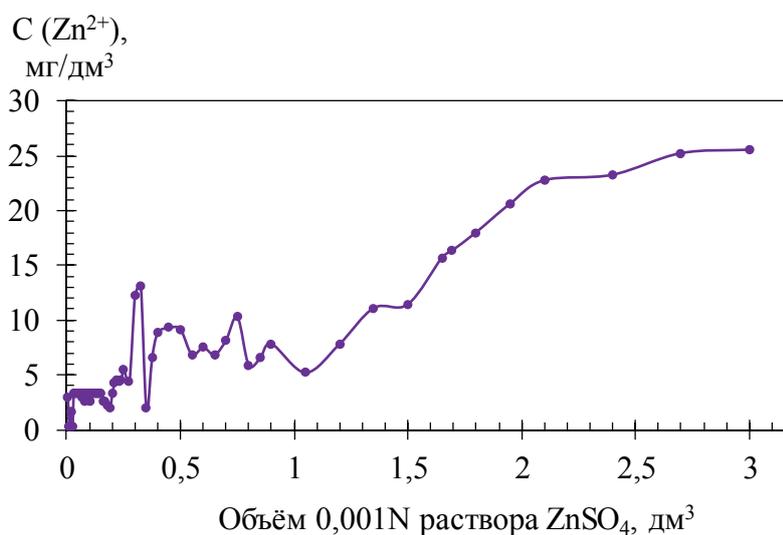


Рисунок 3 – Выходная кривая сорбции ионов цинка из 0,001 N раствора ZnSO₄ волокнистым ионитом на основе поли[АН(75)-со-АМПС(25)]

Литература

1. 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.
2. 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.

3. 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. Pawłowski [et al.] P. 107–119.

4. Аширов, А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов / А. Аширов. – Л. : Химия, 1983. – 295 с. (с. 3–8)

УДК 678.04

Антонов А.С., Авдейчик С.В., Струк В.А., Лесун А.Н.
(ГрГУ им. Янки Купалы)

ДИФфуЗИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

В технологиях получения и переработки композиционных материалов на основе полимерных, олигомерных и смесевых матриц особую перспективу имеют диффузионные, основанные на введении в состав композитов или изделий функциональных компонентов из растворов путем экспозиции при заданных температурно-временных режимах. Фундаментальные исследования в этой области проведены проф. Мачюлисом А. Н. и сотр., которые разработали научное обоснование механизмов структурообразования полимерных матриц при диффузионном модифицировании поверхностных слоев заготовок или изделий соединениями заданного состава или функционального действия [1]. Развитие этого подхода профессором Песецким С. С. и сотр. позволило предложить эффективные составы модифицирующих сред для повышения параметров деформационно-прочностных, триботехнических характеристик и стойкости к воздействию термоокислительных сред изделий на основе полиамидов и композитов на их основе. Преимущественное внимание уделено процессам структурообразования поверхностных слоев при введении функциональных компонентов, являющихся антиоксидантами матричного полимера, изменяющих кинетику термоокислительных и деструкционных процессов [1, 2].

В функциональных изделиях из промышленных полимерных и композиционных материалов различного состава и технологии получения существуют предпосылки разрушения под действием эксплуатационных факторов, обусловленные полидисперсностью, наличием остаточных радикальных и низкомолекулярных продуктов синтеза, в

том числе целевых модификаторов – катализаторов, инициаторов, образованием граничных областей между структурными единицами (сферолитами, пачками) с проходными макромолекулами, формированием гетерофазной структуры с дефектными граничными слоями между агрегатами из компонентов с низкой термодинамической совместимостью, образованием градиента структурообразования вследствие влияния технологических факторов изготовления с применением методов литья под давлением, экструзии, прессования. Вследствие сочетания структурообразующих факторов различного типа и предыстории в изделиях различного конструкционного исполнения формируется совокупность областей несовершенного строения, которые являются участками предпочтительного протекания неблагоприятных физико-химических, трибохимических, теплофизических и др. процессов, приводящих к реализации различных механизмов разрушения под действием эксплуатационных факторов [2].

Для обеспечения устойчивости функциональных изделий к воздействию сочетания неблагоприятных процессов с целью реализации расчетного эксплуатационного ресурса используют различные методологические подходы, обеспечивающие преимущественное формирование структуры с оптимальной степенью совершенства на различных организационных уровнях [3, 4]. В этом аспекте диффузионные технологии структурного модифицирования имеют особую перспективу вследствие потенциальной возможности формирования структуры с низким уровнем дефектности путем заполнения несовершенных областей функциональными компонентами заданного состава, строения и механизма действия. Технологии этого класса обеспечивают условия образования градиентных структур в изделиях или полуфабрикатах из полимерных или композиционных материалов с преимущественным упорядочением поверхностных слоев и граничных областей, подвергающихся наиболее интенсивному воздействию эксплуатационных факторов. Особые преимущества диффузионных технологий модифицирования реализуются при изготовлении изделий из смешанных композитов на основе компонентов с различной термодинамической совместимостью, марочный ассортимент которых непрерывно совершенствуется.

В исследованиях [1] преимущественное внимание уделено механизмам противодействия процессам разрушения под действием термоокислительных факторов, что и обусловило позиционирование разработанных подходов как «диффузионной стабилизации». При этом считали, что модификаторы, введенные в состав поверхностных слоев изделий или полуфабрикатов, оказывают влияние на основные факто-

ры, определяющие устойчивость системы к воздействию эксплуатационных факторов – кинетику диффузии кислорода к активным центрам макромолекул, находящихся в структурных агрегатах различного вида (сферолитах, пачечных структурах, бесструктурных статистических образованиях), определяющую термоокислительные и деструкционные процессы, и кинетику взаимодействия кислорода с частицами антиоксиданта, уменьшающего вероятность его негативного влияния на процессы деградации макромолекул полимерной матрицы [1].

Разработанные технологические приемы реализации данного методологического подхода обеспечивали эффективную стабилизацию параметров эксплуатационных характеристик изделий в течение определенного времени воздействия эксплуатационных факторов, зависящего от состава выбранного модификатора, его концентрации, при выраженном их снижении после его расходования в результате взаимодействия с основным окислительным элементом – кислородом. Нашими исследованиями [3–4] установлено, что эффективность действия дисперсных модификаторов с выраженными признаками антиоксидантов, существенно увеличивается вследствие проявления частицами определенного размерного диапазона феномена наносостояния, который характеризуется наличием энергетического поля с длительным временем релаксации. Наноразмерные модификаторы в составе композитов на основе полимерных и смесевых матриц выполняют функцию компонента, оптимизирующего структуру на различных уровнях организации вследствие образования пространственной лабильной сетки физических связей адсорбционного типа, которые снижают энергетическую активность макромолекул в процессах взаимодействия с кислородом, увеличивая устойчивость к термоокислительной деструкции и обеспечивают формирование областей с повышенным упорядочением в неструктурированных (аморфных и межфазных областях), снижая скорость диффузии кислорода в объеме изделия. При этом наноразмерные частицы определенного класса способны сохранять первоначальный состав и строение в течение всего срока эксплуатации изделия, стабилизируя значения параметров эксплуатационных характеристик.

Модельные исследования по оценке эффективности практического применения разработанного методологического подхода использования феномена наносостояния в материаловедении и технологии полимерных нанокомпозитов, выполненные с использованием полиамидных матриц и наноразмерных частиц металлов (Cu, Zn, Ni), введенных с применением диффузионных технологий, показали возможность реализации синергического эффекта повышения параметров ха-

ра характеристик при длительном воздействии термоокислительных сред при температуре 423 К (рисунок 1), существенно превосходящего эффект, реализуемый при диффузионной стабилизации по традиционной технологии [1].

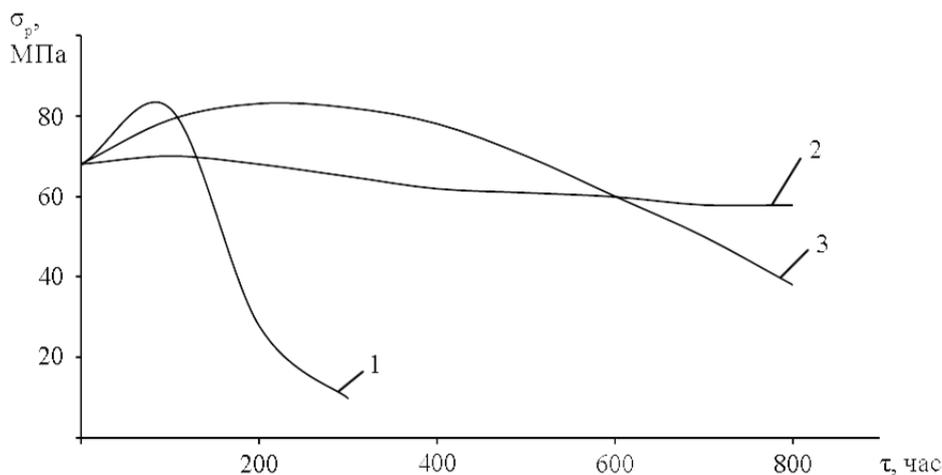


Рисунок 1 – Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) от времени термоокисления при 423 ± 5 К (τ) для композитов на основе полиамида ПА6 (1, 3) и ПА6.6 (2), модифицированных 0,05 мас.% Cu (2, 3) и 0,1 мас.% гидрохинона (1). Кривая 1 построена по данным работы [1]

Разработаны составы и технологии реализации диффузионных технологий получения нанокompозитов и изделий из них с учетом особенностей эксплуатации.

Работа выполнена в рамках задания 8.4.1.4 «Механизмы направленного структурообразования функциональных термопластичных композитов при энергетических и механических воздействиях» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021–2025 годы.

Литература

1. Мачюлис, А. Н. Диффузионная стабилизация полимеров / А. Н. Мачюлис, Э. Э. Торнау : Вильнюс : Минтис, 1974. – 256 с.
2. Гольдаде, В. А. Ингибиторы изнашивания металло-полимерных систем / В. А. Гольдаде, В. А. Струк, С. С. Песецкий. – М. : Химия, 1993. – 240 с.
3. Введение в физику нанокompозиционных машиностроительных материалов / С. В. Авдечик [и др.]; под науч. ред. В. А. Лиопо, В. А. Струка. – Гродно : ГГАУ, 2009. – 439 с.
4. Avdeychik, S. The methodology of functional modifiers choice for nanocomposites based on industrial thermoplastics / S. Avdeychik // Machines. Technologies. Materials. – 2021. – Vol. 8. – PP. 311–315.

Щербина Л.А., Курневич Ю.М.,
Шабловская В.В., Руденок Я.Ю. (БГУТ)

СИНТЕЗ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ТЕРСОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ

Волокнообразующие сополимеры акрилонитрила незаменимы в производстве ряда ассортиментов текстильных материалов бытового и технического назначения. Расширение перечня таких материалов возможно путем химической и физической модификации на стадии синтеза волокнообразующих сополимеров акрилонитрила [1, 2]. В качестве волокнообразующих сополимеров наиболее широко используются терсополимеры на основе акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и кислотных сомономеров (например, итаконовая кислота (ИтК), 2-акриамид-2-метилпропансульфокислота).

Многие производители синтез таких сополимеров ведут гомофазным методом в среде гидротропного или апротонного растворителя, в результате чего получается прядильный раствор. В соответствии с существующей технологической практикой, для придания формуемым волокнистым материалам определенных потребительских характеристик в готовый прядильный раствор вводят дисперсию углеродных материалов (например, технический углерод (ТУ), сажу), матирующие компоненты (например, двуокись титана) и другие модификаторы. Этот метод физико-химической модификации достаточно хорошо отработан, но имеет недостаток, связанный со сложностью диспергирования наноразмерных компонентов, склонных в самоагрегации, в высоковязких средах.

В случае гомофазного синтеза введение мелкодисперсных модификаторов возможно осуществить на стадии приготовления реакционной смеси для синтеза волокнообразующего сополимера. Так как данный технологический прием ранее не рассматривался, то для анализа возможности его реализации в первую очередь необходимо получить информацию о влиянии наноразмерных модификаторов на протекание синтеза сополимеров АН.

Для этого было проведено исследование влияния добавок наноразмерных частиц аморфного SiO₂ (АДК) и углеродных наноматериалов (УНМ) в количестве 0,25 и 0,50 % (от массы реакционной среды) на динамику гомофазного свободнорадикального синтеза сополимера АН (92,5 % (масс.)), МА(6,0 % (масс.)) и ИтК (1,5 % (масс.)) в 51,5 %

водном растворе роданида натрия (ВРРН). В качестве инициатора процесса сополимеризации мономеров был использован динитрил азобисизомаляной кислоты. В качестве регуляторов молекулярной массы применялись диоксид тиомочевины и изопропиловый спирт. Реакционная среда имела рН=5. Процесс получения данного волокнообразующего терсополимера осуществлялся на лабораторной стендовой установке, моделирующей работу промышленного реактора идеального смешения периодического типа [3]. В ходе синтеза проводился отбор проб, на основании анализа которых оценивалась зависимость степени превращения мономеров от времени пребывания реакционной смеси в реакторе.

На основе результатов математической обработки методом наименьших квадратов отклонений было установлено, что с наименьшими значениями среднеквадратичного отклонения экспериментальные данные по динамике синтеза аппроксимируются эмпирической математической зависимостью:

$$x = b_0 + b_1 \cdot \tau^\alpha, \quad (1)$$

где τ – продолжительность процесса, мин., x – общая степень превращения сомономеров в сополимер, b_0 , b_1 и α – коэффициенты эмпирической зависимости (модели).

Полученные в эксперименте данные и результаты моделирования динамики синтеза проиллюстрированы на рисунке 1.

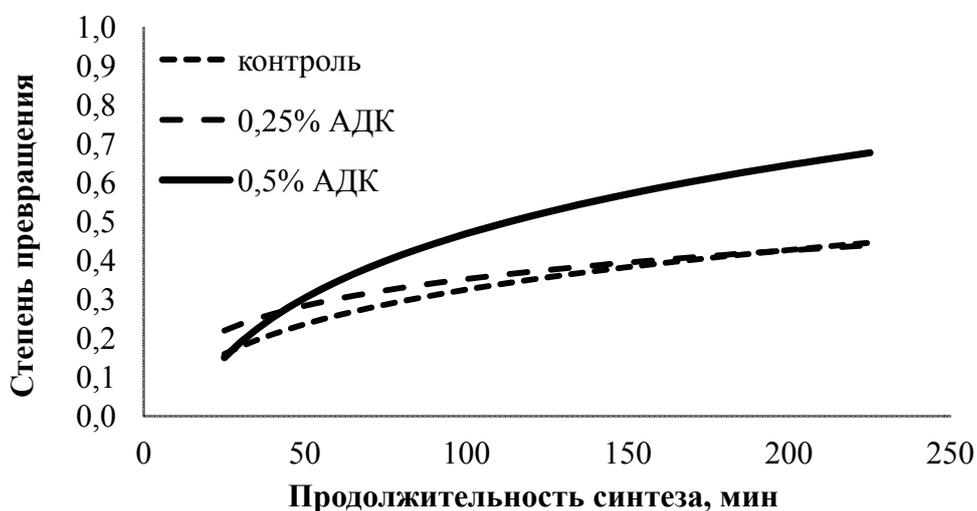


Рисунок 1 – Динамика синтеза поли[АН(92,5)–со–МА(6,0)–со–ИтК(1,5)] при 80 °С в ВРРН в присутствии АДК

На основе математических моделей (1), путем ближней экстраполяции на нулевую степень превращения проводили оценку условных

индукционных периодов, а также определяли эффективные интегральные значения макрокинетических параметров процесса синтеза поли[АН(92,5)–со–МА(6,0)–со–ИтК(1,5)] в ВРРН: интегральную скорость брутто процесса сополимеризации, кажущуюся константу скорости реакции, кажущийся порядок реакции. Макрокинетические параметры брутто кинетики синтеза определялись одним из вариантов дифференциального метода Вант-Гоффа по методике, детально изложенной в работе [4].

Исходя из полученной экспериментальной информации, можно отметить, что введение свыше 0,25 % (масс.) АДК в реакционную среду при свободно-радикальном синтезе терсополимеров на основе акрилонитрила, метилакрилата и итаконовой кислоты в ВРРН приводит к интенсификации данного процесса. Полагаем, что данный факт можно объяснить диффузионным ограничением подвижности свободных радикалов, что снижает вероятность реакций бирадикального обрыва кинетической цепи, увеличивает продолжительность «жизни» радикалов. Ведется экспериментальная проверка выдвинутой гипотезы.

В результате изучения синтеза поли[АН(92,5)–со–МА(6,0)–со–ИтК(1,5)] в присутствии УНМ было отмечено, что увеличение содержания УНМ в реакционной смеси с 0,25 до 0,50 (% (масс.)) приводит к увеличению длительности индукционного периода процесса синтеза (рисунок 2). Однако при содержании в реакционной среде 0,50 (% (масс.)) УНМ экспериментально наблюдаемая интегральная скорость синтеза выше. Существенного влияния УНМ на молекулярно-массовые параметры синтезированных образцов волокнообразующих полимеров не выявлено.

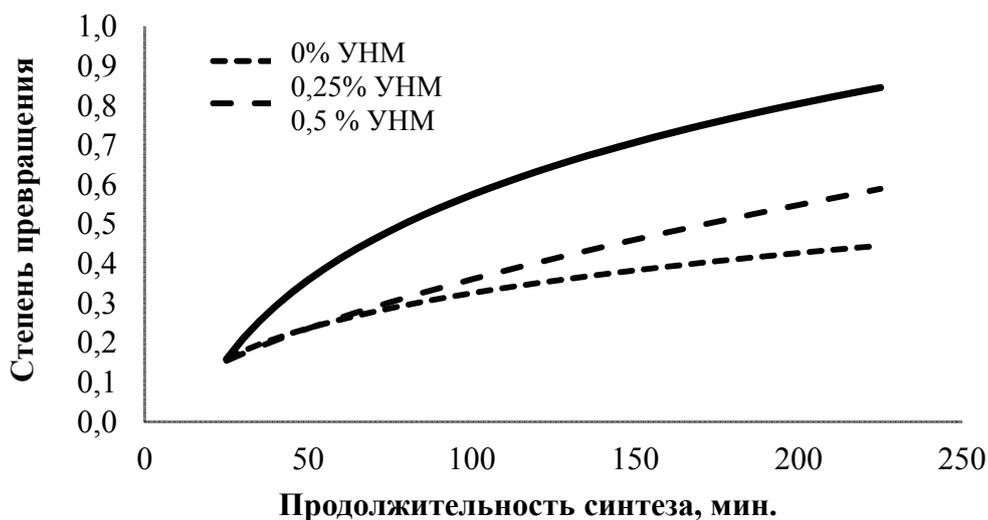


Рисунок 2 – Динамика синтеза поли[АН(92,5)–со–МА(6,0)–со–ИтК(1,5)] при 80 °С в ВРРН в присутствии УНМ

Таким образом, в работе установлена зависимость кинетических параметров синтеза сополимера акрилонитрила, метилакрилата и итаконовой кислоты в водном растворе роданида натрия от количества наночастиц различной природы, вводимых в реакционную смесь. Показана возможность равномерного распределения наноматериалов в структуре волокнообразующего тройного сополимера путем их введения на стадии синтеза волокнообразующих полимеров акрилонитрила.

Литература

1. Кинетические и термодинамические аспекты физико-химической модификации натуральных и химических волокон / Б.Э. Геллер [и др.] // В сб. науч. трудов к 30-летию Могилевского государственного университета продовольствия, Минск, Изд.центр БГУ, 2003. – С.67–72.

2. Геллер Б.Э. Кинетические и термодинамические аспекты модификации композиционного состава волокнообразующих сополимеров на основе акрилонитрила / Б.Э. Геллер, Л.А. Щербина // Химические волокна. – 2002. – № 4. – С.18–24.

3. Геллер Б.Э. Анализ и моделирование технологического процесса синтеза волокнообразующего сополимера на производстве "Нитрон I" РУП «Новополоцкое ПО "Полимир» / Б.Э. Геллер, К.И. Каминский, Л.А. Щербина // В сб. материалов II Белорусской науч.-практ. конф., «Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси»: Могилев, 15-16 декабря 2001 г. МГТИ, Могилев, 2002. – С.136–146.

4. Влияние двуокиси тиомочевины на динамику непрерывного гомофазного синтеза волокнообразующих сополимеров акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфонокислоты // Л.А. Щербина [и др.] // Химические волокна. – 1994. – № 6. – С. 31–35.

УДК 678.029.46

Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р.
(БГТУ)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ресурсосбережение – это комплекс научно-технических, информационных, нормативных, экономических и образовательных мер,

направленных на оптимизацию технологического процесса вторичной переработки. Несбалансированность производственного потребления ресурсов определяет высокую степень загрязнения окружающей среды за счет отходов – опасных твердых, газовых и жидких. Например, в Беларуси всего ежегодно образуется около 30 млн. тонн отходов. Средний уровень переработки отходов составляет около 26%, в том числе промышленные отходы перерабатываются на 35%, твердые бытовые – на 4–5%. Поэтому проблемы оптимизации ресурсопотребления, создание ресурсосберегающих технологий, а также модернизация существующих технологий являются определяющими в обеспечении устойчивого развития страны. Производственные отходы резиновой промышленности: выпрессовки, обрезки, бракованные изделия и т. д., не подлежащие регенерации, как правило, сжигаются или вывозятся на свалку. Все это приводит к загрязнению окружающей среды. Однако эти отходы представляют значительную материальную ценность и могут быть использованы при изготовлении новых изделий на существующем оборудовании резиновых производств. В связи с этим представляло интерес исследовать возможность изготовления полимерной композиции на основе отходов резиновой промышленности.

Целью данного исследования являлось изучение влияния модифицированной резиновой крошки на свойства эластомерных композиций.

Исследование проводили с использованием резиновой крошки на основе бутадиен нитрильных каучуков. В качестве модифицирующих добавок в работе использовались модификаторы различной природы: низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ); Dispergator Fl; INT 159; Medioplast WN. НМПЭ является побочным продуктом производства полиэтилена. Известно [1], что НМПЭ улучшает реологические характеристики резиновой смеси и способствует улучшению ее текучести.

Dispergator Fl – гранулированная технологическая добавка на основе комбинации металлического мыла, спиртов и жирных кислот. Известно [1], что при добавлении Dispergator FL существенно улучшается текучесть резиновой смеси при переработке ее в изделия методами экструдирования, каландрования, трансферного прессования или литья под давлением. Также Dispergator FL играет роль внутренней и внешней смазки, положительно влияя на извлекаемость формовых деталей из формы.

INT 159 представляет собой гранулы кремового цвета, полученные на основе низкомолекулярного полимера, пропитанного первичными алифатическими аминами. Данная добавка способствует улучшению диспергирования наполнителей и улучшению текучести смесей [1].

Mediaplast WH неокрашивающая, высокоароматическая синтетическая смола средней вязкости. Применяется как диспергирующее вспомогательное вещество, усилитель литевой способности смеси и гомогенизатор для резиновых смесей [1].

Физико-химические характеристики модификаторов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства модификаторов

Наименование показателя	НМПЭ	Dispergator F1	INT 159	Mediaplast WH
Внешний вид	Мазе- или воскоподобная масса с возможным наличием жидкой фракции от светло-серого до коричневого цвета	Белый гранулянт (диаметр 6–8 мм)	Гранулы белого цвета	Желтая, вязкая, текучая при комнатной температуре жидкость
Плотность, кг/м ³ , не более	–	1130	850	973
Вязкость при 50 °С, МПа	–	–	–	1300±400
Температура плавления, °С	55–100	–	175–195	–
Температура каплепадения, °С	55–100	–	–	–
Массовая доля летучих веществ, %, не более	1,0	–	–	–

Рекомендуемые дозировки модификаторов согласно литературных источников составляют от 1,00 до 5,00 % мас. [1]. Применение модификаторов при их содержании в эластомерной композиции менее 1,00 % мас. не окажет существенного влияния на изменение свойств композиции, а свыше 5,00 % мас. действие модификатора экономически не выгодно.

Опытные образцы эластомерных композиций изготавливали на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160 при постоянном охлаждении валков; вулканизацию проводили в гидравлическом прессе при температуре 143±3°С. Вулканизационные характеристики резиновых сме-

сей изучали методом вибрационной реометрии на вибрационных реометрах «Монсанто MDR-2000».

Как показали проведенные исследования применение модифицированной Dispergator FL, Mediaplast WH крошки обеспечивает незначительное снижение вязкости резиновых смесей, (не более 3 единиц) по сравнению с композициями, содержащими немодифицированную крошку, что не оказывает существенного влияния на улучшение переработки эластомерной композиции. Применение модификаторов НМПЭ, INT 159 уменьшает показатель вязкости на 9–10 единиц, что положительно влияет на технологическое поведение резиновых смесей.

По результатам проведенных исследований НМПЭ по комплексу свойств незначительно уступает модификатору INT 159. Однако поскольку модификатор НМПЭ производится в Беларуси, можно сделать вывод, что его использование позволяет получить наилучшее сочетание физико-механических и экономических показателей.

Время подвулканизации резиновых смесей и скорость вулканизации при использовании НМПЭ изменяются незначительно в дозировках от 1,00 до 2,00 % мас. относительно немодифицированного образца, а при введении модификатора в количестве 3,00–5,00 % мас. снижается скорость вулканизации.

Нами исследовались модификаторы, представляющие собой две группы. К одной группе относятся модификаторы, полученные на основе низкомолекулярных полимеров (НМПЭ и INT 159), ко второй группе относятся модификаторы, представляющие собой сложные композиции на основе соединений различных классов (Dispergator FL и Mediaplast WH). В результате исследования было установлено, что наилучший комплекс свойств достигается при использовании в рецептурах резиновых смесей модификаторов INT 159 и НМПЭ. Вероятно, низкомолекулярные полимеры лучше распределяются и совмещаются с резиновой крошкой.

Таким образом, по результатам проведенных исследований для опытного использования предлагаем использовать модифицированную 2 % мас. НМПЭ резиновую крошку, что соответствует наилучшему комплексу эксплуатационных свойств.

Литература

1. Технология резины: Рецептуростроения и испытания / под ред. Дж.С. Дика; с англ. под ред. В.А. Шершнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.

Лапекин Н.И., Брестер А.Е., Шестаков А.А.,
Лазаренко Н.С., Баннов А.Г.
(НГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК К ДИОКСИДУ АЗОТА

Разработка эффективных методов быстрого и селективного детектирования опасных и токсичных газов в промышленности и быту представляет интерес с точки зрения охраны окружающей среды, промышленной безопасности и охраны труда. Это обусловлено тем, что воздействия таких газов даже при низких концентрациях могут вызвать нарушения зрения, респираторные заболевания и даже смерть. Одним из таких газов является диоксид азота (NO_2). Этот газ опасен тем, что провоцирует развитие бронхита и воспаления легких, что в свою очередь приводит к онкологическим заболеваниям.

Как правило, традиционные газовые сенсоры реализуются в виде полупроводниковых датчиков на основе оксидов металлов, которые работают при высоких температурах ($200\text{-}350^\circ\text{C}$), и это требует больших затрат энергии [1]. Альтернативным способом детектирования опасных газов в воздухе является газовая хроматография–масс-спектрометрия благодаря надежности и точности. Однако данный метод имеет ряд недостатков, таких как высокая стоимость и громоздкость оборудования. Также данный метод препятствует мониторингу и анализу содержания газов в воздухе в режиме реального времени. Поэтому создание сенсоров, работающих при комнатной температуре, является актуальной задачей для разработки мобильных устройств анализа газов, присутствующих в воздухе. Вышеперечисленные проблемы можно решить с помощью разработки новых активных материалов.

Наноструктурные материалы имеют колоссальное значение с научной и практической точек зрения, ввиду уникальных физико-химических свойств, которые проявляются в процессе изменения размера частиц. Размерный эффект проявляется в изменении магнитных, электро- и теплопроводящих свойствах, а также в изменении значений температуры плавления, диэлектрической постоянной и т.д. [2]

К числу перспективных наноматериалов можно отнести многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), которые нашли свое широкое применение в катализе, а также в качестве активного материала биосенсоров и хеморезистивных газовых сенсоров [3].

Использование МУНТ в качестве активного материала хеморезистивных газовых сенсоров более предпочтительно благодаря низкой стоимости, высокой чувствительности, возможности встраивания в портативные устройства. Отличительной особенностью МУНТ также является возможность присоединения функциональных групп путем химической обработки исходных образцов. В процессе обработки на поверхности материала образуются функциональные группы, которые положительно сказываются на адсорбционных, электрофизических, сенсорных свойствах материалов [4].

МУНТ в сенсорах могут быть реализованы как в виде пленок, так и в виде компактов. Метод реализации в значительной степени сказывается на свойствах сенсоров. Приготовление пленок является более трудоемким методом. Это связано с необходимостью диспергирования раствора материала ультразвуком, а также последующей фильтрацией и сушкой. Следует также отметить, что измерение электрофизических свойств в этом случае затруднено, так как невозможно получить данные о геометрических параметрах пленок. Другой проблемой является воспроизводимость получения пленок, когда по одной и той же лабораторной методике из одного и того же материала (например, spin coating, drop casting) получают пленки, обладающие различными свойствами. Поэтому использование компактированных образцов более предпочтительно для оценки сенсорных свойств углеродных нанотрубок. Данная работа посвящена исследованию газочувствительных свойств МУНТ в качестве активного материала хеморезистивных газовых сенсоров диоксида азота. Для приготовления активного слоя сенсора диоксида азота использовались коммерческие МУНТ диаметром 10-20 нм и 40-60 нм, полученные методом CVD. СЭМ-микротографии приведены на рисунке 1.

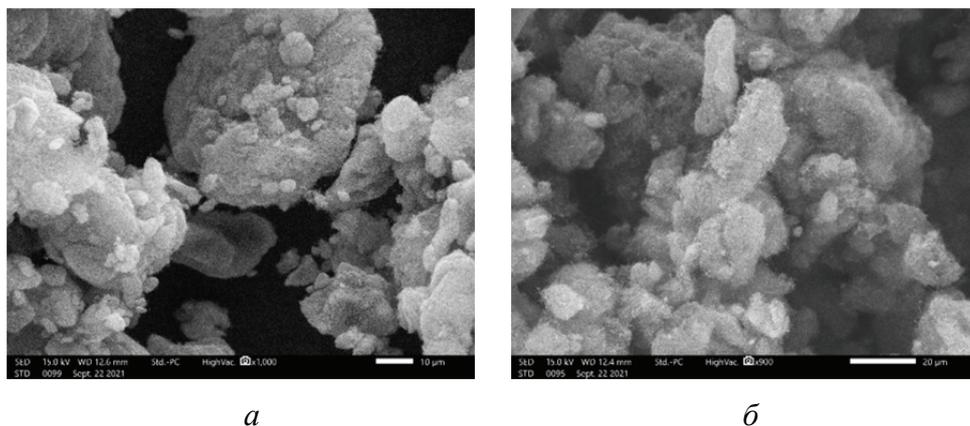


Рисунок 1 – СЭМ-микротографии образцов МУНТ-1020 (а), МУНТ-4060 (б)

Активный материал газового сенсора был получен путем прессования МУНТ. Компакты диаметром $10 \pm 0,2$ мм были спрессованы при давлении 11 МПа и времени 30 мин. Значения параметров компактирования и плотности таблеток приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры компактирования и полученных компактов

Образец	Давление прессования, МПа	Время прессования, мин	Плотность компактов, кг/м ³
МУНТ-1020	11	30	571
МУНТ-4060	11	30	492

Отклик газовых сенсоров был исследован с помощью изготовленной на заказ газовой установки. В качестве газа-носителя использовался синтетический воздух (79% N₂, 21% O₂). Вторая линия использовалась для аналита: смесь 5000 ppm NO₂ в воздухе. Основным параметром датчиков был отклик датчика (%):

$$S = \frac{R - R_0}{R_0} \cdot 100 \%$$

где R – сопротивление сенсора при воздействии анализируемого газа, Ом; R₀ – сопротивление сенсора при воздействии синтетического воздуха, Ом. Исследования реакции сенсоров на воздействие NO₂ проводились при комнатной температуре (25 ± 2 °С) в диапазоне концентраций 100–500 ppm.

Из рисунка 2 видно, что образцы МУНТ-1020 и МУНТ-4060 имеют отклик на диоксид азота.

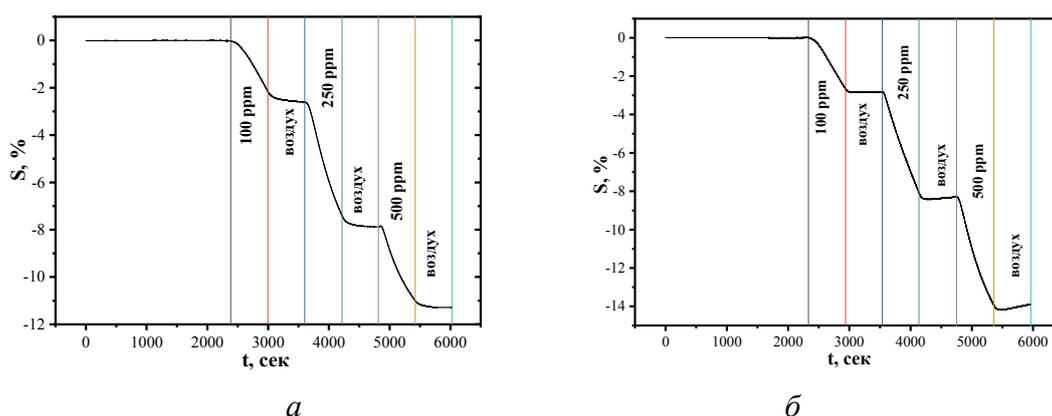


Рисунок 2 – Отклик хеморезистивного газового сенсора на основе МУНТ-1020 (а), МУНТ-4060 (б) на диоксид азота при комнатной температуре для диапазона концентраций от 100 ppm до 500 ppm

Значение отклика датчиков МУНТ-1020 и МУНТ-4060 на диоксид азота варьировалось в диапазоне 2,2-11 % и 2,75-14 % соответственно в диапазоне концентраций от 100-500 ppm. Предположительно, больший отклик МУНТ-4060 по сравнению с МУНТ-1020 объясняется меньшей плотностью компакта, а также его сравнительно большей пористостью.

Все сенсоры демонстрировали слабую скорость восстановления на всем диапазоне изменения концентраций, за исключением МУНТ-4060: после 500 ppm наблюдается восстановление сенсора. Данный эффект более связан с хемосорбционной природой взаимодействия диоксида азота с материалом, в частности, с функциональными группами на его поверхности. Улучшение времени восстановления, а также отклика датчиков на основе МУНТ возможно путем модификации исходных образцов.

Резюмируя вышесказанное, стоит отметить, что МУНТ эффективны в качестве активного материала для сенсоров диоксида азота при комнатной температуре. Однако пути улучшения свойств датчика (времени восстановления и отклика), а также его селективность по отношению к другим электроноакцепторным газам требуют дополнений и уточнений.

Благодарности

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

Литература

1. Bannov, A.G. High-Performance Ammonia Gas Sensors Based on Plasma Treated Carbon Nanostructures / A.G. Bannov, O. Jašek, A. Manakhov, M. Márik, D. Nečas, L. Zajíčková // IEEE Sensors Journal. – 2017. – Vol. 17. – № 7. – P. 1964–1970.

2. Lapekin, N.I. Electrical properties of compacted carbon nanomaterials / N.I. Lapekin, A.A. Shestakov, A.E. Brester, A.V. Ukhina, A.G. Bannov // MATEC Web Conf. – 2021. – Vol. 340. – № 010447. – 5 p.

3. Bannov, A.G. Recent Advances in Ammonia Gas Sensors Based on Carbon Nanomaterials / A.G. Bannov, M.V. Popov, A.E. Brester, P.B. Kurmashov // Micromachines. – 2021. – Vol. 12. – № 186. – 30 p.

4. Bannov, A.G. Comparative analysis of methods of oxidative modification of carbon nanofibers / A.G. Bannov, V.K. Varentsov, I.S. Chukanov, E.V. Gorodilova, and G.G. Kuvshinov // Prot Met Phys Chem Surf. – 2012. – Vol. 48. – P. 199–206.

УДК 667.621.633

ПРИМЕНЕНИЕ ДЕГИДРАТИРОВАННОГО КАСТОРОВОГО МАСЛА В КАЧЕСТВЕ БИОСЫРЬЯ ДЛЯ АЛКИДНО-СТИРОЛЬНЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Развитие современной лакокрасочной промышленности направлено на существенное снижение негативного влияния производственных факторов на окружающую среду, поэтому в настоящее время наблюдается значительное повышение интереса к смолам на биологической основе. Одно из направлений, по которым развивается «зеленая химия», – использование возобновляемых источников сырья, материалов, реагентов [1].

Возвращение интереса к лакокрасочным материалам на основе алкидных смол в значительной мере связано с использованием растительных масел, являющихся возобновляемым сырьем. Для производства алкидных смол могут применяться различные масла, как правило, их выбирают, основываясь на типе и степени ненасыщенности. Для получения гомогенных продуктов сополимеризации алкидных олигомеров со стиролом (без содержания полистирола) необходимо, чтобы в состав рецептуры алкидного пленкообразователя входило достаточное количество жирнокислотных остатков растительных масел, обладающих как сопряженными, так и изолированными двойными связями. Поэтому для модификации алкидных олигомеров стиролом выбирают масла или жирные кислоты, в составе которых присутствует высокое содержание 9,11- и 9,12-линолевой кислот. К таким маслам относится дегидратированное касторовое масло (ДКМ), которое получают в результате дегидратации касторового масла. Следует отметить, что пищевые и непищевые растительные масла, такие как касторовое масло, составляют приблизительно 9% от биомассы, используемой для производства полимеров. Ожидается, что использование продуктов нефтехимии сократится из-за истощения ископаемых ресурсов и роста экологических проблем, поэтому касторовое масло становится важным сырьем на биологической основе для промышленного применения [2–3].

ДКМ является хорошей альтернативой высыхающим маслам, по скорости высыхания оно похоже на льняное полимеризованное и несколько уступает тунговому маслу, что обусловлено наличием только двух двойных связей и малой степенью сопряженности. С другой стороны, относительно небольшая ненасыщенность ДКМ и высокая кон-

версия сопряженных двойных связей при окислительных процессах обуславливают повышенную атмосферостойкость, что, в свою очередь, привело к широкому применению этого масла в производстве лакокрасочных материалов [4]. Учитывая вышесказанное, для модификации алкидных олигомеров, которые будут использоваться для синтеза алкидно-стирольных смол, выбрано ДКМ.

Для модификации алкидных олигомеров, используемых для синтеза алкидно-стирольных пленкообразователей, осуществляли синтез ДКМ. Ранее авторами проведены исследования [5] по подбору технологических режимов получения ДКМ. По разработанному способу получения ДКМ синтеза проводили в лабораторном стальном реакторе ROOM с электрообогревом (производитель ООО «СинЭкс», Россия) объемом 2 л, который представляет собой химический реактор с эллиптическим дном, сливным краном и крышкой; емкость имеет рубашку для нагрева (до 300°C) с помощью внешнего циркуляционного термостата. Синтезированный в реакторе продукт дегидратации касторового масла обладает низкой вязкостью (вязкость по Брукфильду при 20 °С – 300 сПз) в сочетании с высоким значением йодного числа (йодное число по Вобурну – 135 мг I₂/100 г) и светлым цветом (цвет по йодометрической шкале – 60 мг I₂/100 см³). Полученное ДКМ использовалось для второго этапа работы: синтез пентафталевого алкидного олигомера с жирностью 70%.

Далее в лабораторном реакторе методом радикальной сополимеризации алкидной смолы со стиролом осуществляли синтез алкидно-стирольной смолы, во время которого отбирали пробы реакционной массы и проводили проверку «на мутность». В конце синтеза проба была прозрачная, что указывает на получение гомогенных продуктов сополимеризации алкидных олигомеров со стиролом, т.е. реакция сополимеризации прошла успешно. Синтезированная алкидно-стирольная смола обладает светлым цветом (цвет по йодометрической шкале не более 50 мг I₂/100 см³), а покрытия на ее основе характеризуются хорошим комплексом эксплуатационных свойств: время высыхания до степени 3 при температуре (20±2)°С не более 4 ч, твердость пленки по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А) не менее 0,25 отн. ед. и прочность пленки при ударе не менее 55 см.

Полученная алкидно-стирольная смола на основе алкидного олигомера, модифицированного ДКМ, по комплексу эксплуатационных свойств востребована современным материаловедением и может использоваться для получения лакокрасочных материалов естественной сушки. Следовательно, по результатам проведенных работ подтверждено, что синтезированное ДКМ пригодно в качестве биосырья для син-

теза алкидно-стирольных пленкообразователей и позволяет получать продукт, не уступающий аналогам.

Литература

1. Каверинский В. С. «Зеленая химия» и лакокрасочная промышленность // Лакокрасочные материалы и их применение. М. : Изд-во «Пэйнт-Медиа», 2011. № 3. С. 12–16.

2. Mubofu, E. B. Castor oil as a potential renewable resource for the production of functional materials. Sustainable Chemical Processes, 2016, Vol 4, № 11, pp. 1–12. doi: 10.1186/s40508-016-0055-8.

3. Mutlu, H. & Meier, M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. European Journal of Lipid Science and Technology, 2010, Vol. 112, pp. 10–30. doi: 10.1002/ejlt.200900138.

4. Лившиц Р. М., Добровинский Л. А. Заменители растительных масел в лакокрасочной промышленности. М. : Химия, 1987. 157 с.

5. Яблонская Е.И., Шутова А.Л., Витковская О.О. Подбор технологических режимов получения дегидратированного касторового масла. Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета (г. Томск, 17–20 мая 2016 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – С. 580–581.

УДК 678.8

Скаскевич А.А., Судан А.
(ГрГУ имени Янки Купалы)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕПЛАСТИКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ FFF-ПЕЧАТИ

При использовании аддитивных технологий на предприятиях все стадии реализации проекта от идеи до использования (в любом виде – в виде прототипа или в виде готовой продукции) находятся в одной системе, в одной единой технологической цепи, в которой каждая технологическая операция также выполняется в цифровой CAD/CAM/CAE-системе. Производство полимерных изделий с привлечением адди-

тивных технологий позволяет управлять их эксплуатационными характеристиками [1].

В качестве испытуемых материалов для исследования формирования структуры полимерных изделий использовали филамент диаметром 1,75 мм на основе углепластика УПА6-10, полученный в Институте химии новых материалов Академии наук Беларуси, на основе выпускаемого композита на ОАО «СветлогорскХимволокно». Предварительно полученный полимерный филамент подвергали термостатированию в сушильном шкафу при температуре 95 ± 5 °С в течение 4 часов для снижения содержания влаги не более 0,01 мас.%. Параметры FDM-печати устанавливали в программе-слайсере CraftWare 1.19.

Исследования морфологических особенностей полимерных композиционных материалов осуществляли методом растровой электронной микроскопии на приборе SUPRA – 55WDS с системой рентгено-спектрального микроанализа INCA Energy 350 на стандартных образцах в виде лопаток тип 1 согласно ГОСТ 11262-2017 [2]. Образцы изготавливались послойной укладкой волокон расплавленного полиамида в горизонтальном положении. Плотность заполнения объёма образцов составляла 85 %.

Алгоритм построения структуры предусматривал укладку целого слоя в одном направлении с последующим изменением направления движения печатающей головки на 90° в следующем слое. Контур и внутренняя структура строились независимо (ориентация ячеек в плоскости продольного либо поперечного сечения образца определяется ориентацией образца на столе 3D-принтера при изготовлении), сопряжение заполнения и внешней стенки (оболочки) происходит при затвердевании расплава.

Представляло интерес исследовать механизм формирования аутогезионных связей между слоями полимерного изделия при изготовлении методом послойного наплавления. Полученные образцы полимерных изделий в виде лопаток с ориентацией печати $\pm 45^\circ$ во внутрислоевом объеме были подвергнуты 5 % деформации при одноосном растяжении для дальнейшего исследования хрупких сколов образцов изделий, полученных в продольном оси растяжения направлении.

Проведен анализ морфологии поверхности хрупкого излома образцов лопаток на базе углепластика УПА 6/10, полученных FFF-печатью с ориентацией полимера $\pm 45^\circ$ внутри слоев при заполнении объема изделия, на РЭМ-изображениях поверхности, представленных на рисунке 1. Снимок поверхности образца в пределах межслоевого хрупкого скола показан на рисунке 1 а, где видно несколько смежных слоев волокон с ориентацией печати в слое под углами $+45^\circ$ и -45° .

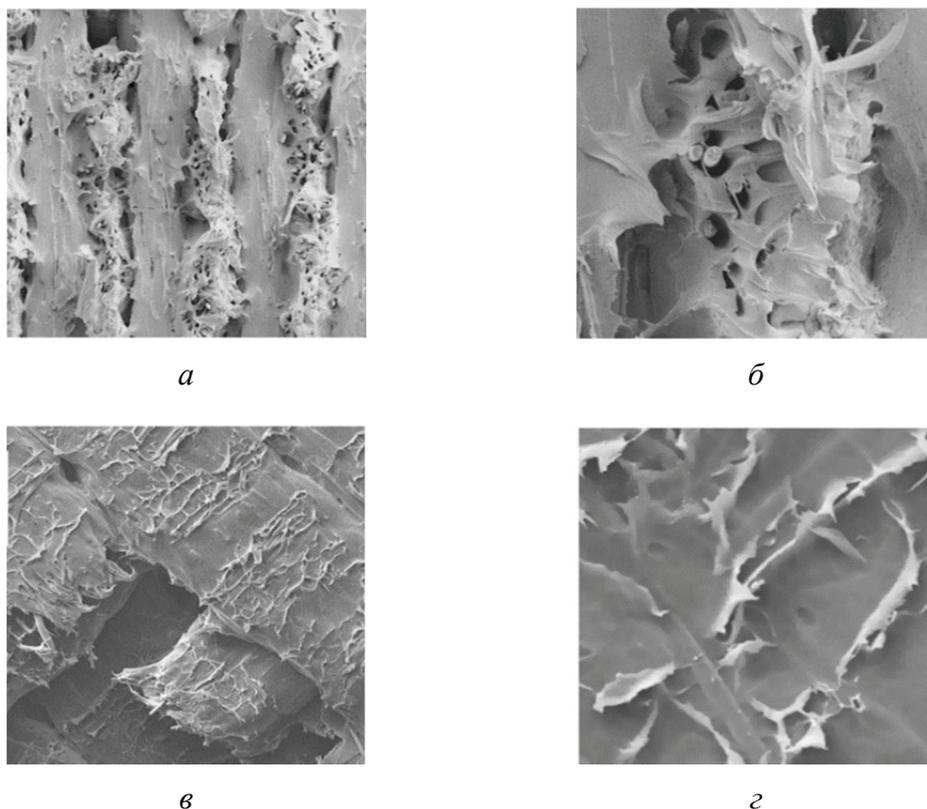


Рисунок 1 – РЭМ-изображения поверхностей хрупкого излома образцов с ориентацией печати $\pm 45^\circ$:

- a* – общий вид морфологии поверхности излома образца в межслоевой локации (увеличение $\times 100$);**
- б* – крупный план поверхностных элементов в смежных слоях (увеличение $\times 500$);**
- в* – общий вид морфологии поверхности излома образца во внутрислоевой локации (увеличение $\times 100$);**
- г* – крупный план поверхностных элементов в пределах слоя (увеличение $\times 500$)**

На рисунке 1, *a* можно выделить несколько важных морфологических особенностей разрушения полимерного связующего: пустоты между слоями, возникающие в результате процесса 3Д-печати, слои с шероховатой морфологией поверхности разрушения и слои с более гладкой поверхностью. Для детального отображения характера контакта смежных слоев приведено увеличение области съемки (рис. 1, *б*). Представленные изображения свидетельствует о том, что между нитями между слоями характерна недостаточная адгезия вдоль оси растяжения, при котором происходит рост образовавшейся трещины. Так же может быть отмечена шероховатая поверхность излома в межслоевой области где отмечается фибрилляция полимерного связующего с образованием нитевидных фрагментов.

Такой характер разрушения углепластика УПА 6/10 позволяет предполагать, что перпендикулярно ориентированные к оси растяжения слои связующего затрудняют рост трещин. При этом участие оставшихся слоев материала в механизме сопротивления разрушения матрицы можно считать незначительным из-за недостаточной адгезии между ними, обусловленной ограниченной подвижностью связующего полимера, наполненного углеродными волокнами.

Также заметна роль коротких элементов углеродного волокна, содержащегося в матрице ПАб в процессе деформационного разрушения слоистой структуры изделия из углепластика. Фибриляция полимерной матрицы при одноосном растяжении угленасыщенного образца ПАб предполагает реализацию локального механизма упрочнения полимерной матрицы в изделии, сформированном методом FFF-печати.

При этом в пределах отпечатанного слоя наблюдается достаточно прочное аутогезионное сцепление во внутрислойной локации матрицы, наблюдаемое на изображении морфологии хрупкого излома образца (рис. 1 в). Это объясняется хорошими реологическими характеристиками ПАб, способствующими реализации явления аутогезии между нитями полимера в пределах печатаемого слоя [3]. На рисунке 1 г показано, что следы шероховатости поверхности излома сосредоточены вдоль коротких волокон. Такой факт подтверждает предположение о том, что короткие углеродные волокна способствуют усилению аутогезии в процессе FFF-печати полимерных изделий на основе углепластика.

Литература

1. Skaskevich, A. A. Influence of technological parameters of FDM-print on the strength characteristics of samples of polyamide / A. A. Skaskevich, A. Sudan, D. Dzhendov // *Machines. Technologies. Materials.* – 2020. – Т. XIV. – № 5. – С. 210–212.

2. Национальный фонд ТНПА: Пластмассы. Метод испытания на растяжение [Электронный ресурс]: Режим доступа: <https://tnpa.by/#!/DocumentCard/386650/553809>. – Дата доступа: 09.05.2020.

3. Судан, А., Губар, С.В. Особенности FDM-печати изделий на основе углепластика УПА 6-10 / А. Судан, С.В. Губар // *Актуальные вопросы физики и техники: сборник материалов X Республиканской. науч. конф. студ. магистр. и асп., Гомель, 22 апреля 2021 г.* / Под ред. Д.Л. Коваленко. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2021. – С. 199–201.

**DEVELOPMENT OF SYNERGETIC ADDITIVE SYSTEMS
FOR THERMAL STABILIZATION OF WATER-SOLUBLE POLYMERS
IN THE FRAME OF EOR APPLICATION**

Water soluble polymers: polyacrylamides and xanthan gum specifically are very effective polymer in the polymer flooding process. They are used to enhance the rheological properties of the injected fluids [1].

However, the severe conditions in the reservoir (high temperature and high pressure) cause a thermal and oxidative degradation of the polymer and a significant loss of its rheological properties, thus, its effectivity as a viscosity enhancer agent in the enhanced oil recovery process.

To remedy this problem, we developed different systems of stabilizers at the very low concentration capable of reacting with co-polyacrylamides and xanthan gum solutions so that it could save his rheological properties at oil field conditions [2].

The stabilizers that we have chosen to use in this project can be classified in different chemical families: phenolic antioxidants, aminic stabilizers, benzothiazoles, thiurams and sulfites.

The main purpose of this innovation is to use the different mechanism of thermal stabilization of the polymer to create by chemical synergism the most effective additive system and, consequently, a polymer capable of saving its rheological properties throughout the whole enhanced oil recovery process.

The study would be focused on the viscosity as the main property that indicates the level of degradation of the polymer and the effectivity of the polymer solution in the enhanced oil recovery process. The polymers would be heated at stable temperatures (70, 100 and 130°C) and pressure (4 bar) in presence of air to prevent the evaporation of water at high temperatures.

Using a Brookfield viscosimeter the dynamic viscosity of the polymer is measured every period depending on the temperature at which the experiments are undertaken.

First, we would determine the optimum concentration, at which the partially hydrolyzed polyacrylamide and xanthan gum are thermally stable.

Then, we would determine the effectivity of each of the stabilizer binary systems (polymer + stabilizer) and ternary systems (polymer + stabilizer 1 + stabilizer 2) with stabilizer 1 and stabilizer 2 from two different chemical families.

References

1. Caufield, M.J., Qiao, G.G., Solomon, D.H. Some Aspects of the Properties and Degradation of Polyacrylamides // Chemical Reviews. – 2002. Vol. 102. – № 9. – P. 3067–3083. DOI: 10.1021/cr010439p
2. Caufield, M.J., Hao, X., Qiao, G.G., Solomon, D.H. Degradation on Polyacrylamides. Part II. Polyacrylamide Gels // Polymer. – 2003. – Vol. 44. – P. 3817–3826. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00330-6

УДК 678.7

**Матвеев Ю.В., Игнатович Ж.В., Докучаев В.Н., Вовк В.И.,
Костюкевич В.В., Ольховик В.К., Рогачев А.А., Агабеков В.Е.**
(ГНУ ИХНМ НАН Беларуси)

НОВЫЕ ОГНЕСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСАДИАЗОЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Одним из важнейших направлений научных исследований является создание новых композиционных материалов различного функционального назначения. инновационных материалов для промышленности.

На протяжении более 10 лет ИХНМ НАН Беларуси активно сотрудничает с ОАО «СветлогорскХимволокно».

Разработаны подходы к получению новых термостабильных огнестойких синтетических волокон на основе полифенилен-1,3,4-оксадиазолов для выпуска изделий с повышенными защитными свойствами: одежды пожарных, спасателей, новых видов спецодежды (костюмы энергетика, металлурга, лесника и др.), высокотемпературных фильтров газов, фрикционных изделий и др.

В 2008-2011 гг. в ИХНМ НАН Беларуси выполнялся комплекс научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по заданию программы Союзного государства «Разработка технологического процесса для улучшения свойств волокна Арселон. Синтез модификаторов и стабилизаторов и разработка способов их введения на стадии синтеза полимера».

На ОАО «СветлогорскХимволокно» проведены испытания по введению модификаторов, наработаны опытные образцы и партии модифицированных полимеров. Показано, что использование модификатора «Сульфон-4» в комбинации с заводским светостабилизатором позволяет существенно (до 77%) повысить термостойкость нитей из

ПОД-полимера, однако увеличение кислородного индекса оставалось недостаточным и не превышало 29%. Установлено, что применение модификатора «Бромид-3» в комбинации со светостабилизатором позволяет получить ПОД-сополимер, нити из которого имеют высокий кислородный индекс – 32%; хорошую устойчивость к светопогодному воздействию; обладают повышенной (до 88%) термостабильностью. По разработке ИХНМ НАН Беларуси на ОАО «СветлогорскХимволокно» Концерна «Белнефтехим» произведено модифицированной (бромированной) арселоновой продукции в количестве 65,17 тонн. К настоящему времени реализовано модифицированной продукции в виде термостойких тканей в объеме порядка 31 тонн на сумму 1 млн 142 тыс. долларов.

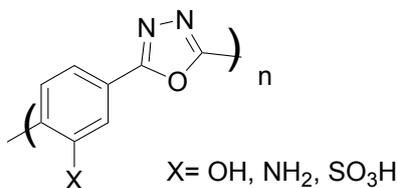
Получено волокно категории «негорючее» (кислородный индекс 32), которое может быть использовано при температурах до 250 °С (температура термической деструкции 500 °С). Также совместно с ОАО «СветлогорскХимволокно» в рамках выполнения ГНТП «Малотоннажная химия» разработана технология и создано импортозамещающее производство светостабилизатора 4,4'-азобензолдикарбоновой кислоты (ДНС) для производства волокна и нити «Арселон» в ОАО «СветлогорскХимволокно».

Согласно критериям оценки огнестойкости тканей, сформулированным в ГОСТ 11209-2014 «Ткани для специальной одежды. Общие технические требования» длительность остаточного тления не должна превышать 2 с. На данный момент волокно «Арселон», как базовое так и модифицированное, этому критерию не соответствует. В связи с этим возникла необходимость введения в состав полиоксадиазольных волокон соединений, выполняющих роль антипиренов. Ужесточение требований норм одновременно к горючести, воспламеняемости, дымообразующей способности и токсичности продуктов горения полимерных материалов повлекло уменьшение спроса на мировом рынке на полимеры, содержащие в своём составе традиционные антипирены (полибромированные дифенилы и дифенилоксиды, оксиды сурьмы и т.д.), эффективно снижающие горючесть. В последнее время стали применять не только низкомолекулярные, но и полимерные фосфорсодержащие антипирены. Эти полимерные добавки имеют лучшую совместимость с основным полимером, меньше мигрируют из полимерного материала, отличаются более высокой стойкостью к различным внешним воздействиям и при относительно низком содержании фосфора являются эффективными антипиренами.

В ИХНМ НАН Беларуси получен ряд полимерных эфиров фосфорной кислоты, которые были испытаны как антипирены для полиоксадиазольных волокон. Полученные антипирены показали требуе-

мую эффективность при нанесении на поверхность ткани, но недостаточную устойчивость к стирке. Устойчивость недостаточна по причине нестабильности самого фосфорорганического олигомера и слабой адгезии антипирена на поверхности полимера. Показана возможность введения фосфорорганического олигомера в массу полиоксадиазола в процессе формирования волокна. Запланирована разработка технологии поверхностного плазмохимического модифицирования полиоксадиазольных и полипропиленовых волокон для получения композиционных материалов различного назначения.

Для повышения адгезии антипиренов к поверхности полиоксадиазольных волокон предлагается модификация поверхности готового полимера или внесение модифицирующего элемента в процессе полимеризации. Существующая структура не позволяет использовать коммерческие антипирены ввиду их слабой адгезии к поверхности как базового, так и модифицированного (бромированного) волокна Арселон. Внесение добавок в процесс поликонденсации, как ожидается, приведет к улучшению физико-механических характеристик волокна, улучшению адгезии не только полимерных эфиров фосфорной кислоты, но и красителей к поверхности волокна, появится возможность создания композиций антипиренов с солями металлов.



Модификация предполагает введение в процесс поликонденсации добавок функционализированных дикарбоновых кислот в количестве до 10 мольных процентов. Предварительные исследования показали, что полученные сополимеры имеют улучшенные физико-механические свойства. Модификация преследует две цели – снижение теплоты сгорания самого полимера за счет уменьшения количества СН-связей и улучшение адгезии антипирена к поверхности полимера. Перспективным источником сырья для получения функционализированных дикарбоновых кислот могут служить отходы производства ДМТ ОАО «Могилевхимволокно». Ряд выделенных из отходов производства ДМТ дикарбоновых кислот уже были использованы для получения ПОД-сополимеров в ходе выполнения совместных работ с ОАО «СветлогорскХимволокно». Сейчас в ГНУ ИХНМ НАН Беларуси разработаны эффективные методы получения функционализированных производных дикарбоновых кислот, которые являются перспективными новыми ПОД-сополимеров с улучшенными свойствами.

1 июня 2021 г. ИХНМ НАН Беларуси и ОАО «СветлогорскХимволокно» был подписан договор №1/2107-10/21 о долгосрочном научно-техническом сотрудничестве. В 1-м полугодии 2021 г. подготовлено, подписано Председателем Президиума НАН Беларуси В.Г. Гусаковым и Председателем концерна «Белнефтехим» Рыбаковым А.А. Положение об Отраслевой лаборатории термостойких полимерных композиционных материалов Института химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси. С руководством ОАО «СветлогорскХимволокно», ОАО «Могилевхимволокно» и ОАО «Гродно-Азот», филиал «Завод Химволокно», согласованы и подписаны Планы совместных работ на 2021–2023 гг. Лаборатория создана в целях обеспечения консолидации исследований в области термостойких полимерных композиционных материалов, практического использования результатов работ её научно-технической деятельности на предприятии концерна «Белнефтехим», опытно-промышленной апробации и освоения в производстве ее инновационной, импортозамещающей продукции.

Литература

1. A. Altomare, F. Ciardelli, M. Marchini, R. Solaro / Polymer. 2005. V. 46. P. 2086.
2. A. Ueno, F. Moriwaki, T. Osa, F. Hamada, K. Murai / Bull. Chem. Soc. Jpn. 1986, V. 59, P. 465.

УДК 667.613

Потапчик А. Н. (БГТУ)

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОЦЕНКИ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ И РАСЧЕТА СРОКА СЛУЖБЫ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Под воздействием эксплуатационных факторов большинство металлов и сплавов, используемых при создании различных изделий и конструкций, подвергаются коррозионному разрушению, что приводит к целому ряду проблем: снижению безопасности при их эксплуатации, увеличению экономических потерь, возникновению экологического ущерба и др. Согласно недавним исследованиям затраты на устранение проблем, связанных с коррозией, составляют от 1 до 5% от валового национального продукта промышленно развитых стран [1]. Поэтому проблема коррозии является одной из важнейших проблем во многих отраслях промышленности, а определение долговечности лакокрасочных покрытий является актуальной задачей.

Для решения задачи оценки антикоррозионных свойств и расчета срока службы лакокрасочных покрытий предлагается методика, осно-

ванная на измерении емкости системы окрашенная стальная пластина – электролит и последующем расчете емкостно-частотного коэффициента $K_{F,C}$, служащим характеристическим показателем состояния покрытия. В [2] было продемонстрировано, что при достижении емкостно-частотным коэффициентом $K_{F,C}$ критического значения, зависящего от особенной адгезионного взаимодействия лакокрасочного покрытия с металлическим субстратом, активно протекает процесс подпленочной коррозии (критерий отказа антикоррозионного покрытия). Таким образом, посредством установления коэффициентов, входящих в уравнение зависимости емкостно-частотного коэффициента от времени воздействия эксплуатационных факторов, можно рассчитать срок службы лакокрасочного покрытия.

Емкостно-частотный коэффициент рассчитывается по измеренным значениям емкости в частотном диапазоне от 500 до 2000000 Гц

$$K_{F,C} = \bar{C} \cdot \left(\sum_{i=1}^N \frac{C_i}{C_{\min}} \right) / N,$$

где \bar{C} – средневзвешенная величина емкости окрашенной стальной пластины в выбранном частотном диапазоне, Ф; N – количество измерений в выбранном частотном диапазоне; C_i – значение емкости окрашенной стальной пластины при частоте переменного тока F_i , входящей в выбранный частотный диапазон, Ф; C_{\min} – минимальное значение емкости окрашенной стальной пластины, наблюдаемое в выбранном частотном диапазоне, Ф.

Средневзвешенная величина емкости рассчитывается с учетом весомости значения емкости при определенной частоте:

$$\bar{C} = \left(\sum_{i=1}^N k_i \cdot C_i \right) / N,$$

где k_i – коэффициент весомости значения емкости C_i .

Коэффициенты весомости в свою очередь рассчитываются по формуле:

$$k_i = \frac{\log(F_N)}{\log(F_i)}$$

где F_N – частота переменного тока верхнего предела частотного диапазона измерений (2000000 Гц), Гц; F_i – частота переменного тока, при котором проводилось измерение величины емкости C_i , Гц.

Установлено [2], что зависимость емкостно-частотного коэффициента $K_{F,C}$ от времени экспонирования (τ , ч) подчиняется уравнению следующего вида:

$$\ln(K_{F,C}) = \ln(K_{F,C}^0) + b \cdot \tau^n,$$

где $K_{F,C}^0$ – значение емкостно-частотного коэффициента $K_{F,C}$ в начале экспонирования; b , n – коэффициенты, зависящие от агрессивности воздействия эксплуатационных факторов и устойчивости покрытия к такому воздействию.

Расчет долговечности лакокрасочного покрытия $\tau_{\text{пр}}$ может быть выполнен путем установления коэффициентов, входящих в вышеприведенное уравнение, и подстановки критической величины емкостно-частотного коэффициента:

$$\tau_{\text{пр.}} = \left(\frac{\ln(K_{F,C}^{\text{кр.}}) - \ln(K_{F,C}^0)}{b} \right)^{\frac{1}{n}}$$

где $K_{F,C}^{\text{кр.}}$ – критическое значение коэффициента $K_{F,C}$, при достижении которого судят об исчерпании эксплуатационного ресурса покрытием (выбирается в зависимости от химической природы покрытия и характера его адгезионного взаимодействия [2]), Ф.

Таким образом, расчет долговечности лакокрасочного покрытия осуществляется в следующей последовательности:

1) измерение емкости покрытия при различных частотах переменного тока в интервале частот 500–2000000 Гц и расчет емкостно-частотного коэффициента до начала воздействия агрессивной среды;

2) экспонирование окрашенных стальных пластин в агрессивной среде в течение нескольких временных интервалов (не менее 3–4) и расчет значений емкостно-частотных коэффициентов по истечении каждого интервала.

3) расчет коэффициентов b , n . Для этого проводят линеаризацию исходной зависимости:

$$\ln(\ln(K_{F,C}) - \ln(K_{F,C}^0)) = \ln(b) + n \cdot \ln(\tau).$$

Принимаем следующие обозначения:

$$\ln(b) = c;$$

$$\ln(\tau) = x.$$

Получаем линейное уравнение, коэффициенты n и c которого могут быть легко определены аппроксимацией:

$$\ln(\ln(K_{F,C}) - \ln(K_{F,C}^0)) = n \cdot x + c.$$

Путем обратного преобразования определяем искомый коэффициент b в уравнениях:

$$b = e^c,$$

где e – основание натурального логарифма;

4) расчет ожидаемой долговечности по формуле

$$\tau_{\text{пр.}} = \left(\frac{\ln(K_{F,C}^{\text{кр.}}) - \ln(K_{F,C}^0)}{b} \right)^{-\frac{1}{n}}.$$

Разработанный метод применим для расчета долговечности пигментированных и непигментированных лакокрасочных покрытий различного состава, эксплуатируемых при воздействии воды и растворов электролитов при нормальной и повышенной температурах. С помощью предлагаемого метода возможно в достаточно короткие сроки выбрать полимерные покрытия, обладающие наибольшей устойчивостью к подпленочной коррозии и обеспечивающие длительную защиту стальных поверхностей.

Пример использования изложенной методики приведен в работе [3], целью которой являлся расчет срока службы полимерных покрытий, предназначенных для антикоррозионной защиты основного технологического оборудования сильвинитовой обогатительной фабрики.

Помимо расчета срока службы лакокрасочных покрытий, емкостно-частотный коэффициент может использоваться для сравнительной оценки антикоррозионных свойств покрытий, а также при изучении влияния состава и количества пигментной части и других компонентов лакокрасочного материала на его защитные свойства [4].

Литература

1. Mohammad, A Jafar Mazumder. Global Impact of Corrosion: Occurrence, Cost and Mitigation / A Jafar Mazumder Mohammad // Glob. J. Eng. Sci. – 2020. – Vol. 5. DOI: 10.33552/GJES.2020.05.000618.

2. Потапчик, А. Н. Разработка метода прогнозирования долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий / А. Н. Потапчик, А. Л. Егорова // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 175–186.

3. Потапчик, А. Н. Прогнозирование долговечности полимерных покрытий аппаратов переработки калийных руд / А. Н. Потапчик, А. Л. Егорова, Д. А. Гринюк // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 166–174.

4. Потапчик, А. Н. Электрохимические свойства покрытий как критерий оптимизации рецептур антикоррозионных эпоксидных лакокрасочных материалов / А. Н. Потапчик, А. Л. Егорова // Полимерные материалы и технологии. – 2021. – Т. 7. – № 2. – С. 59–65.

Прокопчук Н.Р., Макаревич О.О., Ключев А.Ю.
(БГТУ)

ЭПОКСИДНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВОГО ЛЕСОХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ В КАЧЕСТВЕ ОТВЕРДИТЕЛЯ

В зависимости от применяемых эпоксидных смол (ЭС) и отвердителей можно получать термоотверждаемые покрытия с широким диапазоном физикомеханических, электрофизических и адгезионных свойств.

Перспективным представляется использование в качестве отвердителя смолы терпеномалеиновой (ТМС). Доступность, высокая реакционная способность (наличие ангидридных групп), низкая летучесть, хорошие пленкообразующие свойства, повышенные диэлектрические свойства, растворимость во многих органических растворителях, совместимость с ЭС, хорошая адгезия ко многим материалам, высокая термостойкость делают смолы ТМС весьма перспективными для использования в термоотверждаемых композициях [1].

В рамках программы Государственных программ научных исследований (ГПНИ) «Лесохимия» ГБ 21-121 было определено, что в качестве отвердителя для ЭС могут быть использованы канифолетерпеностирольномалеиновые аддукты (КТСМА) [2] – заменители канифоли получаемые путем обработки смеси терпентина и стирола малеиновым ангидридом (МА) при $T_{\text{реакц.}} = 190 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ с последующей отгонкой остатков непрореагировавших компонентов. Использовали смесь терпентина и стирола при соотношении соответственно, массовых %: 95/5 - 30/70, а МА – в количестве 46-83 % от массы реакционной смеси.

При этом исходили из того, что 1 г моль стирола реагирует с 1 г моль МА. Реакцию считали законченной, когда в реакционной смеси содержалось не более 2,0 мас. % свободного несвязанного МА. Затем отгоняли непрореагировавший скипидар, стирол и МА при $T_{\text{реакц}} = 190 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ и вакууме $P = 0,0026 \text{ МПа}$. КТСМА – твердые стекловидные вещества светло-желтого цвета, растворимы в спиртах, эфирах и ацетоне [2].

Как видно из данных таблицы 1, уменьшение в реакционной смеси массы терпентина с 95,0 до 60,0 мас. % и увеличение количества вводимого стирола с 5,0 до 40,0 мас. % и МА с 46,0 до 50,0 мас. % (по отношению к реакционной смеси) приводит к росту T_g с 84 до 100 $^\circ\text{C}$,

КЧ с 276,0 до 304,0 мг КОН/г, T_d^{cp} с 208 до 240 °С и увеличению выхода целевого продукта с 93,6 до 97,0 %.

Таблица 1 — Физико-химические свойства аддуктов КТСМА (условия реакции: (Треакц. = 190±2 °С, τ = 9 ч, Р = 0,0026 МПа)

Состав реакционной смеси, мас. %		Свойства продукта			
терпентин/стирол	МА	Тр, °С	КЧ, мг КОН/г	T_d^{cp} , °С	выход, %
Терпентин ₆₀ /40	43,0	72,0	272,0	200	91,0
95/5	46,0	84,0	276,0	208	93,6
90/10	50,0	88,0	280,0	215	94,0
80/20	55,0	93,0	288,0	220	95,0
70/30	60,0	97,0	296,0	230	96,0
60/40	65,0	100,0	304,0	240	97,0

Для определения физико-механических свойств эпоксидных покрытий с использованием КТСМА в качестве отвердителя все лаковые композиции наносились аппликатором на металлические подложки ГОСТ 8832-76. [3] с толщиной мокрого слоя 100 мкм, отверждались покрытия при температуре 160 °С в течении 20 минут. После были исследованы физико-механические свойства полученных покрытий. В таблице 2 представлены полученные данные.

Таблица 2 – Физико-механические свойства ЭС покрытия отверждаемых при 160°С

Эпоксидная композиция на основе	δ сух. плен, мкм	Твердость, отн. ед	Прочность при ударе, см	Адгезия, балл
КТСМА _{95/5}	18-25	0,721	<10	3
КТСМА _{90/10}	17-28	0,704	<10	3
КТСМА _{80/20}	20-22	0,681	<10	3
КТСМА _{70/30}	16-22	0,654	10	2
КТСМА _{60/40}	16-22	0,641	<10	3

Проанализировав полученные данные можно сделать вывод, что полученные эпоксидные покрытия обладают высокой твердостью и хрупкостью. Высокая хрупкость полученных покрытий, обусловлена наличием в сополимере стирола, который придает звеньям сшитой молекулярной сетке жесткость. Из полученных результатов следует, что для улучшения адгезии и прочности при ударе необходимо введение высокоэффективного пластификатора.

Литература

1. Бардышев, И. И. Изучение свойств пентаэритритовых эфиров малеини-зирированной канифоли / И. И. Бардышев, Г. В. Бронникова // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. – 1965. – № 8. – С. 11–13.

2. Получение, изучение состава и свойств канифолетерпености-рольномалеиновых смол / А.Ю. Ключев, Н.Р. Прокопчук, И.А. Латышевич, Е.И. Гапанькова, Е.Д. Скаковский, Л.Ю. Тычинская, Г.Н. Лысенко, М.М. Огородникова // Труды БГТУ. – 2020. – Сер. 2, № 2. – С. 6–12.

3. Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания: ГОСТ 8832–76. Введ. 01.01.77. – Москва: Госстандарт СССР, 19

УДК 66.096.5

Попов М.В.

(ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва,
РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, НГТУ, г. Новосибирск)

Баннов А.Г., Курмашов П.Б.

(НГТУ, г. Новосибирск)

Вишневский К.В. (БГТУ, г. Минск)

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАНА

В настоящее время ведется активный поиск технологий переработки природного газа, так и попутного нефтяного газа, с целью получения водорода. Традиционные способы получения водорода достаточно дороги и экологически небезопасны. Например, при реализации процесса паровой конверсии метана выделяется большое количество CO_2 , который необходимо утилизировать. Особенно это будет актуально при переходе на водородное топливо в Европе и России после 2032 года. Эти обстоятельства могут приводить к тяжелым экологическим последствиям как для региона, так и для планеты в целом.

Решением данной проблемы будет являться внедрение технологии каталитического разложения углеводородов, в частности природного газа: $\text{C}_n\text{H}_m \rightarrow 0,5m\text{H}_2 + n\text{C}$ [1].

Продуктами данной реакции являются чистый водород и нановолокнистый углерод (НВУ), который имеет уникальные физико-химические свойства и может использоваться самостоятельно, в частности, в качестве катализатора селективного окисления сероводорода в серу, также может использоваться в различных тугоплавких твердых веществах (карбиды, бориды и пр.) в качестве восстановителя и кар-

бидообразующего агента. Одной из перспективных научных областей применение НВУ, является разработка композитов с улучшенными электрофизическими свойствами, что предопределяет использование данных материалов в областях защиты от электростатического разряда, электромагнитного излучения и помех, а также в производстве датчиков различного назначения.

В литературе описывается большое количество различных пилотных установок для данного процесса, однако при всех своих достоинствах, они имеют ряд недостатков, такие как невысокое взаимодействие газа с катализатором при больших расходах или низкие выходы водорода и НВУ при низких расходах. При этом основной недостаток представленных реакторов – практическая ограниченность при масштабировании. Поэтому целью работы было создание каталитического реактора, который позволял бы эффективно проводить процесс каталитического разложения метана и имел бы перспективы дальнейшего масштабирования.

Авторским коллективом была предложена каталитическая установка с кипящим слоем катализатора.

Идея каталитической установки заключается в том, что вертикальный реактор с переменным диаметром способен работать в режиме псевдооживления (кипящий слой катализатора), а подача исходного углеводородного газа осуществляется снизу вверх, при этом катализатор располагается на газораспределительной решетке с размером отверстий, не превышающих диаметр частиц катализатора. В верхней секции реактора расположена система фильтрации, которая предотвращает унос частиц катализатора, так и углеродного нановолокна, образовавшегося в результате протекания процесса. Таким образом, благодаря псевдооживлению обеспечивается полное перемешивание углеводородного газа с катализатором для достижения максимальной конверсии при заданной температуре процесса.

Благодарности

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

Литература

1. Kuvshinov G.G., Parmon V.N., Sadykov V.A., Sobyenin V.A. New catalysts and catalytic processes to produce hydrogen and syngas from natural gas and other light hydrocarbons. // Studies in Surface Science and Catalysis, 1998, Vol. 119. p. 677

Прокопчук Н.Р., Ленартович Л.А., Вишневская Т.А.
(БГТУ)

Можейко Ю. М.
(ОАО «МогилевХимволокно»)

НАНОМОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Создание прогрессивных техник и технологий требует получения полимерных материалов с повышенной устойчивостью в температурно-силовых полях и агрессивных средах, обладающих специальными свойствами. Эту проблему экономически не целесообразно решать только синтезом новых полимеров, т.к. это высоко затратный комплекс мероприятий, оправданный только для решения специальных задач особой важности. Широкие перспективы открывают методы модификации промышленных крупнотоннажных полимеров, особенно с помощью наноразмерных частиц различной природы.

Одним из важнейших крупнотоннажных полимеров, синтезируемых в Республике Беларусь, является полиэтилентерефталат (ПЭТФ) производства ОАО «Могилевхимволокно». До сих пор преобладающим способом модификации синтетических текстильных материалов остается сорбция их поверхностью наночастиц из соответствующих суспензий, например, модификация ПЭТФ волокон бактерицидами по механизму крейзообразования, либо, когда волокно вытягивают в контакте с модифицирующим коллоидным раствором. Разрабатываются также способы объемного модифицирования волокон, основанный на введении в расплав или раствор готового волокнообразующего полимера наночастиц перед стадией формования нитей.

Однако, для полной реализации возможностей наномодифицирования, необходимо, чтобы наночастицы были распределены не на поверхности волокон, а во всем их объеме, причем максимально равномерно. Это возможно достичь, вводя только наноразмерные материалы на стадии синтеза полимера, когда молекулы мономеров, последовательно выстраиваются в макромолекулярные цепочки вместе с наночастицами.

Нами ранее [1] научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность существенного упрочнения (до 43%) лабораторных ПЭТФ-мононитей, вытянутых в 4,8 раза из полимера модифицированного углеродными нанотрубками на стадии синтеза. Лабораторная технология моделировала производственную на ОАО «Могилевхимволокно». Предложен механизм повышения устойчивости ПЭТФ-

мононитей в температурно-силовом поле [1]: частицы углеродных нанотрубок имеют на своей поверхности не скомпенсированный электрический заряд. При их равномерном распределении вдоль растущих макромолекул ПЭТФ на стадии синтеза полимера, они создают дополнительную пространственную физическую сетку, расположенную между макромолекулами полимера. В наномодифицированном ПЭТФ существуют сильные межмолекулярные взаимодействия, за счет полярных групп соседних макромолекул. Таким образом, в наномодифицированном ПЭТФ создается система взаимопроникающих физических сеток. Потенциальный барьер разрыва химических связей $-C-O-$ и $-C-C-$ в макромолекулах ПЭТФ возрастает, что приводит к упрочнению ПЭТФ-нитей.

В связи с изложенным было целесообразным продолжать работы по наномодификации ПЭТФ наночастицами другой природы – оксидами металлов TiO_2 , ZnO и др. на стадии синтеза полимера.

В 2021 году исследуется возможность снижения горючести ПЭТФ волокон наночастицами TiO_2 без снижения их деформационно-прочностных свойств (антипирены, вводимые в волокна в значительных количествах до нескольких десятков % масс. неизбежно снижают их механические свойства, что часто не приемлемо). В литературе [2] имеются сведения о снижении горючести других полимеров с помощью наночастиц TiO_2 и ZnO , в частности полипропилена. При этом предполагается, что наночастицы оксидов металлов, введенные в полипропилен в качестве 5% масс., подавляют процессы дымообразования, за счет образования коксового остатка, влияют на формирование защитной пленки, изолирующей полимер от пламени и кислорода.

В работе [3] показано, что высокая термостойкость в сочетании с само затухающей огнестойкостью для шерстяных и шелковых волокон, обработанных суспензией TiO_2 с концентрацией от 0,5 до 10,0г/л, достигается в сочетании с обычными антипиренами, содержащими фосфор, азот и бор. Огнезащитные свойства определялись по предельному кислородному индексу, по испытаниям на поверхностное горение и образование дыма. Предложен механизм замедления горения: частицы TiO_2 способствуют формированию физического теплозащитного барьера, который действует как изолирующий экран уменьшающий передачу тепла и кислорода между пламенем и волокнами, и тем самым снижает скорость горения.

При введении наночастиц TiO_2 в сверхмалых количествах (десятые-сотые доли %масс.) в ПЭТФ, нам представляется, что снижение его горючести может быть достигнуто по другому механизму. Создаваемая наночастицами система взаимопроникающих сеток в объеме

ПЭТФ волокон, во-первых повышает потенциальный барьер начала процесса горения (высокотемпературного окисления) полимера, а во-вторых, наночастицы замедляют развитие цепного процесса горения взаимодействуя с образующимися при горении макрорадикалами, снижая их активность.

В работе используются частицы TiO_2 полученные сжиганием $TiCl_4$ (марка ОСЧ) в воздушной плазме. Площадь удельной поверхности (ВЕТ) : $12,5 \text{ м}^2/\text{гр}$. Анализатор удельной поверхности Micromeritics TriStar 3000. Нанопорошок TiO_2 представляет собой индивидуальные частицы преимущественно сферической формы. Насыпная плотность $0,5\text{-}2,0 \text{ г}/\text{см}^3$. Порошок имеет широкое распределение частиц по размерам $80\text{-}110 \text{ нм}$. Химический состав: $TiO_2:99,8\%$, $Cl < 0,2\%$.

Методика приготовления наносuspension концентрации $1 \text{ г}/\text{л}$ заключалась в диспергировании этиленгликоля и наночастиц TiO_2 в ячейке ультразвуковой ванны Bandeline Sonorex в течение 30 мин.

В ЦЗЛ ОАО «Могилевхимволокно» производятся лабораторные синтезы ПЭТФ с введенными наночастицами TiO_2 на стадии синтеза полимера в количествах: $0,005; 0,010; 0,015; 0,020\%$ масс.

Методика синтеза подробно описана в [1]. Затем в УО «БГТУ» будут сформированы волокна из наномодифицированного ПЭТФ и исследованы их деформационно-прочностные свойства и устойчивость к горению.

Исследования выполняются в рамках задания ГБ21-181 ГПНИ «материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы»

Литература

1. Прокопчук Н.Р., Любимов А.Г., Вишневская Т.А., Можейко Ю.М., Крауклис А.В. Упрочнение ПЭТФ нитей многостенными углеродными нанотрубками / Полимерные материалы и технологии. – Т. 6 (2020), № 4, 33–39.

2. Серцова А.А., Юртов Е.В. Наночастицы соединений металлов – замедлители горения для полимерных композиционных материалов / Всероссийская научно-практическая конференция «Получение и модифицирование синтетических волокон и нитей для инновационных материалов, композитов и изделий» 2–5 сентября 2015 г, ИГХТУ, г. Иваново, 2015 – С. 25.

3. Mohammad Mamunur Rashid, Barbara Simonci Recent advances in TiO_2 -functionalized textile surfaces / Surface and Interfaces 15 December 2020 c, Brigita Tom si, p. 45–49.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ РАДИАЦИОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

Среди полимерных материалов эластомерные композиции являются одними из важнейших конструкционных составляющих, которые широко применяются в различных отраслях промышленности. Для увеличения работоспособности резиновых изделий на основе эластомерных композиций большое значение имеет повышение качества резин. Эта проблема решается разными путями: совершенствованием конструкций и технологии изготовления изделий, а также модификацией как композиции в целом за счет применения новых типов ингредиентов, так и модификацией поверхностей композиций и изделий на их основе. Модификация эластомерных композиций в настоящее время достаточно универсальный метод, который позволяет изменять свойства резин в заданном направлении.

Широко используемый метод для придания желаемых эффектов эффективного функционирования полимеров является модификация их поверхности. Повышая эффективность существующего материала, обработка поверхности также расширяет область применения полимеров благодаря их регулируемым свойствам объемного материала, таким как эластичность, предел прочности на разрыв и плотность. Наиболее распространенными способами модификация поверхности являются изменение поверхностной энергии материала для увеличения или уменьшения его адгезионных, смачивающих [1], впитывающих или высвобождающих свойств, где полимер подвергается химической, ионной или световой обработке, которая может восстановить поверхностную энергию путем добавления функциональных групп к материалу [2]. Модификация поверхности полимера физическими методами относительно проста, рентабельна и масштабируема. Она также экологична, поскольку не требует использования каких-либо химикатов. Химическая модификация поверхности полимеров используется в том случае, когда обычные физические методы невозможно использовать в промышленности или улучшение свойств необходимо обеспечить без изменения шероховатости поверхности. Большинство методов химической обработки поверхности включают влажные операции, при которых полимер окунают или покрывают / опрыскивают химическим веществом для улучшения его поверхностных свойств.

Известны [3,4] методы лазерной модификации поверхности для создания контролируемой топографии и оптимальных конструкций.

УФ-обработка полимерных подложек с одновременным воздействием наночастиц в вакууме увеличивает поверхностные адгезионные свойства атомов углерода в полимерной матрице с наночастицами. [5].

Интенсивно развивается метод модифицирования поверхностных слоев различными видами ионизирующего излучения. Модификация в объеме производится путем введения в резиновую смесь полимеризационноспособных соединений и последующего облучения этой смеси источником ионизирующего излучения в условиях изоляции от кислорода воздуха; излучение инициирует процесс гомополимеризации таких соединений и их прививку к молекулам каучука. Под действием излучения физическая и химическая структура каучуков претерпевает существенные изменения, характеризующиеся образованием пространственной сетки и деструкцией полимерных цепей, не применяя при этом высоких температур и давлений и не используя никаких химических соединений, которые часто отрицательно сказываются на свойствах полимеров при их дальнейшей переработке и эксплуатации. Кроме того, применение ионизирующих излучений дает возможность перерабатывать сырье в любом агрегатном состоянии, а также сочетать этот метод с другими способами интенсификации химических процессов.

Таким образом, проведенные работы показали перспективность данного направления исследований.

Литература

1. H. Sojoudi, H. Arabnejad, A. Raiyan, S. A. Shirazi, G. H. McKinley, K. K. Gleason, *Soft Matter* 2018, 14, 3443.
2. M. Wang, X. Wang, P. Moni, A. Liu, D. H. Kim, W. J. Jo, H. Sojoudi, K. K. Gleason, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1604606.
3. J. Heitz, B. Reisinger, M. Fahrner, C. Romanin, J. Siegel, V. Svorcik, presented at 2012 14th Int. Conf. on Transparent Optical Networks (ICTON), Coventry, UK, July 2012;
4. A. Riveiro, A. L. Maçon, J. del Val, R. Comesaña, J. Pou, *Front. Phys.* 2018, 6, 16.
5. A. Hirozumi, T. Akihiro, K. Nobuo, I. Tadashi, K. Makoto, S. Soichi, N. Takeshi, F. Kenzo, T. Kazuyuki, M. Takaaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004, 43, L1250.

Ващенко Ю.Н., Хитун В.А. (ГВУЗ УГХТУ)
Долинская Р.М. (БГТУ)

КОМОЗИЦИОННЫЕ АКТИВАТОРЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ДЛЯ КАРБОЦЕПНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Известно, что свойства эластомерных материалов напрямую зависят не только от каучуковой основы, но и состава вулканизирующей группы. Внося изменения в количественный и качественный состав этой группы возможно целенаправленное регулирование комплекса технических характеристик резиновых изделий.

Актуальной проблемой является использование в составе резиновых смесей композиционных активаторов, которые содержат одновременно смесь первичных и вторичных активаторов. Кроме этого, дефицитность оксида цинка и некоторое негативное его воздействие на окружающую среду требует разработки рецептур эластомерных материалов с пониженным содержанием основного активатора вулканизации.

Целью работы было расширение ассортиментов веществ, выступающих в качестве активирующих добавок при вулканизации карбоцепных ненасыщенных каучуков и изучение влияния композиционных активаторов вулканизации на технологические и физико-механические свойства эластомерных материалов.

В качестве объектов исследования выбраны эфиры жирных кислот (ЭЖК), а также их аминокпроизводные. Сырьем для получения были растительные масла и животные жиры. Данные вещества синтезированы на кафедре технологии природных и синтетических полимеров, жиров и пищевой продукции ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет» под руководством д.т.н. О.В. Червакова.

На основании анализа результатов исследований метиловых эфиров жирных кислот, сырьем для получения которых были подсолнечное, рапсовое, соевое и кукурузное масла, а также куриный жир установлена зависимость эффективности применения данных соединений в качестве вторичного активатора от типа сырья, из которого синтезировали эфиры. Показано также, что при использовании данных соединений, а также их аминокпроизводных возможна полноценная замена традиционного активатора – стеариновой кислоты.

Учитывая актуальность снижения содержания оксида цинка в резиновых смесях, а также жидкую консистенцию ЭЖК изучены композиционные активаторы с использованием цинковых белил и эфиров жирных кислот различного типа. С целью снижения содержания оксида цинка композиционные ингредиенты дополнительно содержали наполнители, такие как каолин, таурит и карелит. Последние минералы могут также оказывать определенную активирующую способность в процессах серной вулканизации. Добавки получали путем перемешивания компонентов при различных температурах с целью установления оптимальных температурно-временных параметров процесса. По сравнению со стандартной системой активаторов (белила цинковые + стеариновая кислота) содержание оксида цинка снижается до 2,0–2,5 раз.

Проведена оценка кинетических параметров процесса вулканизации модельных резиновых смесей на основе различных карбоцепных ненасыщенных каучуков (натуральный, бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный). Рассчитаны энергии активации индукционного и главного периода вулканизации и установлена связь этих параметров с типом и количеством активаторов. Проведен анализ комплекса механических характеристик как модельных вулканизатов, так и промышленно используемых резиновых композиций для изготовления элементов шин и формовых резинотехнических изделий.

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

Установлено улучшение процессов диспергирования наполнителей при изготовлении резиновых смесей.

Показано, что в случае изготовления композиционных активаторов при повышенных температурах наблюдается некоторое возрастание эффективности их применения в составе резин. Это вероятно связано с образованием при таком способе изготовления цинковых солей жирных кислот, обеспечивающих указанный эффект в повышении свойств материалов.

Полученные результаты являются основанием для разработки и совершенствования рецептур экологично безопасных эластомерных материалов промышленного назначения.

**Прокопчук Н. Р., Клюев А. Ю.,
Лаптик И. О. (БГТУ)
Сырков А.Г.**

(ФГБОУВО «Санкт-Петербургский горный университет»)

ПОВЫШЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ МОДЕЛЬНОГО СОСТАВА ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМ СИНТЕТИЧЕСКИМ АЛМАЗОМ

Ранее [1] было показано, что модификация лакокрасочных материалов наноалмазными частицами позволяет получать защитные покрытия по стали с улучшенными адгезией, прочностью при ударе, твердостью, водостойкостью и стойкостью к водному раствору хлорида натрия. Предложен механизм действия наночастиц на структуру и свойства покрытий.

В настоящей работе рассматриваются результаты модифицирования модельного состава (МС) для точного литья ЗГВ-1 производства ОАО «Завод горного воска» (г.п. Свислочь, РБ) частицами ультрадисперсного синтетического алмаза (УДА). Метод литья по выплавляемым моделям позволяет максимально приблизить отливки из черных и цветных металлов к готовым деталям, а иногда получить литую деталь без дополнительной обработки перед сборкой.

В настоящее время на рынке стран ЕАЭС присутствуют достаточно эффективные МС, представленные фирмами России, Европы, США и ОАО «Завод горного воска», который присутствует с рядом МС. Базовым вариантом МС, выпускаемых белорусскими предприятиями, является МС марки ЗГВ-1. Он применяется до сих пор на предприятиях России и Беларуси из-за относительно низкой своей стоимости, хоть и уступает лучшим зарубежным аналогам по некоторым свойствам, в частности, по теплостойкости.

Цель работы – повысить теплостойкость МС ЗГВ-1 до уровня лучших зарубежных аналогов путем связывания компонентов композиции дополнительными физическими взаимодействиями, создаваемыми частицами УДА. УДА производится НП ЗАО «Синта» (г. Минск) согласно ТУ РБ 28619110.001-95). Это полидисперсный серый порошок со сферическими частицами размером (нм): 30, 40, 90, 100, 700 и 900) и удельной поверхностью 295 м²/г. На поверхности частиц находятся полярные функциональные группы: –COOH, –C–N–, –OH. УДА применяется в нескольких физических формах: сухой порошок (УДА СП), дисперсия в толуоле (УДА Т), дисперсия в бутилацетате (УДА БА) и водная дисперсия (УДА ВК).

Химический состав МС ЗГВ-1 представлен в [2]. Теплостойкость МС оценивали по двум параметрам: температуре размягчения и температуре каплепадения по Уббелюде. В предварительно нагретую массу МС згв-1 вводили расчетное количество (% масс.): 0,005; 0,05; 0,02; 0,01 и 0,1 наночастиц УДА порциями при перемешивании со скоростью 220 об/мин в течение 45 минут. На рисунках 1 и 2 представлены экспериментальные зависимости влияния концентрации частиц УДА, введенных в МС ЗГВ-1, на температуры размягчения и каплепадения.

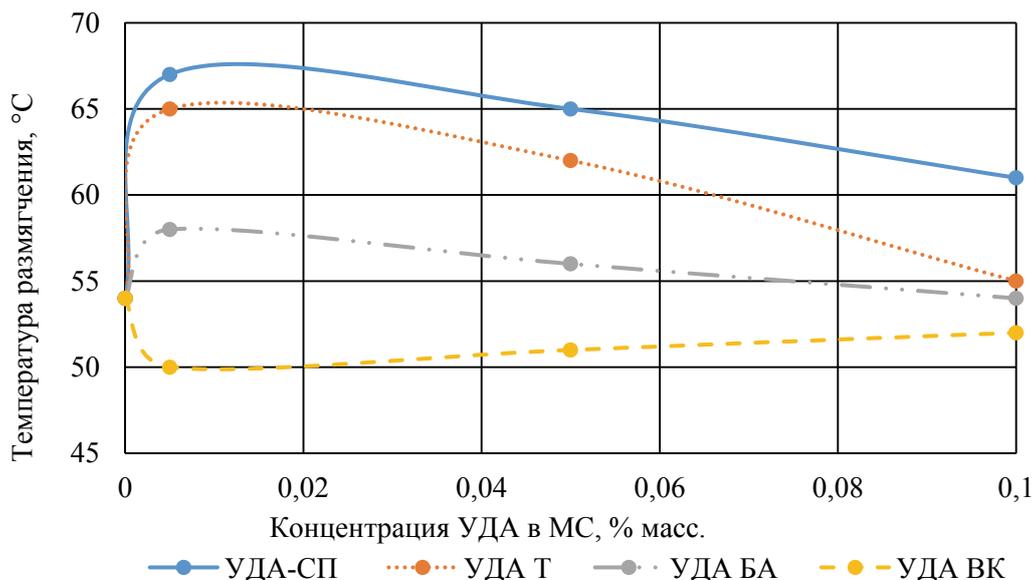


Рисунок 1 – Зависимость температуры размягчения от концентрации УДА

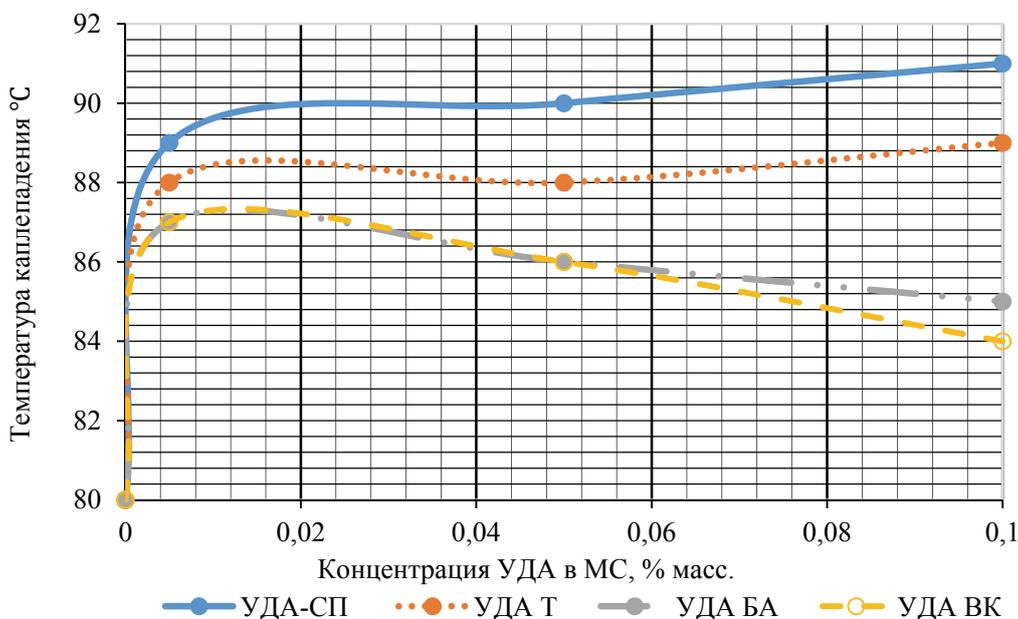


Рисунок 2 – Зависимость температуры каплепадения по Уббелюде от концентрации УДА

Видно, что они схожи по своему характеру: в начале при малых концентрациях УДА наблюдается резкий рост температур, затем этот рост замедляется, достигается максимум и температуры снижаются.

Экстремальный характер зависимостей на рисунках 1 и 2 можно объяснить следующим образом: в области концентраций наночастиц 0,001–0,005 % масс. формируется пространственная физическая сетка в результате взаимодействия полярных групп на поверхности наночастиц с полярными –COOH и –OH группами компонентов МС ЗГВ-1. Образуется дополнительная физическая сетка, пронизывающая весь объем композиционного состава. Для разрушения этой дополнительной сетки требуется дополнительная тепловая энергия. Таким образом теплостойкость МС повышается. При концентрации наночастиц 0,005 % масс. эта сетка наиболее однородная и плотная. При дальнейшем увеличении содержания наночастиц в МС в начале нарушается однородность физической сетки, а затем и ее плотность из-за сближения частиц УДА и их агрегации.

Достигнуто повышение теплостойкости МС ЗГВ-1 при очень малых концентрациях наноалмазных частиц: температуры размягчения на 12–12 °С и температуры каплепадения на 9–10 °С.

Исследования проводятся в рамках выполнения задания ГБ 21-171 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии»

подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы», задание 4.1.27.

Литература

1. Прокопчук Н.Р., Глоба А.И., Лаптик И.О., Сырков А.Г. Улучшение свойств покрытий по металлу наноалмазными частицами / Цветные металлы. – 2021. № 6. С. 55-58.

2. Ключев А.Ю., Прокопчук Н.Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. – Минск. БГТУ, 2020. – 412 с.

УДК 678.046.3

**Боброва В.В., Прокопчук Н.Р.,
Касперович А.В., Фарафонов В.Н. (БГТУ)
Ефремов С.А. (КНУ)
Антипов А.Ф. (ИК «Tenir»)**

ИННОВАЦИОННЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Важную роль в производстве резиновых изделий играют наполнители, способствующие улучшению качества технологических и фи-

зико-механических показателей резин, приданию им определенных специфических свойств и снижению стоимости продукции. Наиболее распространенными наполнителями для эластомерных композиций являются различные типы технического углерода и диоксида кремния. Однако из-за высокого энергопотребления и экологических проблем технический углерод часто находится в дефиците и по высокой цене [1].

В настоящее время исследователей привлекает идея создания углеродных материалов различного назначения из отходов растительного происхождения. Наиболее доступным и дешевым сырьевым источником представляется многотоннажный отход переработки риса – рисовая шелуха (РШ). Согласно литературным данным, при сжигании рисовой шелухи образуется от 17 до 20 % золы, состоящей примерно из 87-93 % опалового кремнезема и других примесей оксидов металлов, в зависимости от источника шелухи. Такой высокий процент кремнезема, смешивающегося с растительными волокнами, довольно редок в природе. При сжигании рисовой шелухи могут образовываться два типа продуктов, в зависимости от того, является ли сжигание полным или неполным. Это зола рисовой шелухи и карбонизированная рисовая шелуха (КРШ) соответственно [2]. Пористые углеродные материалы, используемые в качестве наполнителей для эластомерных композиций, обычно получают из РШ путем их карбонизации в инертной среде при оптимальной температуре с последующей механической активацией.

В результате исследования были изучены свойства золы, полученной при термообработке РШ в оптимальном диапазоне температур. Средняя удельная площадь поверхности частиц составила $36 \text{ м}^2/\text{г}$. Частицы золы имели средний размер 50,9 мкм.

Морфологию и структуру образца КРШ анализировали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV при разном увеличении (рис. 1, 2).



Рисунок 1 – SEM-изображение КРШ при увеличении $\times 100$

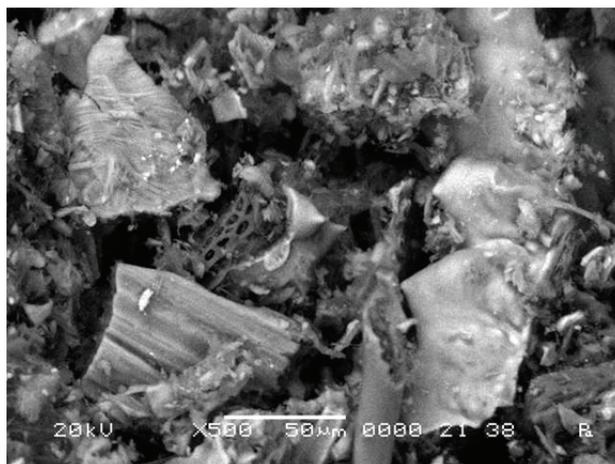


Рисунок 2 – SEM-изображение РКШ при увеличении ×500

Анализ SEM-изображений структуры исследуемого композиционного материала показал, что он представляет собой необычный по структуре композит с равномерным распределением высокодисперсных кристаллических частиц в аморфной углеродной матрице. Углерод в таком материале – некристаллический с метастабильной структурой, не способный к графитизации, обладает многими свойствами естественного и искусственного углерода. Для установления элементного состава были проведены исследования на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав карбонизированной РШ

Структурный элемент	Содержание, %
Углерод	47,26
SiO ₂	50,38
Na ₂ O	0,04
MgO	0,16
Al ₂ O ₃	0,01
P ₂ O ₅	0,11
K ₂ O	1,72
CaO	0,28
TiO ₂	0,01
MnO	0,02
Fe ₂ O ₃	0,01

РШ является перспективным сырьем – дешевым, возобновляемым, с постоянным химическим составом для региона выращивания риса и сортов растений. В течение нескольких последних десятилетий были разработаны различные экономически оправданные области

применения этого продукта. Перспективным направлением является использование КРШ в эластомерных композициях в качестве наполнителя.

Литература

1. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Изд. центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.

2. Sac-Oui P., Rakdee C., Thanmathorn P. Use of rice husk as filler in nature rubber vulcanizates: In comparison with other commercial fillers // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – Vol. 83. – № 11. – P. 2485–2493.

УДК 541.15

Богдевич Д.И., Рагожкин Н.С., Валько Н.Г.
(ГрГУ им. Янки Купалы)
Касперович А.В. (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО И РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Постоянное повышение требований, предъявляемых конечными потребителями лакокрасочных материалов, а также внедрение экологически безопасных материалов в легкую промышленность обуславливают рост требований к водным дисперсиям, интенсифицируя разработки новых способов модификации лакокрасочных материалов с целью формирования слоев с требуемыми структурой и свойствами [1].

Представлены результаты исследования влияния ультрафиолетового и рентгеновского излучения на структуру и свойства акриловых полимеров на водной основе.

Влияние ультрафиолетового и рентгеновского излучения на структуру покрытий исследовалось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М.

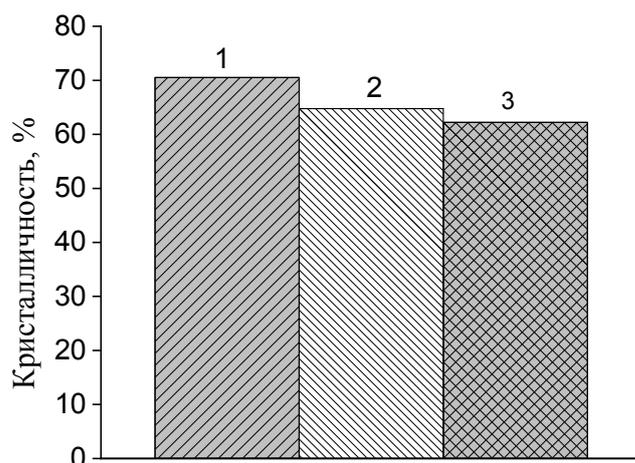
Для выявления влияния ультрафиолетового и рентгеновского излучения на структуру покрытий использовалась промышленно выпускаемая акриловая краска ВДК Alpina.

Покрытия наносились на очищенные и обезжиренные подложки из стали 08кп тонким равномерным слоем. После нанесения образцы

отверждались при воздействии ультрафиолетового и рентгеновского излучения в течение 30, 60 и 90 мин, соответственно.

Для выявления влияния облучения на структуру облучаемых акрилатов методом рентгеноструктурного анализа были проведены исследования степени кристалличности и степени аморфности покрытий.

На рисунке 1 приведены результаты исследования степени кристалличности покрытий, отвержденных при комнатной температуре, при воздействии ультрафиолетового и рентгеновского излучений.



**Рисунок 1 – Степень кристалличности акриловых покрытий:
1 – к.о.; 2 – обл. УФ-излучением;
3 – обл. рентгеновским излучением**

Видно, что степень кристалличности покрытий зависит от режимов отверждения. Обнаружено, что влияние ультрафиолетового и рентгеновского излучения на структуру акрилатов на водной основе приводит к уменьшению степени кристалличности покрытий от 70% (для контрольных необлучаемых покрытий) до 62% у облученных рентгеновским и УФ-излучением, что указывает на увеличение степени аморфности покрытия.

Литература

1. Valko, N. Structure and properties of paint coatings irradiated by ultraviolet rays / N.Valko, A. Hloba, A. Kasperovich // 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, Tomsk, 14–26 sept. 2020 / Tomsk Polytechnic University; ed.: G. Mesyats [et al.]. – Tomsk, 2020. – P. 1024–1027.

Книга В.А., Валько Н.Г. (ГрГУ им. Янки Купалы)
Касперович А.В., Барашко О.Г. (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО И РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ ПРИ РАЗРЫВЕ ЭЛАСТОМЕРОВ

Представлены результаты исследования на прочность при разрыве эластомеров специального назначения, облученных рентгеновским и УФ-излучением. Актуальность работы связана с активно развивающимся направлением в области разработки новых технологических приемов радиационного модифицирования эластомерных композиций, целью которых является формирование радиационно-стойких слоев и изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками [1].

Для исследования на прочность при разрыве использовалась машина разрывная по ГОСТ 28840 со шкалой силоизмерителя 2450 Н (250 кгс) [2]. Испытания проводились при температуре $(23\pm 2)^\circ\text{C}$ со скоростью движения подвижного захвата разрывной машины 25,0 мм /мин.

В ходе проведения эксперимента прочности на разрыв были исследованы образцы до облучения и после облучения рентгеновским (0,154 нм) и ультрафиолетовым (207 нм) излучением. Во время проведения эксперимента были получены данные по прилагаемой силе, требуемой для разрыва.

На рисунках 1 и 2 приведены результаты исследования характера разрыва эластомеров специального назначения, облученных рентгеновским и УФ-излучением.

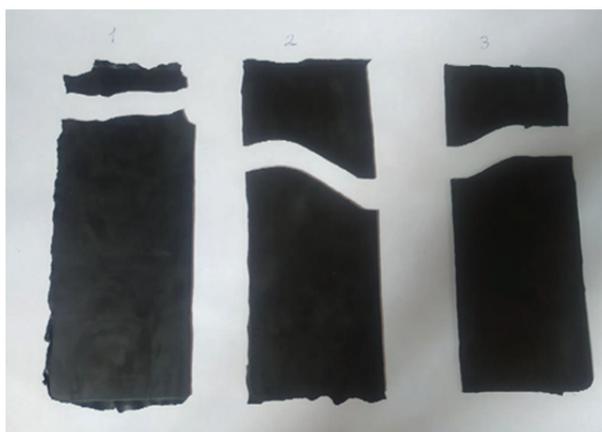
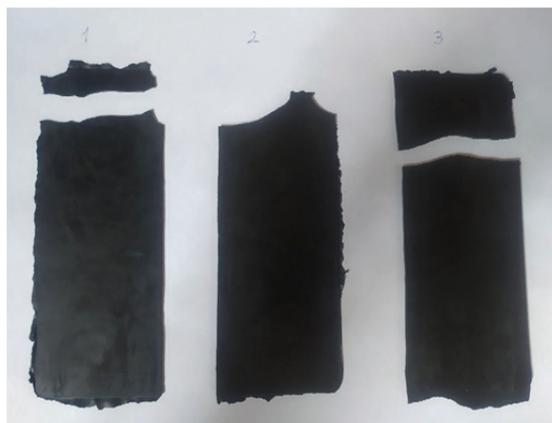


Рисунок 1 – Разрыв эластомеров, облученных рентгеновским излучением с различной мощностью экспозиционной дозы рентгеновского излучения: 1 – контрольный образец (0 кР/ч); 2 – 50 кР/ч, 3 – 100 кР/ч



**Рисунок 2 – Разрыв эластомеров, облученных УФ-излучением:
1 – контрольный образец; 2 – образец облученный УФ в течение 30 мин,
3 – образец облученный УФ в течение 60 мин.**

Анализ полученных данных позволил рассчитать условную прочность при разрыве. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты исследований

Параметры облучения	Сила, вызывающая разрыв образца P_p (Н)	Ширина образца до испытания b_0 (мм)	Условная прочность образцов лопаток f_p (МПа)
Контрольный	1020	58	16,09
УФ 30 мин	1400	58	17,59
УФ 60 мин	1720	58	19,77
X rays 30 мин	2140	58	18,45
X rays 60 мин	2480	58	19,44

Исходя из результатов эксперимента, можно сделать вывод, что с увеличением степени кристалличности, выше прочность и меньше растяжение резины, что связано, в первую очередь со степенью кристалличности резины. Чем выше степень кристалличности, тем больше резина подвержена растяжению, при этом прочность её уменьшается.

Литература

1. 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.

2. Машины для испытания материалов на растяжение, сжатие и изгиб. Общие технические требования: ГОСТ 28840-90. – Введ. 1993.01.01. – СССР: Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 29.12.90 N 3530.

НОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ ПОЛЬЗОВАТЕЛЬСКОГО ИНТЕРФЕЙСА ERP-СИСТЕМ

В настоящее время осуществляется появление интеллектуальных ERP-продуктов (i-ERP), главной задачей которых является поддержка процессов цифровой трансформации производств благодаря использованию облачных и мобильных технологий, предикативной аналитики, машинного обучения и углубленной автоматизации бизнес-процессов на их основе. Это обусловлено тем, что традиционные ERP-системы сильно адаптированы к потребностям конкретных организаций и производств и не позволяют быстро ввести новые переменные/показатели или произвести изменение без остановки системы. Приводит это к тому, что обычно приходится тратить огромное количество времени и ресурсов на переобучение моделей управления.

В работе рассмотрены изменения в пользовательском интерфейсе i-ERP-систем, с учетом достижений в области обработки естественного языка на основе методов глубокого обучения, т.е. обучения многоуровневых («глубоких») нейронных сетей на больших объемах данных. Эти задачи могут включать в себя: формирование ответов на вопросы; анализ эмоциональной окраски высказываний диспетчеров и операторов при эксплуатации производственных процессов; нахождение текста, соответствующего изображению (генерацию подписи к входному изображению); машинный перевод; распознавание речи; морфологическую разметку; извлечение сущностей. Эти механизмы начинают реализовываться в i-ERP с целью улучшения пользовательских интерфейсов и автоматизированной обработки информации.

Так как ключевое требование производства, как к традиционным ERP-системам, так и i-ERP-системам, заключается в их способности оперативно поддерживать изменения, то проведен анализ программных продуктов ERP-систем относительно возможностей применимости элементов искусственного интеллекта в их пользовательском интерфейсе: SAP Business One, Syspro ERP, Microsoft Dynamics, Oracle NetSuite и WordDay ERP. Данный анализ показал, что их использование требует продуманной дифференциации и учета специфики эксплуатации, однако является важным компонентом для создания формирования и гибкого интеллектуального производства.

**Широкова Е.С., Шилов И.Б., Новикова А.Д.,
Рыкова А.Д., Данилова А.О. (ВятГУ)
Касперович А.В. (БГТУ)**

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕСЕВЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕГЕНЕРАТА

Отходы из полимерных материалов представляют серьезную угрозу для окружающей среды. Наиболее эффективным ответом на эту угрозу является переработка и повторное использование полимерных продуктов по истечении срока их эксплуатации. Так в резиновой промышленности снизить количество образующихся отходов удастся за счет их переработки в регенерат. Процесс регенерации придает материалу необходимую степень пластичности и тем самым позволяет смешивать его с другими полимерами.

Регенераты, полученные из целых шин и регенераты, полученные из автомобильных камер, являются двумя основными типами регенератов, производимыми в мире [1]. Традиционно их используют для частичной или полной замены каучука в резиновых смесях. Совершенствование технологии регенерации и повышение качества получаемого продукта приводят к постоянному расширению сферы их применения. В данной работе предпринята попытка получения смешаного термоэластопласта на основе регенерата, полученного из цельной шины и регенерата, полученного из автомобильных камер.

Объектами исследования являлись композиции (смесевые термоэластопласты) на основе регенерата марки NRS 40R (ф. GRP Ltd.) и полипропилена марки PP H-030 и регенерата марки EPS60E (ф. GRP Ltd.) и полипропилена марки PP H-030 (соотношение компонентов в смесях составляло 1:1).

Смешение композиций осуществляли с использованием роторного микросмесителя типа Vrabender объемом на 0,1 л (производства Россия). Смешение проводили в течение 15 минут при 180 °С и частоте вращения роторов 80 об/мин.

Для полученных композиций оценивали технологические (показатель текучести расплава) и упруго-прочностные свойства.

Показатель текучести расплава (ПТР) оценивался согласно ASTM D 1238 при температуре 190 °С и нагрузке 5 кг на приборе ПТР-Лаб-02 (Санкт-Петербург, Россия).

Упруго-прочностные свойства оценивали в соответствии с ASTM D638 – 14 с использованием Autograph AG–X 5 kN ф. Shimadzu (Киото, Япония) при комнатной температуре и скорости движения активного захвата 50 мм/мин. Образцы вырубали из пластин толщиной 2 мм, полученных методом горячего прессования при температуре 190 °С в течение 20 минут.

Результаты испытаний полученных смесевых термоэластопластов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний полученных смесевых термоэластопластов

Показатель	Значение	
	ТЭП на основе NRS 40R и PP H-030	ТЭП на основе EPS60E и PP H-030
Показатель текучести расплава, г/10 мин	6,7	10
Предел прочности при растяжении, МПа	7,4	6,9
Удлинение при разрушении, %	9,5	9,0

Как видно из представленной таблицы, полученные материалы могут быть переработаны в изделие методом литья под давлением (показатель текучести расплава более 3,0 г/10 мин) и имеют удовлетворительные прочностные свойства. Однако низкие значения удлинения при разрыве не позволяют классифицировать их как термоэластопласт [2, 3], что предположительно связано с преобладанием в составе пластической фазы.

Таким образом исследованные регенераты представляют интерес для расширения сырьевой базы полимерных материалов.

Литература

1. Saputra, R. Current progress in waste tire rubber devulcanization / R. Saputra, R. Walvekar, M. Khalid, N.M. Mubarak, M. Sillanpää // Chemosphere. – 2021. – Vol.265. – 129033.
2. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Под ред. Дика Дж.С.; Пер. с англ. под ред. Шершнева В.А. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
3. Термоэластопласты / Холден Г., Крихедьдорф Х.Р., Куирк Р.П., перевод с англ. под ред. Смирнова Л.Б. – 3-е изд. – Санкт-Петербург: ЦОП Профессия, 2011. – 720 с.

**Прокопчук Н.Р., Крутько Э.Т.,
Мартинкевич А.А., Глоба А.И. (БГТУ)
Якимцова Л.Б., (БГУ)**

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ. СИНТЕЗ. СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ

Одним из приоритетных направлений развития научных исследований в области высокомолекулярных соединений в Республике Беларусь является разработка новых перспективных материалов для наукоемких технологий. Решение этой проблемы возможно путем создания высокотермостойких пленкообразующих композиций, из которых формируются покрытия с хорошими электроизоляционными, адгезионными, планаризирующими характеристиками. В полной мере таким требованиям удовлетворяют полиимидные материалы благодаря уникальным свойствам этих полимеров: высокой термической стабильности, хорошим механическим и электрофизическим показателям, устойчивости к воздействию высоких энергий, сохраняющимся в широком температурном интервале, отличной планаризуемости. Способы нанесения слоев из полиимидных материалов более просты по сравнению с неорганическими диэлектриками. Незаменимыми материалами в полупроводниковой промышленности являются фоторезисты – светочувствительные составы, используемые при производстве интегральных схем, их используют также для изготовления фотошаблонов [1]. Необходимо отметить, что существующие методы регулирования эксплуатационных свойств полиимидов основаны, главным образом, на эмпирическом подходе, при котором важную роль играют опыт и интуиция экспериментатора. Однако эффективнее было бы иметь концепцию направленного регулирования конфигурации макромолекул полиимидов и их надмолекулярной организации с целью создания материалов с заданными свойствами. В данной работе авторами систематизированы исследования по установлению влияния химического строения диаминов и диангидридов разнообразного строения на конформацию макромолекул полиимидов циклоалифатического и ароматического строения, выявлены зависимости устойчивости полиимидных материалов в физических полях (прежде всего в температурном и механическом) от энергии межмолекулярных взаимодействий, гибкости макромолекул и др.

В данной работе показано, что подбирая условия термообработки с учетом химического строения модификаторов различной природы,

можно регулировать процесс структурирования промышленно-производимого форполимера полиимида, получаемого двухстадийным синтезом на основе диангида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида. Предположение об образовании трехмерной структуры в системе исходного линейного форполимера полиимида при термообработке полиамидокислотных пленок, содержащих модификатор, подтверждено результатами проведенных термомеханических исследований, а также методами обращенной газовой хроматографии, ИК-спектрофотометрическими исследованиями, динамической сканирующей калориметрии. Кроме того, было установлено, что регулирование свойств образующихся сетчатых полимеров возможно не только путем изменения количественного состава композиций, но и варьированием величины молекулярной массы форполимера – соответствующей полиамидокислоты [2–6].

Использование в качестве модификатора полипиромеллитимида борсодержащих соединений [7] позволило повысить термостойкость пленочных композиций полиимида, что, вероятно, связано с образованием в полиимиде пространственной сетки за счет возможного взаимодействия кислорода и борсодержащих групп, соответственно, с амидными группами макромолекул полиамидокислоты в процессе термообработки.

Существенным преимуществом разработанного авторами одностадийного способа получения полиимидов по сравнению с двухстадийным является отсутствие деструктивных процессов при проведении реакции в высококипящем растворителе ароматического типа, а полученный раствор можно непосредственно использовать для изготовления лаков, пленок, волокон, связующих без последующей термообработки [6].

Литература

1. Крутько Э.Т., Журавлева М.В., Мартинкевич А.А., Прокопчук Н.Р. Использование полиимидов в процессе фотолитографии // Труды БГТУ. Сер. Химия и технология органических веществ и биотехнология. – 2016. – № 4 (186). – С. 59–66.
2. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Химическая модификация полипиромеллитимида // Полимерные материалы и технологии. – 2017. – Т. 3, № 1. – С. 33–47.
3. Глоба А.И., Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Полиимидное связующее для герметизирующих компаундов и планаризирующих покрытий // Клеи. Герметики. Технологии. – 2018. – № 8. – С. 3–8.

4. Глоба А.И., Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Модифицирование поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида металлоорганическими соединениями // Полимерные материалы и технологии. – 2019. – Т. 5, № 2. – С. 19–26.

5. Мартинкевич А.А., Глоба А.И., Прокопчук Н.Р., Воробьева Т.Н., Крутько Э.Т. Разработка полиимидных композиций для функциональных покрытий // Труды БГТУ. Сер. Химические технологии, биотехнологии и геоэкология. – 2019. – № 2. – С. 176–181.

6. Патент РБ №22098. Грачек В.И., Поликарпов А.П., Журавлева М.В., Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. / Бис(пирокатехин)борат пиперазина в качестве катализатора получения растворимых полиимидов // МПК C07F 5/04, C08F 4/00, C07D 241/00 (2006/01). – 04.05.2018. по заявке № а20150451. опубл. Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуальнай уласнасці. – 2018.

7. Грачек В.И., Якимцова Л.Б., Крутько Э.Т. Новая каталитическая система в процессах получения имидосодержащих композиционных материалов // Материалы доклада VIII Международной научно-технической конференции «АИСТ-«2021». 12–14 октября 2021 г. Минск, Беларусь. – С. 90–92.

УДК 678.04

**Люштык А.Ю., Каюшников С.Н., Грабко Ю.В.,
Цветкова Е.И., Прокопович Я.М.**

(ОАО «Белшина»)

Шашок Ж.С., Усс Е.П., Кротова О.А. Лешкевич А.В.
(БГТУ)

СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМ КРЕМНЕКИСЛОТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Постоянно возрастающее применение кремнекислотного наполнителя (ККН) в промышленности шин и резинотехнических изделий обусловлено тем, что в сравнении с высокоактивными марками углеродных наполнителей – технического углерода, он обеспечивает значительное понижение гистерезисных потерь, повышение диэлектрических характеристик резин, существенное улучшение адгезионных свойств (клеякости) резиновых смесей при относительно незначительном снижении упруго-прочностных свойств и износостойкости вулканизатов [1–3]. В шинной промышленности применение ККН обеспечивает более высокое сопротивление скольжению шин с про-

тектором, содержащим полибутадиен, а также улучшенное сопротивление раздиру, образованию и разрастанию трещин [4, 5].

Целью работы являлось определение влияния типа полимера и дозировки связующего агента на технологические свойства модельных резиновых смесей на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков ДССК 2163 и ДССК 2560М27.

В качестве объектов исследования использовался высокодисперсный кремнекислотный наполнитель марки Zeosil Premium 200MP, который вводился в дозировке 60,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука и каплинг-агент, представляющий собой смесь бифункционального серосодержащего органосилана (бис-(триэтоксисилилпропил)-тетрасульфид наиболее известного под торговой маркой Si 69 (TESPT)) и технического углерода типа N330 в соотношении 1:1 по массе. В таблице приведены результаты определения технологических свойств исследуемых эластомерных композиций.

Из представленных данных видно, что с увеличением дозировки органосилана в эластомерных композициях на основе исследуемых каучуков вязкость по Муни резиновых смесей уменьшается, что свидетельствует о более полном протекании процесса гидрофобизирования поверхности наполнителя и увеличении степени взаимодействия полимера с ККН. Аналогичны зависимости изменения свойств от дозировки каплинг-агента выявлены и для комплексного динамического модуля, т.е. увеличение содержания органосилана приводит к улучшению диспергирования наполнителя в объеме эластомерной матрицы.

Таблица – Технологические свойства исследуемых резиновых смесей

Дозировка силана, мас. ч.	ДССК-2163			ДССК-2560М27		
	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	Когезион- ная проч- ность, МПа	Комплек- сный дина- мический модуль, кПа	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	Когези- онная проч- ность, МПа	Комплек- сный динами- ческий модуль, кПа
11,7	64	0,23	214,0	72	0,38	365,1
12,7	64	0,24	215,9	72	0,39	361,0
14,7	63	0,27	215,7	69	0,36	336,7

В то же время значение когезионной прочности резиновых смесей для композиций на основе ДССК-2163 с увеличением дозировки связующего агента повышается, а для композиций на основе ДССК-2560М27 наибольшее значение когезионной прочности выявлено при содержании силана в дозировке 12,7 мас. ч., при дальнейшем увеличении связующего агента когезионная прочность уменьшается на

7,9%. Установленный характер различия прочностных свойств резиновых смесей может быть обусловлен различиями состава полимера, а именно маслонаполненностью каучука, что необходимо учитывать при разработке рецептур производственных резиновых смесей

Литература

1. Каблов В.Ф., Аксёнов В.И. Современные тенденции применения каучуков и наполнителей в рецептуре резин // Промышленное производство и использование эластомеров. –2018. – № 3. – С. 24–34.

2. Гришин Б.С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. – Казань: КГНИТУ, 2016. – 360 с.

3. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. – М.: Научное издание, 2008. – 383 с.

4. Ahn B., Kim D., Kim K., Kim I.J., Kim H.J., Kang C.H., Lee J.Y., Kim W. Effect of the functional group of silanes on the modification of silica surface and the physical properties of solution styrene-butadiene rubber/silica composites // Composite Interfaces. – 2019. – Vol. 26, № 7. – P. 585–596.

5. Das S., Chattopadhyay S., Dhanania S., Bhowmick A.K. Improved dispersion and physico-mechanical properties of rubber/silica composites through new silane grafting // Journal of Applied Polymer Science. – 2020. – Vol. 60, № 12. – P. 3115–3134.

УДК 678.04

**Шашок Ж.С., Усс Е.П., Кротова О.А. Лешкевич А.В. (БГТУ)
Карманова О.В., Тихомиров С.Г. (ФГБОУ ВО ВГУИТ)**

ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ДОБАВКАМИ БУТИЛОВОГО РЕГЕНЕРАТА

Бутилкаучук и его вулканизаты, имеющие в строении основной цепи четвертичный атом углерода, в процессе радиационного излучения подвергаются деструкции с разрывом макромолекул. Это позволяет получать регенерат бутилкаучука методом радиационной деструкции. 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 термомеханической переработки отходов бутилкаучука [1].

Введение добавок радиационного регенерата бутилкаучука приводит к некоторому повышению технических, динамических и технологических свойства диафрагменных, автокамерных и каркасных резин [2].

Целью работы являлось определение влияния добавок бутилового регенерата на технические свойства эластомерных композиции на основе хлорбутилкаучука (ХБК).

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 исследований основных упруго-прочностных свойств резин на основе хлорбутилового каучука с добавками регенерата представлены в таблице 1.

Из представленных данных видно, что при введении в эластомерные композиции на основе ХБК добавок бутилового регенерата и с увеличением их дозировки показатель условного напряжения при заданном удлинении изменяется незначительно. В данном случае для резин с БК(30) значение условного напряжения при заданном удлинении находится в пределах от 5,3 МПа (при добавлении 5,00 мас. ч. бутилового регенерата) до 4,8 МПа (при добавлении 20,0 мас. ч. бутилового регенерата), а для резины без добавки указанный показатель равен 4,7 МПа. Вулканизаты, содержащие регенерат типа БК(50) характеризуются несколько меньшими (до 6,3%) значениями условного напряжения при 300%-ом удлинении.

Таблица 1 – Упруго-прочностные свойства резин с добавками бутилового регенерата

Дозировка бутилового регенерата	Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
без регенерата	4,7	10,0	640
с 5,0 мас. ч. БК (30)	5,3	10,1	600
с 5,0 мас. ч. БК (50)	4,7	9,9	640
с 10,0 мас. ч. БК (30)	5,1	9,9	580
с 10,0 мас. ч. БК (50)	4,6	9,9	620
с 15,0 мас. ч. БК (30)	4,9	9,5	580
с 15,0 мас. ч. БК (50)	4,6	9,1	580
с 20,0 мас. ч. БК (30)	4,8	9,3	570
с 20,0 мас. ч. БК (50)	4,4	9,1	590

Показатель условной прочности при растяжении резин с увеличением содержания в их объеме бутилового регенерата уменьшается. При этом наименьшее изменение указанного показателя установлено при использовании в составе смеси 5,0 и 10,0 мас. ч. регенерата. Аналогичная зависимость выявлена и для показателя относительного удлинения при разрыве. Следует отметить, что вулканизаты, содержащие бутиловый регенерат типа БК(50), характеризуются несколько более высоким показателем эластических свойств. Резины с бутиловым регенератом типа БК(30) с увеличением его содержания имеют значение относительного удлинения при разрыве от 600 до 570%, а резины с БК(50) – от 640 до 590%.

В таблице 2 приведены результаты определения изменения основных упруго-прочностных показателей резин после теплового старения (при температуре 100°C в течении 72 ч).

Установлено, что использование добавок бутилового регенерата в дозировке 5,0 и 10,0 мас. ч. в резинах на основе ХБК способствует повышению стойкости вулканизатов к тепловому старению. Так, изменение относительного удлинения при разрыве для резины без добавки регенерата составляет –12,5%, а для резин с указанными дозировками регенерата находится в пределах от –5,3% до –11,9%.

Таблица 2 – Изменение относительного удлинения при разрыве (S_ϵ) и условной прочности при растяжении (S_σ) исследуемых резин с добавками регенерата

Дозировка бутилового регенерата	S_ϵ , %	S_σ , %
без регенерата	–12,5	0,4
с 5,0 мас. ч. БК (30)	–5,3	2,0
с 5,0 мас. ч. БК (50)	–8,3	2,5
с 10,0 мас. ч. БК (30)	–6,9	1,2
с 10,0 мас. ч. БК (50)	–11,5	1,6
с 15,0 мас. ч. БК (30)	–11,9	0,7
с 15,0 мас. ч. БК (50)	–15,0	0,9
с 20,0 мас. ч. БК (30)	–13,6	4,9
с 20,0 мас. ч. БК (50)	–18,8	–0,4

В то же время определение изменений условной прочности при растяжении резин показало, что вулканизаты, содержащие бутиловый регенерат в дозировках до 15,0 мас. ч., имеют более высокие прочностные показатели после теплового старения. В случае композиций с 20,0 мас. ч. регенерата выявлено наибольшее изменение упруго-прочностных показателей при воздействии повышенной температуры и кислорода воздуха.

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 упруго-прочностные показатели резин и способствует повышению их стойкости к тепловому старению.

Литература

1. Ito, M. The methodology study of time accelerated irradiation of elastomers / M. Ito // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2005. – Vol. 236. – Is. 1–4. – P. 229–234.

2. Радиационная химия полимеров / В.Я. Кабанов [и др.] // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 5–21.

УДК 678.046

Усс Е.П., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С.,
Вишневский К.В., Ключев А.Ю. (БГТУ)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КАНИФОЛЕСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ

В настоящее время канифоль является незаменимой сырьевой базой для получения разнообразных продуктов, отличающихся структурой, физико-химическими свойствами и областью применения. Продукты на ее основе широко применяются в различных отраслях, например, в целлюлозно-бумажной, парфюмерной, химической, резинотехнической, лакокрасочной, электротехнической промышленности и др. [1].

Целью работы являлось исследование влияния добавок на основе производных канифоли на пластоэластические и релаксационные характеристики модельных эластомерных композиций.

В качестве объектов исследования были использованы ненаполненные эластомерные композиции на основе синтетического полиизопренового каучука. Приготовление модельных резиновых смесей осуществлялось на лабораторных вальцах в соответствии с ГОСТ 14925-79. В исследуемые композиции вводились канифолетерпеностирольномалеиновые аддукты (КТСМА) с различными физико-химическими характеристиками. Добавки КТСМА были получены путем обработки смеси терпентина и стирола малеиновым ангидри-

дом при температуре $190 \pm 5^\circ\text{C}$ с последующей отгонкой остатков непрореагировавших компонентов. Для получения добавок использована смесь терпентина и стирола при соотношении соответственно, мас. %: 95/5 – 30/70, а малеиновый ангидрид – в количестве 46–83% от массы реакционной смеси [2]. Добавки КТСМА вводились в модельные резиновые смеси в дозировках 1,0 и 2,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. В качестве образца сравнения использовали ненаполненную эластомерную композицию, содержащую канифоль в равноценных с исследуемыми добавками дозировках.

Определение показателей вязкости по Муни и коэффициента релаксации эластомерных композиций проводили на вискозиметре со сдвиговым ротором согласно ГОСТ Р 54552-2011 [3]. Результаты исследования вязкости по Муни и релаксации напряжений модельных резиновых смесей [2] с добавками КТСМА представлены в таблице.

Таблица – Пластоэластические характеристики модельных резиновых смесей с добавками КТСМА

Наименование добавки	Дозировка добавки	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни	Коэффициент релаксации, %
Канифоль	1,0	8,3	73,5
	2,0	8,4	72,6
КТСМА 95:5*	1,0	9,7	73,2
	2,0	11,3	73,5
КТСМА 90:10*	1,0	11,1	72,1
	2,0	11,8	73,7
КТСМА 80:20*	1,0	9,1	73,6
	2,0	10,7	75,7
КТСМА 70:30*	1,0	7,7	74,0
	2,0	9,9	77,8

Примечание. * – цифрами указано соотношение терпентина/стирола, используемых для получения добавок КТСМА.

Из представленных данных видно, что при введении в резиновую смесь на основе полиизопренового каучука добавок КТСМА и с увеличением их содержания вязкость по Муни ненаполненных эластомерных композиций увеличивается, за исключением образца, содержащего добавку КТСМА 70:30 в дозировке 1,0 мас.ч. Так, вязкость по Муни образца сравнения составляет 8,3–8,4 усл. ед. Муни, а при использовании добавок КТСМА показатель вязкости изменяется в диапазоне 7,7–11,8 усл. ед. Муни. Наибольшее увеличение (до 40%) вязкости по Муни выявлено для образцов смесей с добавкой КТСМА

95:5 в дозировке 2,0 мас.ч. и добавками КТСМА 90:10 в дозировках 1,0 и 2,0 мас.ч. Изменение вязкости по Муни модельных резиновых смесей при введении канифолетерпеностирольномалеиновых аддуктов может быть связано с затруднением конформационных переходов при сдвиговых деформациях из-за наличия объемного заместителя в составе применяемых добавок. Необходимо отметить, что с увеличением содержания стирольной составляющей в составе добавок КТСМА показатель вязкости снижается. Наименьшие значения вязкости по Муни определены у образца, содержащего добавку КТСМА 70:30. Повышение пластифицирующего действия исследуемых добавок при увеличении в них содержания стирола может быть обусловлено изменением плотности упаковки полимерных цепей под влиянием стерического фактора.

Анализ полученных данных показал, что введение добавок КТСМА не оказывает существенного влияния на протекание релаксационных процессов в ненаполненных резиновых смесях. В данном случае при равнозначной замене канифоли на добавки КТСМА изменение значений коэффициентов релаксации резиновых смесей не превышает 5,2%.

Таким образом, установлено, что применение канифолетерпеностирольномалеиновых аддуктов в дозировках 1,0 и 2,0 мас. ч. в эластомерных композициях на основе полиизопренового каучука приводит к некоторому повышению вязкости по Муни резиновых смесей. Показано, что с увеличением содержания стирольной составляющей в составе добавок КТСМА повышается пластифицирующее действие вводимых компонентов. Определено, что добавки КТСМА оказывают незначительное влияние на релаксационные процессы, протекающие в эластомерной матрице. Наибольшее изменение коэффициента релаксации составило $\pm 5,2\%$ по сравнению с образцом, содержащим канифоль.

Литература

1. Флейшер, В. Л. Модифицированная канифоль: получение, свойства и применение : монография / В. Л. Флейшер, Н. В. Черная. – Минск: БГТУ, 2019. – 305 с. – ISBN 978-985-530-779-3.
2. Получение, изучение состава и свойств канифолетерпеностирольномалеиновых смол / А.Ю. Ключев [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2020. – № 2. – С. 5–12.
3. 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.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ГПХ ДЛЯ ОЦЕНКИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НК РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Гельпроникающая хроматография (ГПХ) – это особый тип жидкостной хроматографии, который подходит для анализа натуральных и синтетических каучуков и позволяет разделять различные компоненты полимера в зависимости от размера молекулы, получать данные о молекулярно-массовом распределении (ММР) каучука (или его полидисперсности).

ММР влияет на многие физические характеристики полимеров: увеличение молекулярной массы ведет к увеличению прочности полимеров и, следовательно, к улучшению эксплуатационных свойств материала, в то время как увеличение ширины распределения (полидисперсности) ведет к ухудшению эксплуатационных свойств, но улучшает обрабатываемость материала.

В процессе пластикации или смешения при температурах выше 100 °С, происходит изменение молекулярной массы каучука, что обусловлено протеканием в полимере термоокислительных процессов. Деструкция каучука при вальцевании отрицательно сказывается на молекулярном весе и механических свойствах пленки каучука. В результате пластикации полимер нагревается, средняя молекулярная масса уменьшается и его физико-механические свойства, как правило, ухудшаются.

Методом ГПХ для натурального каучука различных производителей получены экспериментальные значения средневесовых молекулярных масс образцов полимера, подвергнутых механической и термической обработке.

Исследование ММР натурального каучука различных производителей методом ГПХ проведено с использованием рефрактометрического детектора; в качестве элюента – тетрагидрофуран (ТГФ); скорость элюирования – 1 мл/мин при температуре 45°С; концентрация растворов \square 1,5 мг/мл, объем вводимой пробы – 20 мкл. Величины M_n и M_w полимеров рассчитаны по кривым элюирования, основанным на калибровочных зависимостях, полученных с применением полистирольных стандартов EasiVial.

С целью оценки изменения ММР для каждой анализируемой партии каучука подготавливались пробы следующим образом:

- образец № 1 – невальцованный каучук;
- образец № 2 – пробу НК массой (250 ± 5) г пропустили 6 раз через вальцы с зазором между валками $(1,69 \pm 0,17)$ мм при температуре валков, поддерживаемой на уровне комнатной;
- образец № 3 – (20 ± 2) г образца № 2 пропустили 2 раза между валками при температуре $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$, сложили вдвое, прогнали через зазор, отрегулированный таким образом, чтобы конечная толщина листа составляла $(3,4 \pm 0,2)$ мм;
- образец №4 – образец № 3 состарили при 140°C в течение 30 мин.

Таблица – Экспериментальные значения средневесовых молекулярных масс НК различных производителей

Марка каучука, производитель	Диапазон средневесовых молекулярных масс (M_w) для исследованных партий каучука, г/моль			
	образец №1	образец №2	образец №3	образец №4
РАKRUB-10 Кот-д'Ивуар, Societe des Caoutchoucs du Pakidie	1 016 458– 1 068 957	973 635– 1 046 447	936 759– 1 004 042	757 837– 821 435
CVR-10 Вьетнам, Viet Phu Thinh Rubber Joint Stock Company (VIRUCO)	849 881– 1 091 342	828 193– 1 052 247	784 395– 1 036 148	635 878– 864 458
CVR-10 Вьетнам, Dong Nai Rubber Corporation (DONARUCO)	856 532– 919 940	852 098– 921 794	808 049– 868 480	692 773– 744 714
CVR-10 Вьетнам, Tan Bien Rubber Joint Stock Company	906 231– 1 112 274	850 232– 1 085 523	842 608– 1 036 166	746 052– 870 502

При анализе полученных результатов (таблица) выявлено, что значения молекулярных масс сырых невальцованных проб варьируются от $8,5 \cdot 10^5$ до $1,1 \cdot 10^6$ г/моль. При вальцевании в результате механической деструкции молекулярные массы снижаются на величину от 0,5 % до 12 % от соответствующих первоначальных значений массы. При последующей термической обработке (старение при 140°C) наблюдается дальнейшее разрушение длинноцепочечных и разветвлённых структур каучука, происходит снижение молекулярной массы на 14–26 %, и в итоге составляет $(6,4–8,7) \cdot 10^5$ г/моль.

Среди проанализированных партий наибольшую исходную молекулярную массу имел каучук м. РАKRUB-10 (Кот-д'Ивуар) – $(1,0–1,1) \cdot 10^6$ г/моль (таблица). После вальцевания, т.е. механической деструкции, молекулярная масса протестированных партий данного каучука уменьшается незначительно – $\square 1–4,2$ %, но после термического

старения происходит снижение на \square 22–25,6 %. В конечном итоге после всех стадий воздействия на полимер молекулярная масса разных партий каучука м. PAKRUB-10 составила $(7,6–8,2) \cdot 10^5$ г/моль.

Несколько меньшие изменения средневесовых молекулярных масс образцов, подвергнутых механической и термической обработке, наблюдаются для каучука м. CVR-10 (Вьетнам). Так как значения молекулярных масс невальцованных образцов этой марки НК были изначально ниже, потери при вальцевании и дальнейшей переработке оказались меньше, чем у НК м. PAKRUB-10 (Кот-д'Ивуар). В итоге для каучука, поставляемого разными производителями из Вьетнама, после всех стадий его обработки (образец № 4), получен примерно такой же уровень молекулярной массы как и для НК м. PAKRUB-10 (Кот-д'Ивуар).

В результате анализа данных, полученных при исследовании полимеров методом ГПХ установлено, что в процессе переработки каучука в производстве, неизбежна потеря его свойств из-за снижения молекулярной массы. Следовательно, чем ниже коэффициент снижения молекулярной массы каучука в процессе его переработки, тем лучше эксплуатационные характеристики и долговечность шины. При этом необходимо отметить, что термическая стойкость полимерной основы будет оказывать наибольшее влияние на характеристики шины в случаях, где при эксплуатации шин имеет место тенденция развития повышенных температур. Наиболее актуальным это является для сверхкрупногабаритных шин, крупногабаритных шин и грузовых цельнометаллокордных шин.

Секция III
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДСТВ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

УДК 66.08

Дернович А.В., Войтов И.В., Вишневский К.В.
(БГТУ)

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЕШЛАМОВ.
КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ

Под понятием «нефтяной шлам» подразумеваются различные по составу, консистенции и виду твердые, жидкие и пастообразные отходы, которые содержат: нефть, или нефтепродукты, воду и механические примеси. Нефть и вода в шламах часто образуют стабильные эмульсии. В состав нефтешламов входят диспергированные и эмульгированные нефтяные фракции.

Проблема полной переработки нефтешламов, ликвидация шламо-накопителей, является одной из наиболее важных и одновременно трудно решаемых. Несмотря на огромное число отечественных и зарубежных разработок, данную проблему нельзя считать решенной. Причин этому несколько. Во-первых, многообразие нефтешламов по химическому составу и условиям образования требует проведения индивидуальных исследований для каждого конкретного случая, что не всегда возможно. Во-вторых, технология достаточно полной переработки и обезвреживания, как правило, диктует соблюдение особых условий, которые трудно выполнимы на практике. В-третьих, многие эффективные способы глубокой переработки сопряжены с большими экономическими и ресурсными затратами, использованием дефицитных реагентов с последующей их регенерацией, утилизацией или захоронением отходов; и для некоторых предприятий все это выполнить очень сложно. Поэтому поиск новых эффективных способов переработки нефтешламов является по-прежнему актуальным.

Масштаб проблемы, связанной с переработкой накопленных нефтешламов имеет региональный характер. Только в России, по официальным данным, накоплено более 100 млн. тонн нефтешлама. По данным экспертов, в три раза больше, до 300 млн. тонн. Причем,

ежегодно добавляется до 3 млн. тонн новых отходов. В Украине, лежит около 10 млн. тонн нефтешлама, в Республике Беларусь – 5–7млн. тонн (с учетом донных остатков).

Переполненные нефтешламами пруды, полигоны хранения и шламонакопители представляют серьезную проблему. Они загрязняют окружающую среду, занимают территории, которые могли бы быть использованы, а сейчас фактически умерли. Почву, загрязненную нефтешламами, нельзя использовать многим поколениям. Нефтешламы создают высокую токсичную нагрузку на природную среду переработки нефтешламов (Фото 1, 2).

Это еще и колоссальные потери для промышленности – фактически это недополученные углеводороды (УГВ), которые могли бы быть использованы и принести пользу экономике.

Под понятием "нефтяной шлам" подразумеваются различные по составу, консистенции и виду твердые, жидкие и пастообразные отходы, которые содержат: нефть, или нефтепродукты, воду и механические примеси. Нефть и вода в шламах часто образуют стабильные эмульсии. В состав нефтешламов входят диспергированные и эмульгированные нефтяные фракции. По расчетам и литературным данным [1], из нефтешламов, можно выделить до 10% товарного нефтепродукта. Этот ресурс может и должен быть использован.

Существующие методы утилизации и обезвреживания нефтешламов условно можно разделить на группы. В основе каждой из групп использован характерный для данной группы способ переработки или утилизации.

1 группа. Сжигание (в смеси с другими видами топлив).

2 группа. Биоремедиация (деструкция нефтяной фракции шлама с использованием биопрепаратов).

3 группа. Химическая обработка (смешивание с химическими препаратами). 4 группа. Сепарация с извлечением части нефти и нефтепродуктов.

Методы, отнесенные к группам 1,2,3 являются деструктивными, четвертая группа методов – регенеративные методы.

В большинстве исследований по данной проблеме рассматриваются методы утилизации и обезвреживания нефтешламов, которые условно можно разделить на группы. 1 группа. Сжигание. 2 группа. Биоремедиация. 3 группа. Химическая обработка. 4 группа. Сепарация с извлечением части нефти и нефтепродуктов.

Группы методов 1,2,3 являются деструктивными, четвертая группа, регенеративными, эта группа методов позволяет извлеченные из нефтешлама УГВ вернуть в производство.



Рисунок 1 – Фото 1 – Шламный пруд; Фото 2 – Шламный накопитель

Сжигание. Применение этого метода характерно, в основном, для утилизации жидких нефтесодержащих шламов. Нефтешламы при сжигании могут использоваться, в основном, в качестве подмешивающего компонента к основному топливу (подмешивание производится в определенных пропорциях). Фактически, утилизация этим методом позволяет избавиться от незначительного объема нефтешламов. Сжигание нефтешлама - это дорогой затратный процесс, нефтяные компоненты шлама, которые могли бы найти применение для получения полезных продуктов, пропадают.

Применение этого метода имеет достаточно много ограничений. Практика применения невелика. Реализовано в Коми республике ООО «Лукойл-Коми», ООО «Природа-Пермь» г. Кунгур Пермский край, ООО «Промконтракт» г. Оса. В научно-практических изданиях [1], имеется информация об пилотных установках по сжиганию пастообразных и жидких нефтешламов.

Метод биоремедиации нашел более широкое применение на практике и реализуется в двух технологических решениях:

- биоремедиация “in-situ” (очистка на месте);
- биоремедиация “on-site” (вывоз грунта).

Метод биоремедиации основан на использовании биопрепаратов различной структуры для утилизации нефти и нефтепродуктов, содержащихся в шламах.

Биопрепараты, применяемые для деструкции нефтепродуктов делятся на три группы, в зависимости от их биологической структуры, используемой в конкретном препарате:

- Бактериального происхождения
- Дрожжевого происхождения
- Смешанного типа.

В сегменте бактериальных препаратов широко применяются: «Деворойл» (РАН РФ), «Руден» (НИИ Генетики РФ), «ДЕКОНТАМ» (Чехия), «Биоприн» («Олеоворин» «ВНИИСинтезбелок» РФ) и другие.

В качестве дрожжевых препаратов используют: «Дизойл» (РФ), «Дизойл -М» (Дизо – М, РФ), «Дестройл» (ПО «Сиббиофарм», РФ).

Препараты смешанного типа, содержащие консорциум дрожжей или бактерий, одновременно предлагаются на рынке услуг: «Универсал», «UNI-REM», появляются новые препараты.

Фактический спектр выбора биопрепаратов достаточно большой и разнообразный, мы отметили только незначительную часть препаратов, применяемых для ликвидации нефтезагрязнений. Рынок услуг по утилизации нефти и нефтепродуктов, содержащих в шламах методом биоремедиации в РФ и других стран СНГ практически сформирован. Последних несколько лет имеет место высокая степень конкуренции за объемы.

Для ускорения процесса биоразложения нефти, в рабочий раствор биопрепаратов иногда вносятся различные диспергенты в количестве от 0,1 до 1,0 л на 500 л рабочей суспензии (в случае работы с вязкими или засохшими нефтепродуктами) [2].

Методы биоремедиации наиболее широко распространены в практике утилизации аварийных разливов нефти на рельеф и акватории различных водных объектов при нефтедобыче и транспортировке нефти и нефтепродуктов.

Биоремедиация “in-situ” Установка и монтаж биотехнологического оборудования (емкостей, насосов, компрессоров) прокладка электрических кабелей, труб для подвода воды и растворов (био и минеральных), дренажных и инфильтрационных систем бурение скважин и установка оборудования для подачи биодеструктора и воздуха для утилизации и очистки нефтепродуктов проводится непосредственно на замазученном участке, или вблизи от накопителя нефтешлама.



Рисунок 2 – Рекультивация нефтезагрязненных грунтов методом Биоремедиация “in -situ”

Биоремедиация“on-site” Этот способ переработки предусматривает сбор и вывоз нефтешламов на площадку/полигон утилизации/рекультивации. Обычно проводится строительство полигона в виде бетонированной площадки с бордюром, либо в виде бетонной чаши с пандусом для въезда техники.

Существующая система переработки накопленных в прудах накопителях нефтешлама методом биоремедиация“on-site” включает работы по: извлечению нефтешлама из прудов: транспортировку нефтешлама на полигон; равномерное распределение чаши полигона до рабочего уровня; проведение комплекса работ по рекультивации шламов; сбор обезвреженного грунта и транспортировка. На рисунке ниже показана схема проведения работ по методу биоремедиация“on-site”.

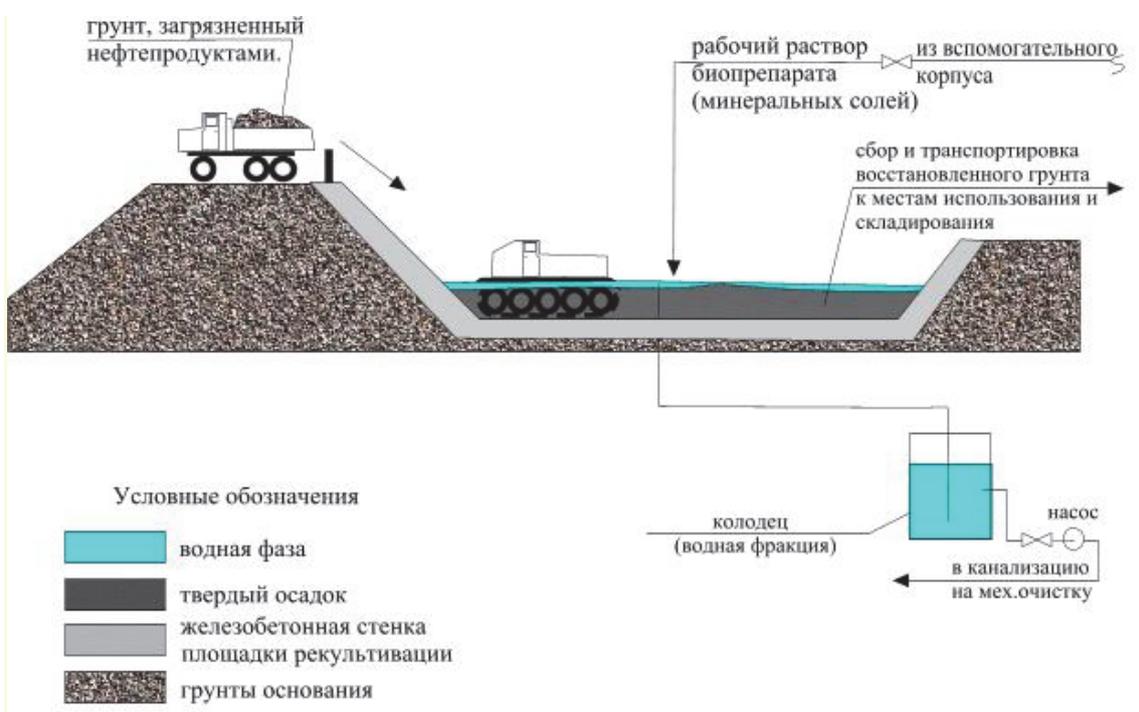


Рисунок 3 – Рекультивация нефтезагрязненных земель методом “on-site”

Процесс реализован на Московском НПЗ, Ярославском НПЗ, ООО «Лесоруб» г. Брянск.

Содержимое прудов, содержащих нефтешламы, состоит из нескольких слоев различной плотности: верхний слой – свободная нефть; следующий слой – тяжелый нефтешлам (смесь диспергированной нефти, воды и твердых частиц); слой свободной воды (иногда этот слой отсутствует); нижний слой – слой донного осадка.

При извлечении нефтешламов из пруда отбираются все слои одновременно, проводится перемешивание слоев, т.е. слой свободной нефти не отделяется от нефтешлама отдельно. Извлекаются шламы из прудов

и шламонакопителей обычно: экскаватором или другой техникой; плавающими механизмами с гидравлическим приводом насосов и с системой дистанционного управления перемещения. Откачка донных шламов производится с помощью специального насоса, или при помощи грейферного крана, смонтированного на шасси автомобиля, или с использованием системы мачт и канатов.

Химический метод переработки. Суть технологии обезвреживания химическим способом – это смешивание нефтешламов с известью, отходами различных производств, содержащих известь, или другие химические реагенты для снижения класса опасности шлама. Полученная смесь, подвергается прессованию на прессах в формы, в виде брикетов, или пеллет различных типоразмеров. Досушка шламовых брикетов производится естественным обдувом, или методом выдерживания на площадках с твердым покрытием. Подсушенные брикеты вывозятся на захоронение в отведенные (определенные и согласованные с местными и надзорными органами) места – карьеры, полигоны и т.д.

Сепарация нефтешлама. В основе процесса сепарации лежит метод разделения нефтешламов на составляющие, которые имеют различный удельный вес. Процесс разделения осуществляется под действием центробежных сил. В процессе сепарирования нефтешламы образуют три фракции/фазы:

1. легкая фаза – свободная чистая нефть
2. тяжелая фаза – сточная вода/водная фракция
3. твердая фаза – твердые вещества, обезвоженный шлам.

Справочно. Твердая фаза содержит компоненты, плотность которых выше чем плотность воды при данной температуре. К ней могут относиться также тяжелые углеводороды (смола, дёготь), которые из-за повышенной температуры могут быть также и жидкими. Процесс сепарации нефтешлама проводится при температурах 65–95°С, отсюда, так называемая твердая фаза (механические загрязнения), может поступать также в жидком виде.

Применение химических реагентов в процессе сепарации дает возможность повысить эффект разделения нефтешламов на его составляющие. В технологии применяются реагенты на основе полимерных флокулянтов, моющих компонентов, деэмульгаторов и других активных веществ, специально подобранных для сложных нефтешламов.

Переработкой методом сепарации могут быть подвергнуты нефтешламы с содержанием твердой фазы до 50% (объемных).

Технологическое оборудование. Сепарация нефтешлама проводится на центрифугах «двухфазных» и «трехфазных», тарельчатых сепараторах и другом. Применение отмеченного оборудования позволяет

получать следующие продукты: нефтяную фазу, пригодную для вторичной переработки с содержанием воды, не более 1,0%; водную фазу, с содержанием нефти, не более 2 мг/л; твердую фазу и твердый остаток (кек), содержащий до 150 г/кг нефтепродуктов и 20-25% влаги.

Недостатком метода сепарации является тот факт, что полученный остаток (кек), как исходный нефтешлам, требует размещения на полигоне опасных отходов.

Анализ углеводородного состава твердого остатка после сепарации показывает, что в их состав входят: асфальтены, нафталины, ксилолы, фенолы, пирен, масла, этилбензол и другие.

Температуры перехода в газовую фазу (в градусах Цельсия) наиболее часто встречающихся в кеке УГВ приведены на рисунке 2. Из анализа данных температур фазового перехода следует, что полученную в процессе сепарации нефтешлама твердую фракцию нужно подвергнуть нагреву до температуры 550–600°C для извлечения дополнительного количества УГВ. Процесс происходит в отсутствие кислорода, т.н. пиролиз и таким образом, предотвращается окисление углеводородов.

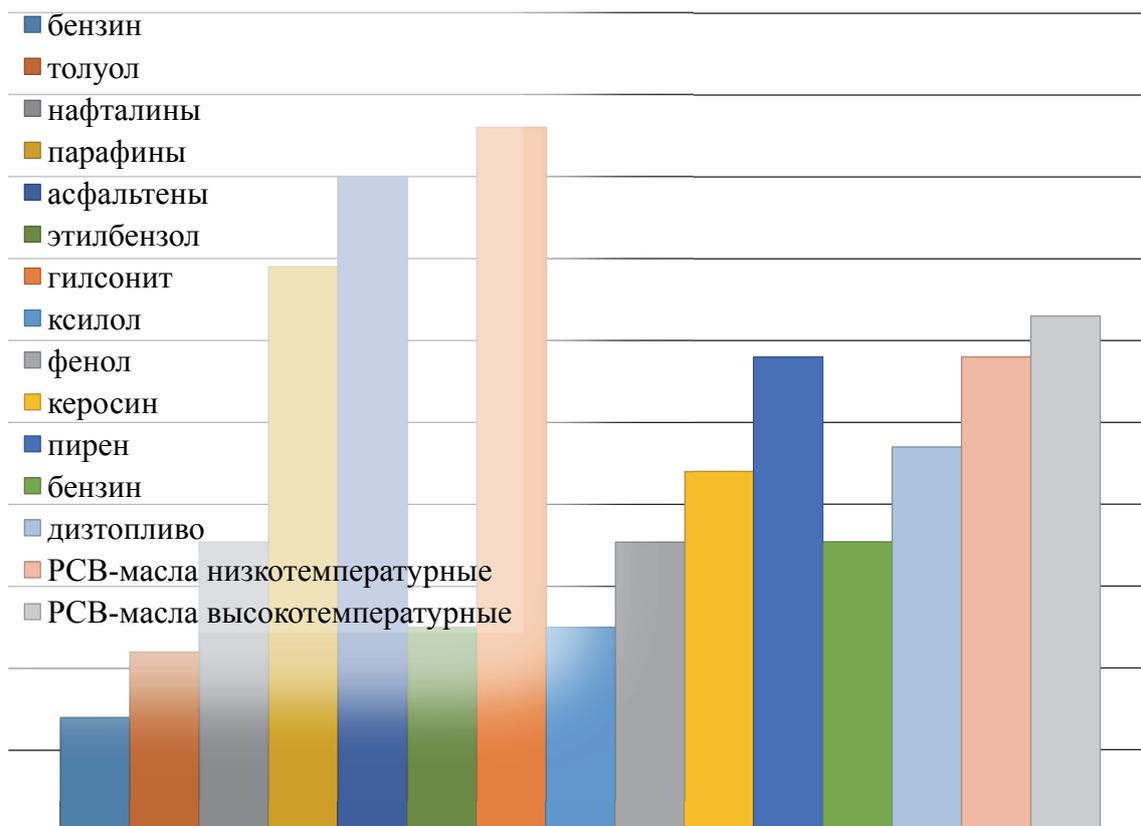


Рисунок 2 – Температура перехода в газовую фазу наиболее часто встречающихся в кеке углеводородов нефти, в градусах Цельсия

Газы, возгоняемые в процессе нагрева, т.н. термодесорбции, подвергаются дальнейшей очистке для удаления оставшихся в них углеводородов. Процесс термодесорбции позволяет провести расщепления тяжелой нефтяной фракции и удалить основную массу нефти и нефтепродуктов, содержащуюся в твёрдых остатках сепарации, подаваемых на установку.

На рисунке 4. Представлена принципиальная схема установка комплексной переработки нефтешламов и баланс материальных потоков. Использование установки десорбции позволяет получать: обезвреженный твердый продукт с массовой долей нефтепродуктов менее 0,1 %, который является безопасным материалом минерального происхождения (смесь песок и глины) и нефтяную фракцию, с массовой долей примесей не более 1,5 %, которую можно направить на вторичную переработку или использовать как печное топливо.

Представленная на рисунке установка термодесорбции состоит из блоков: приема и подготовки (сепаратор нефти и воды) твердых нефтесодержащих отходов и шламов; подготовки теплоносителя; термодесорбции с регенерацией паров углеводородов; охлаждения минерального остатка; регенерации масла; охлаждения воды и масла; пылеулавливания и очистки газозоудушных выбросов.

Краткое описание работы установки термодесорбции. Нагрев нефтешлама осуществляется через стенку барабана термодесорбера за счет подачи в «рубашку» барабана топочных газов, т.н. косвенный нагрев. Во время вращения барабана слой отходов, загрязнённых нефтепродуктами, соприкасающийся с металлической поверхностью барабана, постоянно обновляется, что улучшает передачу тепла от раскалённой стенки камеры через барабан к загрязнённому материалу. Специальные направляющие насадки внутри барабана обеспечивают эффективное неразрушающее перемешивание материала, что способствует максимальному удалению из него углеводородов и усреднению его температуры. Нагретые отходы перемещаются внутри барабана за счёт наклона последнего и его вращения. Отходы нагреваются до температуры, достаточной для испарения загрязнителей. При таком ведении процесса УГВ, удаляемые из шлама, не сгорают, а переходят в парогазовое состояние. Достигается это нагревом отходов до температур, обеспечивающих деструкцию и испарение наиболее «тяжелых» фракций УГВ, а так же недостатком кислорода в барабане. В результате нагрева тяжелые углеводородные фракции подвергаются термическому крекингу с образованием более легких фракций и углерода в виде золы. Процесс идет при относительно невысоких температурах за счет создания вакуума в барабане термодесорбера.

Применяя установку термодесорбции для кека после сепарации нефтешлама можно получать: нефтяную фракцию, направляемую на вторичную переработку; обезвреженный твердый минеральный остаток, с массовой долей нефтепродуктов менее 0,1 %, который можно использовать без ограничений.

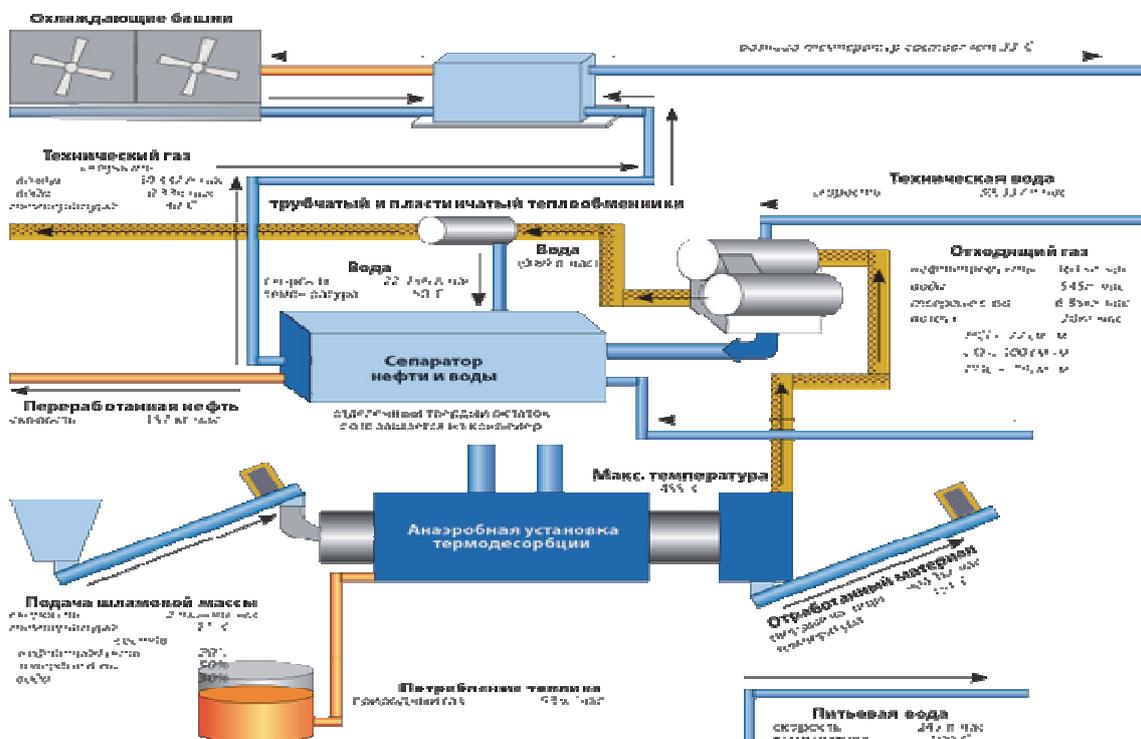


Рисунок 3 – Принципиальная схема установки комплексной переработки нефтешлама с балансом материальных потоков

Выводы:

Предлагается комплексная двухступенчатая переработка нефтесодержащих шламов для максимального увеличения степени извлечения нефти и нефтепродуктов:

- первая ступень – сепарация на центрифугах и сепараторах;
- вторая ступень – термодесорбция твердого остатка, получаемого на первой ступени переработки.

2. Предложенная комплексная технология может быть применена для: переработки нефтешламов, в том числе накопившихся за годы эксплуатации нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов и комплексов.

3. Внедрение комплексного подхода позволит комплексно и безотходно перерабатывать все образующиеся на предприятии нефтешламы и уменьшить безвозвратные потери нефтепродуктов; сократить выбросы загрязняющих веществ в атмосферу; провести рекультивацию

прудов-отстойников, шламонакопителей и вывести их из промышленной эксплуатации ввести в земельный оборот.

Литература

1. Вашук В.И., Меламед Б.Г. {КМТ International. Inc); Жуков В.Ю., Злобин С.С., Калинин Н.Ф.Федоров., И.Б., Ходяшев М.Б., Якунин В.И. (ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»), Чиковани М.А. (ОАО –ЛУКОЙЛ). Комплекс по переработке нефтесодержащих отходов ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»// Химическая техника № 12, 2009. – С. 26–28.

2. РД 39-30-1206-84 Технология применения диспергентов для очистки внутренних водных объектов от пленки нефти.//ВНИИСПТ-нефти, 1984.

УДК 628.477.6:665.775

Булавка Ю.А. Стальмах Д.В.
(ПГУ)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА В ПРОИЗВОДСТВЕ БИТУМНЫХ МАСТИК

При предварительной очистке воды на ТЭЦ накапливаются отходы – шламы химводоподготовки и водоумягчения, состоящие в основном из карбонатов кальция и магния, не содержащие высокотоксичных веществ. По данные официальной статистики объемы накопленного шлама химводоподготовки с ТЭЦ в Республике Беларусь составляют более 125 тыс. тонн. Объем накопления шлама химводоочистки по г. Минску приведен в таблице 1 [1].

Таблица 1- Объем накопления шлама химводоочистки по г. Минску

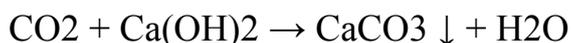
Название предприятия	Объем отходов (тонн)
Минская ТЭЦ № 3 (г. Минск)	2169,10
Минская ТЭЦ № 4 (г. Минск)	582,08
Минская ТЭЦ № 5 (Минская область, Пуховичский район)	39,30
Итого:	2790,48

Шламы химводоподготовки с ТЭЦ до настоящего времени в большинстве случаев не находят квалифицированного применения, а накапливаются и хранятся в специальных бассейнах-отстойниках, которые

в настоящее время на многих ТЭЦ перегружены. В последующем, шламы перевозят на полигоны для неорганических отходов, для длительного хранения [2–5].

Процесс получения шлама химводоподготовки на ТЭЦ происходит по следующим химическим реакциям:

а) снижение кальциевой карбонатной жесткости воды и удаление свободной углекислоты:



б) снижение кальциевой карбонатной жесткости и бикарбонатной щелочности воды:



в) снижение магниевой карбонатной жесткости:



Шлам химводоподготовки ТЭЦ имеет переменный компонентой состав основных активных веществ, однако преобладает в смеси до 75...80% мас. CaCO_3 .

Шламовые отходы захороняются в поверхностных хранилищах, не оборудованных средствами защиты окружающей среды от фильтрационных вод. Не смотря на то, что в данных шламах не содержится высокотоксичных веществ, остаются проблемы с их складированием. При этом происходит отчуждение больших площадей, создается угроза их засоления, минерализации подземных вод прилегающих территорий и ухудшения гидрохимического режима близлежащих водоемов. Все это влечет за собой изменение устойчивости геологической среды и снижение эстетического потенциала. В настоящее время не существует универсального метода обработки и утилизации шлама химводоподготовки. Во многих развитых государствах отказываются от накопления осадков в шламонакопителях, представляющие угрозу окружающей среде. Вместе с тем, шламы химводоподготовки ТЭЦ являются ценным вторичным материальным ресурсом для получения товарных продуктов.

Предложение более рационального способа использования шлама химводоподготовки ТЭЦ в народном хозяйстве позволит обеспечивать постоянное освобождение бассейнов-отстойников, сокращение расходов для их хранения и ограничение их распространения в окружающую среду.

В рамках данного исследования предложено вовлекать шлам химводоподготовки ТЭЦ в производство мастик битумных кровельных горячих соответствующих требованиям ГОСТ 2889-80, поскольку для её изготовления применяются различные пылевидные наполнители

(тальк, талькомагнезит, сланцевые породы, известняки, доломиты, трепел или мел). Предложено в качестве пылевидного наполнителя использовать шлам химводоподготовки ТЭЦ. Мастика битумная кровельная горячая представляет собой однородную массу, состоящую из битумного вяжущего и наполнителя, используемую в горячем состоянии. В качестве битумного вяжущего для приготовления мастики в рамках данного исследования использовали образец битума нефтяного дорожного вязкого БНД 60/90, выпускаемого по ГОСТ 22245-90. Для исходного образца определена его температура размягчения по методу «Кольца и шара» (по ГОСТ 11506-73), которая составила 53°C. В качестве компонента мастики в битумное вяжущее добавляли в концентрациях 25% масс. и 30% масс. высушенный тонкомолотый пылевидный шлам химводоподготовки с Полоцкой ТЭЦ. Для полученных битумных мастик определены температура размягчения по методу «Кольца и шара», гибкость, теплостойкость и содержание воды по ГОСТ 2889. Результаты анализа основных свойств битумных мастик на основе БНД 60/90 с вовлечением 25% и 30% масс. шлама химводоподготовки с Полоцкой ТЭЦ в сравнении с промышленным аналогом МБК-Г-55 приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнение полученных мастик с промышленными аналогами

Наименование показателя	МБК-Г-55 по ГОСТ 2889	75% масс. БНД 60/90 и 25% масс. шлама химводоподготовки с Полоцкой ТЭЦ	70% масс. БНД 60/90 и 30% масс. шлама химводоподготовки с Полоцкой ТЭЦ
1. Теплостойкость в течение 5 ч, °С	не менее 55	55 (выдерживает)	55 (выдерживает)
2. Температура размягчения по методу «Кольца и шара», °С	55–60	55,1	55,6
3. Гибкость при температуре (18±2) °С на стержне диаметром, мм	10	10 (выдерживает)	10 (выдерживает)
4. Содержание наполнителя, % по массе: пылевидного	25–30	25	30
5. Содержание воды	Следы	Отсут.	Отсут.

Из таблицы видно, что продукт компаундирования шлама химводоподготовки с Полоцкой ТЭЦ с вяжущим . БНД 60/90 удовлетворяет требованиям ГОСТ 2889 по таким показателям как теплостойкость, температура размягчения по методу «Кольца и шара», гибкость,

содержание пылевидного наполнителя, воды и пригоден для дальнейшего использования.

Предлагаемые модифицированные отходами битумные мастики обладают: высокой адгезией к различным поверхностям; высокой деформационной способностью; эластичностью при низких температурах; высокой водостойкостью; устойчивостью к воздействию растворов неорганических солей; термостойкостью при 55°C.

Таким образом, можно сделать вывод, что шлам химводоподготовки с ТЭЦ может утилизироваться путём смешения с битумными вяжущими и получения мастик битумных кровельных горячих соответствующих требованиям ГОСТ 2889. Предлагаемый способ утилизации промышленного отхода позволит снизить нагрузку на окружающую среду, расширить базу сырьевых ресурсов для получения битумных материалов за счет использования отходов производства и удешевить процесс получения товарной продукции.

Литература

1. Комплексное использование неорганических отходов водонасосных станций и теплоэлектроцентралей : монография / А. С. Ковчур [и др.]. – Витебск : УО «ВГТУ», 2018. – 165 с.

2. Получение на основе нейтрализованных кислых гудронов нефтехимических предприятий битумных материалов / Ю.А. Булавка, Ю.В. Вишнякова, В.А. Ляхович, А.С. Москаленко // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. – 2018. – № 11. – С. 108–111.

3. Совместная утилизация кислых гудронов со шламом химводоподготовки с ТЭЦ в производстве битумных материалов/ Ю. А. Булавка// Сотрудничество – катализатор инновационного роста сборник материалов 5-го Белорусско-Балтийского форума, Минск, 9–10 октября 2019 г. Минск: БНТУ, – 2019. – С.58–59.

4. Совместная утилизация кислых гудронов нефтехимических производств со шламом химводоподготовки ТЭЦ / Ю.А.Булавка // Новые материалы и перспективные технологии. Сборник материалов Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием (Москва, 30 октября–01 ноября 2019 г.). – 2019. – С. 519–523.

5. The way of neutralization of oil chemistry and thermal power waste by utilization them in production of bituminous materials/ D.V. Stalmakh, Y.A. Bulauka// Актуальные проблемы недропользования: Тезисы докладов. Том 1 / Санкт-Петербургский горный университет (XVII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых, 31 мая–6 июня 2021 г.). СПб, 2021. – С. 131–132.

Шевчук В. В., Сумич А. И., Лобкович О. Н.,
Медведева Н. Д, Сак К. В., Липай Ю. В.
(ГНУ «ИОНХ НАН Беларуси»)

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА МАГНИЯ

Одним из побочных продуктов при переработке полиминеральных калийных руд является насыщенный раствор хлорида магния с содержанием $MgCl_2$ при $20^\circ C$ 35–36 мас.% [1]. Данный раствор помимо основного растворенного вещества может содержать и ионы таких тяжелых металлов, как марганец, никель железо и др. Загрязнение раствора $MgCl_2$ ионами тяжелых металлов обусловлено как поступлением их с исходной полиминеральной рудой, так и в результате медленной коррозии трубопроводов и оборудования при контакте с раствором $MgCl_2$. Таким образом при рассмотрении вопроса переработки образующегося раствора хлорида магния на целевой продукт, широко применяемый как в химической (производство металлического магния и магнезиальных цементов), так и в пищевой промышленности, медицине, необходимо предусмотреть стадию его очистки от ионов тяжелых металлов.

В соответствии с имеющимися сведениями в литературе [2, 3], основными способами очистки растворов хлорида магния являются способы, основанные на сорбции и осаждении ионов тяжелых металлов щелочными реагентами. Среди сорбентов наибольшее распространение получил активный оксид магния, который, однако, имеет сравнительно высокую стоимость, обусловленную многостадийностью его получения. Очистка с помощью щелочных реагентов в сравнении с сорбционным способом характеризуется также многостадийностью, связанной с необходимостью приготовления исходных реагентов, осаждения ионов при заданном pH, сгущении суспензии и фильтрации осветленного раствора.

В данной работе представлены результаты исследования очистки насыщенного раствора хлорида магния от ионов Mn^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{3+} с помощью промышленных сорбентов на основе оксида кремния, природного кальцита, а также силиката натрия в виде сухого натриевого жидкого стекла.

Методология работы. Для очистки использовали насыщенный раствор хлорида магния следующего состава, мас.%: 35,93 $MgCl_2$; 0,32 $MgSO_4$; 0,10 KCl ; 0,25 $NaCl$. Концентрация Fe^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} соответственно составляла 28,9; 17,4 и 3,0 мг/л. Удаление ионов тяжелых металлов проводили в квазиравновесных условиях. Для этого к раствору

хлорида магния добавляли заданное количество сорбционного материала и непрерывно перемешивали (120 мин⁻¹) при температуре 20°C в течение 1 суток. После этого раствор отделяли от твердой фазы и определяли концентрацию Fe³⁺, Mn²⁺ и Ni²⁺ методом атомной абсорбционной спектроскопии на спектрометре ContrAA 300 (Германия). Испарение и атомизацию осуществляли в пламени ацетилен/воздух. Измерение проводили при длине волны 248,3; 232,0 и 279,8 нм для катионов Fe³⁺, Ni²⁺ и Mn²⁺, соответственно. Степень удаления ионов Fe³⁺, Ni²⁺ и Mn²⁺ (С) при очистке рассчитывали по формуле:

$$C = [(C_0 - C_1)/C_0] 100, \%$$

где C₀ – концентрация ионов в исходном растворе, мг/л, C₁ – концентрация ионов в растворе после очистки, мг/л.

В качестве сорбционных материалов использовали фильтровальный материал марки ОДМ-2Ф (ООО «Торговый дом ОКПУР», Россия), природный кальцит производства ООО «Алсис» (Россия) и сухое натриевое жидкое стекло производства ОАО «Домановский производственно-торговый комбинат» (Беларусь). Техническая характеристика данных материалов представлена в таблице.

Таблица – Техническая характеристика сорбционных материалов

Сорбционный материал	Физико-технические свойства	Единица измерения	Величина
ОДМ-2Ф	Пористость общая	%	46-58
	Насыпная плотность	кг/м ³	590-670
	Коэффициент формы зерна	–	1,61 – 1,70
	Содержание: SiO ₂ Fe ₂ O ₃	мас. %	до 86,0 не более 3,2
Кальцит	Содержание CaCO ₃	мас.%, не менее	99,0
	Насыпная плотность	кг/м ³	1500–1550
	Водопоглощение	%	1,1
	Внутренняя пористость	%	2,5
	Межзерновая пористость	%	42,0–48,0
Сухое жидкое стекло натриевое	Содержание: SiO ₂	мас. %	не менее 51,0
	Na ₂ O		не менее 20,5
	Влага		не более 15,0

Результаты и их обсуждение. Установлено, что при добавлении сорбционного материала ОДМ-2Ф к исходному насыщенному раствору MgCl₂ в количестве 1,0–5,0 г/100г раствора, концентрация катионов Fe³⁺ и Mn²⁺ не изменяется, а концентрация Ni²⁺ снижается лишь на 20% (с 3,0 до 2,4 мг/л). Природный кальцит также обладает невысокой

сорбционной активностью по отношению к данным катионам. Степень удаления Ni^{2+} составляет 15–17% (остаточная концентрация 2,49–2,55 мг/л), а Fe^{3+} – 25–30% (остаточная концентрация 20,23–21,67 мг/л). Удаления катионов Mn^{2+} не происходит.

Результаты исследования удаления из насыщенного раствора хлорида магния катионов Fe^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} с помощью сухого натриевого жидкого стекла представлены на рисунке 1.

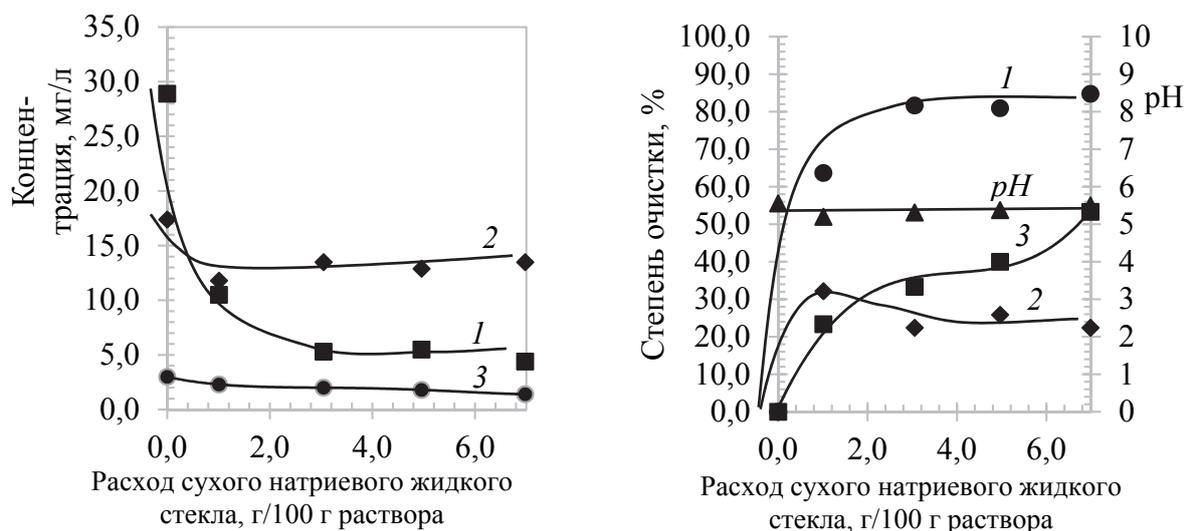


Рисунок 1 – Зависимость концентрации и степени удаления катионов Fe^{3+} (1), Mn^{2+} (2) и Ni^{2+} (3) от расхода сухого натриевого жидкого стекла

Как следует из полученных данных, с увеличением расхода сухого натриевого жидкого стекла с 1,0 до 7,0 г/100 г раствора концентрация ионов тяжелых металлов закономерно снижается с 28,9, 17,4 и 3,0 мг/л до 4,4, 12,0 и 1,5 мг/л для Fe^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} , соответственно. При этом степень удаления данных ионов повышается до 84–85, 25–26 и 53–54% для Fe^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} , соответственно. Водородный показатель pH очищаемого раствора независимо от расхода остается неизменным на уровне 5,3–5,4. Данный факт свидетельствует о том, что при добавлении к насыщенному раствору хлорида магния растворение и гидролиз сухого натриевого жидкого стекла не происходит.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, сухое натриево-жидкое стекло производства ОАО «Домановский производственно-торговый комбинат» представляет собой преимущественно безводный дисиликат натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Известно, что дисиликат натрия имеет двумерную слоистую структуру с подвижными и, следовательно, способными к замещению межслоевыми катионами Na^+ . Растворимость $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ в воде согласно справочным данным невысокая и составляет 0,1–0,2 г/100 г H_2O при 25–60°C. Исходя из этого следует полагать, что

удаление сухим натриевым жидким стеклом катионов натрия происходит в результате ионного обмена межслоевых Na^+ на катионы Fe^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} . При этом увеличение степени удаления ионов в ряду $\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$ обусловлено снижением ионного радиуса (нм) данных катионов в ряду $0,091 (\text{Mn}^{2+}) > 0,074 (\text{Ni}^{2+}) > 0,067 (\text{Fe}^{3+})$ [4].

Таким образом сухое натриевое жидкое стекло, состоящее преимущественно из слоистого дисиликата натрия, является недорогим в сравнении с активным оксидом магния катионоактивным ионообменным материалом, способным удалять из насыщенного раствора хлорида магния катионы Fe^{3+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} .

Литература

1. Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем: в 4 т. /редкол.: А. Д. Пельш (гл. ред.) [и др.]. – Ленинград: ГХИ, 1953–1963. Т. 3: Двухкомпонентные системы. Элементы I группы и их соединения / А. Б. Здановский [и др.]. – 1961. – 952 с.

2. Способ очистки бишофита: пат. 2442593С2 Россия, А61К 33/14, С01F 5/00, С22В 1/00 / В. И. Петров, А. А. Спасов, А. А. Озеров, Б. Б. Сысуев; заявитель В. И. Петров, А. А. Спасов, А. А. Озеров, Б. Б. Сысуев. – № 2007140096/15; заявл. 29.10.2007; опубл. 10.05.2009. Бюл. № 5.

3. Способ комплексной очистки водных растворов хлоридов металлов от примесей железа и сульфат-ионов: пат. 2373140 Россия, С01В 9/02, С01F 5/30, С01D 3/16, С01F 11/24 / Е. П. Гордон, Н. И. Левченко, А. М. Митрохин, И. С. Поддубный, В. Н. Фомина; заявитель ОАО «Каустик». – № 2008116940/15; заявл. 28.04.2008; опубл. 20.11.2009. Бюл. №32.

4. Бокий Г.Б. Кристаллохимия / Г.В.Бокий. - Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Наука. – 1971. – 400 с.

УДК 338.244:66

Ивановский В.В.
(БГТУ)

РОЛЬ ЭКОНОМИКИ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА В РАЗВИТИИ ЦЕПОЧЕК ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Наращение заинтересованности в развитии циркулярной экономики выражается в росте инвестиций и субсидий государств в разработку бизнес-моделей, передачу практик, популяризацию циклического производства и потребления. Данная тенденция позволяет найти

дополнительные импульсы к модернизации и развитию химической промышленности Республики Беларусь.

Еще в 1992 г. циркулярную экономику как одно из важнейших направлений развития производственных систем работающих с невозобновляемыми природными ресурсами описали в своих работах исследователи Пирс Д. У., Тернер Р. К. в работе «Экономика природных ресурсов и окружающей среды» [1].

Постепенно, на протяжении последних 20 лет экономика замкнутого цикла становится приоритетной моделью для преобразования производственных систем, проектирования новых видов продукции.

Основные направления развития циркулярной экономики можно выразить в:

- зацикливание цепочки поставок;
- переработке или восстановлении товаров;
- увеличении периода использования продуктов и товаров;
- развитию цифровых платформ по обмену товарами, где переход права собственности не принципиален;
- предоставление товаров в виде услуги.

При этом нельзя сказать, что рамки этих направлений установлены жестко: многие предприятия сочетают то или иное направление циркулярной экономики. Например, предприятие может производить определенную продукцию, заниматься его переработкой и одновременно предоставлять некие услуги в рамках «зеленой» экономики. Такие бизнес-модели не существуют в изоляции – если одно предприятие выбирает для себя определенное направление, его смежники могут выбрать связанную бизнес-модель.

Замыкая ресурсную цепочку и замедляя движение продукции внутри экономики, циклические бизнес-модели сокращают негативный эффект хозяйственной деятельности на экологию. Например, использование в производстве вторсырья, а не невозобновляемых ресурсов, способно сократить выбросы парниковых газов вплоть до 90%, в зависимости от отрасли. Восстановление полностью использованной продукции снизит объемы создания отходов до 80% [2].

В белорусской химической промышленности довольно сильно развита внутренняя кооперация, однако система построена без учета принципов циркулярной экономики. Рост спроса на «зеленые» продукты, изменение системы потребления позволяет химической промышленности выстроить новые цепочки производства, поставок потребителю, оборота использованных изделий и утилизации отработавших свой ресурс изделий.

Ставка на одноразовые «биоразлагаемые» изделия в скором времени себя не оправдывает. Содержащиеся в таких продуктах полимеры, на солнце не разлагаются, а распадаются на мелкие фрагменты. В результате, желая помочь природе, предприятия, производящие «биоразлагаемые» изделия, на самом деле наполняют окружающую среду микропластиком. Лучшая альтернатива одноразовой посуде и упаковке – изделия, которые можно использовать многократно [3].

В данной статье уделим внимание одному из возможных к реализации проектов, при осуществлении которого станет возможным устранить отставание белорусских химических продуктов от западных аналогов. ОАО «Могилевхимволокно» имеет возможности по организации на имеющихся мощностях производства СНДМ (ЦГДМ циклогександиметанола-1,4) и РЕТ-Г (ПЭТ-Г полиэтилентерефталат-гликоля). Производство данных полимеров позволит наладить производство оборотной упаковки, развивать цепочку производства продукции для аддитивных технологий. Особенности данного материала позволяют его многократно обрабатывать, стерилизовать при помощи ультрафиолетового излучения, подвергать механообработке.

Также исследование европейского рынка показало, что существует возможность развивать рынок скупки отходов ПЭТ-Г в виде рубленых чипсов. Технологии получения ДМТ (демитилтерефталата) и МЭГ (моноэтиленгликоля) из отходов пластиковой упаковки позволят наладить цикличность процесса по старым технологическим процессам, существовавшим на предприятии до запуска производства РЕТ-Г.

Согласно принципов циклической экономики ОАО «Могилевхимволокно» необходимо развивать следующие четыре основных элемента в циклической цепочке поставок:

- использование возобновляемых ресурсов;
- повторное использование активов для продления срока службы изделий;
- создание платформы по обмену информацией для увеличения скорости использования продукции;
- организация совместного доступа к информации об этой продукции;
- пропаганда использования изделия в качестве услуги, а не личного владения им [4].

Рынок подобных товаров активно растет. На рынке есть примеры компаний Loop и Netto Market, которые доставляют продукты в пластиковых контейнерах без упаковки. Клиент либо перекладывает товар в свои емкости, либо меняет пустые контейнеры на полные при следующем заказе.

Роль государства в процессе создания цепочек добавленной стоимости заключается в поддержании производства продуктов циклической экономики и спроса на них. По первому направлению необходимо введение стандартов экологического проектирования, расширенной ответственности производителя, а также целевое финансирование научных разработок. По второму направлению важно разработать шкалу дифференцированных ставок НДС, стандарты маркировки товаров, проводить тендеры по госзакупке товаров созданных предприятиями, встроенных в цепочки циркулярной экономики.

Выводы: Белорусских химическим предприятиям необходимо продвигать сотрудничество по всей производственной цепочке внутри сектора экономики и между ними. Например, создание промышленных кластеров, поддержка онлайн-рынков материалов, установление системы сертификации вторсырья помогут ускорить процессы внедрения циклической экономики с одной стороны и удлинить цепочки добавленной стоимости в химической промышленности с другой стороны.

ОАО «Могилевхимволокно» обладает большим опытом создания химической продукции высоких переделов, репутацией на международном рынке, и переход предприятия на принципы экономики замкнутого цикла позволит улучшить инвестиционную привлекательность за счет производства продукции для инновационных и быстрорастущих рынков.

Литература

1. Пирс Д. У., Тернер Р. К. Экономика природных ресурсов и окружающей среды. – М.: ИНИОН, 1992. – 21 с. URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01001655783> (дата обращения: 06.11.2021).

2. Как циклическая экономика может сгладить ущерб природе / РБК. URL: <https://trends.rbc.ru/trends/green/5d66893d9a794755efbdbf2d> (дата обращения: 06.11.2021).

3. И. Сергеев, Т. Пономаренко Методологические аспекты устойчивого развития: российская специфика Management theory and studies for rural business and infrastructure development. 2011. Nr. 2 (26). Research papers. URL: <http://vadyba.asu.lt/26/201.pdf> (дата обращения: 06.11.2021).

4. Friant M. C., Vermeulen W., Salomone R.. A typology of circular economy discourses: Navigating the diverse visions of a contested paradigm // Resources, Conservation and Recycling. 2020. Vol. 161. Available at: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02878613/document> (accessed 06.11.2021).

Л.К. Мейлиева, З.М. Давлятова, Х.И. Кадилов
(Ташкентский химико-технологический институт)

ИНГИБИРУЮЩИЙ КОРРОЗИЮ СОСТАВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

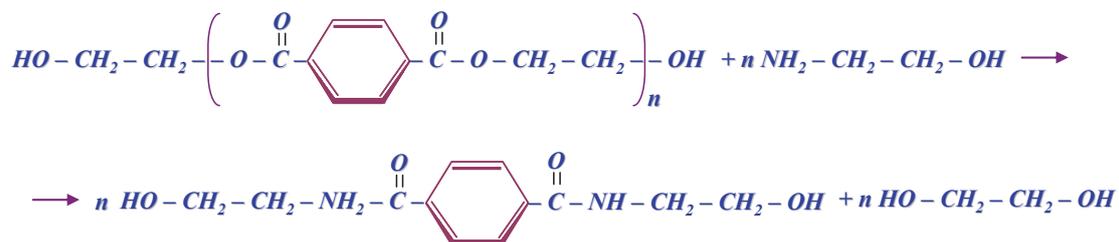
На сегодняшний день в Республике во многих предприятиях используют полиэтилентерефталат, из которого получают упаковочные и текстильные материалы. Такое потребление перед учёными ставит задачу разработки технологии утилизации вторичного полиэтилентерефталата. Анализ литературных данных показал возможности получения полезных продуктов с помощью аминолита полиэтилентерефталата различными видами амин. В качестве аминного агента используются моноэтаноламин и диэтиленгликоль. Для получения и улучшения тех или иных свойств аминогидроксилсодержащих олигомеров и пригодных для использования в качестве ингибиторов коррозии использовали моноэтаноламин. Поэтому изучение процесса аминолита вторичного полиэтилентерефталата с моноэтаноламином и его смеси с другими аминами, позволяют получить аминогидроксилсодержащие олигомеры, пригодные для производства ингибиторов коррозии, является актуальным и своевременным [1, 2].

Целью данной работы является исследование процесса аминолита вторичного полиэтилентерефталата с моноэтаноламином получением аминогидроксилсодержащих олигомеров и определения эффективности в качестве ингибиторов коррозии.

Аминолит полиэтилентерефталат с моноэтаноламином проводили в следующей последовательности: в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, добавляем измельченные, промытые и высушенные хлопья ВПЭТ и моноэтанолamina (МЭА). В течение 60 минут поднимаем температуру до 100°C, затем в течение ещё 60 минут температуру поднимаем до 220°C. После достижения температуры 220°C, продолжаем синтез 6 часов. Хлопья постепенно набухают, реакционная масса становится гомогенной. Продукты синтеза при комнатной температуре представляют собой твердую массу, с увеличением мольного соотношения моноэтанолamina продукт становится более мягче по консистенции.

Первоначальные исследования по изучению процесса аминолита ВПЭТ начали с моноэтаноламином, процесс осуществляли при соотношения ВПЭТ : МЭА = 1:0,4, 1:0,6, 1:2, 1:2,5 и 1:4 моль·эл·звено/моль.

Механизм аминолита вторичного полиэтилентерефталата моноэтаноламина можно представить следующим образом:



Оценка пригодности к применению ингибирующего состава на основе продукта аминолита полиэтилентерефталата (АПЭТ), пиридина (Py) и кубового остатка вакуумной перегонки моноэтаноламина (КОМЭА). Полученные продукты были условно названы SUMONO-GRK (АПЭТ : КОМЭА : Py ÷ 1 : 1 : 0,1) и SUMONO-альфа-GRK (АПЭТ : КОМЭА : Py ÷ 1 : : 2 : 0,1).

В табл. 2 приведены результаты испытания SUMONO-GRK в среде 15%-ной соляной кислоты.

Как видно из данных таблицы 2 ингибитор эффективно защищает сталь от коррозии при концентрациях добавки 0,8–1,0 %.

Таблица – 1. Влияние концентрации ингибиторов на скорость коррозии стали Ст.3 в 15%-ной кислоте (t=60°C, τ=4 ч).

Концентрация ингиби- тора, %	Скорость коррозии, г/м ³ ·ч	Защитное действие, %
Без добавки	131,0	-
SUMONO-GRK		
0,8	2,4	94,1
1,0	1,9	94,8
1,2	2,1	93,6
SUMONO-альфа-GRK		
0,8	2,0	99,0
1,0	1,4	99,5
1,2	2,3	98,6
эталон В-3		
1,0	2,4	98,0

SUMONO-GRK и SUMONO-альфа-GRK были испытаны в сероводородной и углекислотной средах (табл. 2 и 3).

Таблица – 2. Влияние ингибиторов на коррозию стали марки прочности D в сероводородной среде. Температура комнатная. Концентрация сероводорода 3,5–3,1 г/л. Среда - газоконденсат: вода = 1:2. Перемешивания, время 72 часов

Ингибитор	Концентрация ингибитора, г/л	Средняя потеря массы образцов, г	Скорость коррозии г/м ² ·час	Степень защиты, %
SUMONO-GRK	0,3	0,030	0,035	85,7
SUMONO-GRK	0,4	0,014	0,016	87,5
SUMONO-альфа-GRK	0,3	0,011	0,012	91,6
SUMONO-альфа-GRK	0,4	0,011	0,013	97,3
И-1-А (эталон)	0,4	0,012	0,014	98,6

Таблица – 3. Влияние ингибиторов на коррозию стали марки прочности D в углекислотной среде (P(CO₂) = 1,0 МПа; t=24°C, конц. добавки 0,2 г/л)

Ингибитор	Время опыта, час	Скорость коррозии, г/м ² ·час	Степень защиты, %
SUMONO-GRK	40	0,172	89,24
SUMONO-GRK	20	0,152	91,01
SUMONO-альфа-GRK	40	0,138	96,28
SUMONO-альфа-GRK	20	0,137	96,46
И-1-А (эталон)	40	0,084	97,17

Данные представленных таблиц доказывают, что ингибиторы SUMONO-экстра-GRK и SUMONO-GRK эффективно защищают сталь от коррозии в различных агрессивных средах. Таким образом, изучен процесс аминолиза вторичного полиэтилентерефталата с моноэтаноламином.

Литература

1. Мирофанов Р.Ю., Чистякова Ю.С., Севедин В.П. Переработка отходов полиэтилентерефталата // Твердые бытовые отходы, 2006, № 6. С. 12–13.
2. Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К. Об ингибировании сероводородной коррозии стали. //Защита металлов – № 2001. – Т. 37. – № 3. – С. 241–243.

Позняк Н.И., Осипова Е.О., Шевчук В.В.
(ГНУ Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси)

ОЧИСТКА ПОЛИГАЛИТОВОЙ РУДЫ ОТ ХЛОРИДА НАТРИЯ

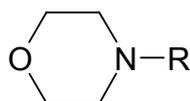
Полигалитовые руды являются перспективным сырьем для получения бесхлорных калийных и магниевых удобрений. Месторождения полигалитовых руд найдены в России, США, Китае, Германии, Великобритании и других странах. Как правило полигалитовые руды состоят из полигалита и галита, содержание последнего может достигать до 50% [1]. При переработке полигалита первичными проблемами являются отделение полигалита от сопутствующего галита, который препятствует получению качественного продукта и мешает при последующих стадиях переработки при получении сульфата калия, сульфата магния и калимагнезии.

Нами было предложено разделение полезного полигалитового компонента от галита в полигалитовых рудах проводить методом обратной флотации, заключающейся в переводе галита в пенный продукт. В камерном продукте остается полигалит. Использование метода обратной флотации в данном случае обосновано, во-первых, тем, что содержание галита в исследуемой руде составляет около 20%, соответственно наиболее целесообразно в пенный продукт извлекать минерал с меньшим содержанием в руде.

Во-вторых, при проведении обратной флотации поверхностно-активный собиратель адсорбируется на поверхности галита и практически отсутствует на поверхности полезного минерала, что облегчает последующее использование или переработку полигалита.

В качестве собирателя хлорида натрия (галита) использовали алкилморфолин Armoflote 619. Данный реагент применяется на калийных предприятиях Израиля и Иордании для переработки садовых солей Мертвого моря [2], а также для обогащения карналлитовых руд Верхнекамского месторождения [3]. Однако применительно к полигалитовым рудам данный собиратель не применялся.

Алкилморфолин является одновременно третичным амином и циклическим эфиром:



где R – алифатический углеводородный радикал с 8–22 атомами углерода в цепи. Алкилморфолин плохо растворим в воде, однако при

взаимодействии с кислотами образуется устойчивая солевая форма, хорошо растворимая в воде [4]. Для исследований использовался 2% водный раствор солянокислой соли алкилморфолина.

В качестве объекта исследования использовалась полигалит-галитовая руда, измельченная до фракции – 0,5 мм, по минеральному составу представлена полигалитом – 80,41 %, галитом – 19,19 % и нерастворимым в воде остатком – 0,4 %. Исследования флотационного обогащения полигалитовой руды проводили во флотационной машине механического типа «Механобр» с объемом камеры 150 см³. Соотношение Т:Ж составляло 1:3. Время флотации 5 мин.

Результаты флотации полигалит-галитовой руды показаны на рисунке 1. При индивидуальном использовании собирателя алкилморфолина флотационная активность начинается при его расходе 800 г/т руды и только при расходе 1600 г/т руды извлечение галита в пенный продукт достигает порядка 95%.

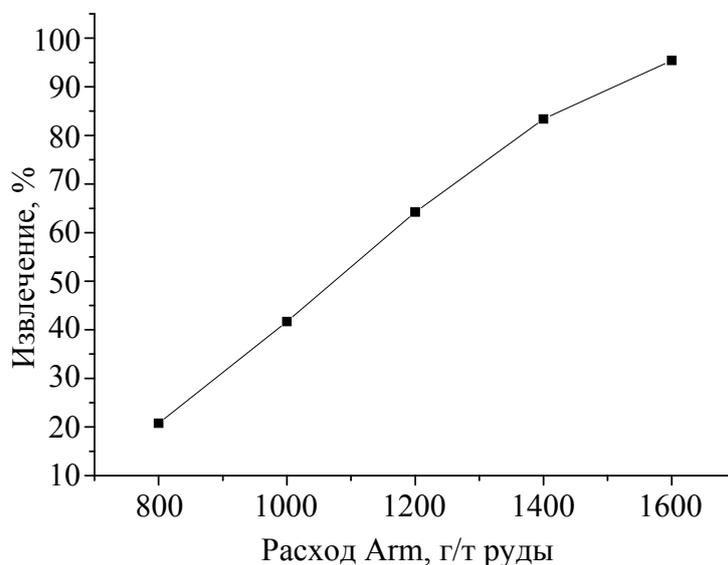


Рисунок 1 – Зависимость извлечения хлористого натрия в пенный продукт от расхода собирателя алкилморфолина

Для снижения расхода дорогостоящих алкилморфолинов и интенсификации процесса обогащения используют реагенты-модификаторы, такие как пенообразователи и аполярные реагенты.

Основное назначение пенообразователей заключается в том, что они создают во флотационной системе пену необходимой устойчивости и крупности, способствуют сохранению воздушных пузырьков в дисперсном состоянии и препятствуют их коалесценции [5].

В качестве пенообразователя для флотации сильвинитовых руд широко применяется сосновое масло, в качестве аполярного реагента используют парафины жидкие.

Сосновое масло – смесь ароматических спиртов терпенового ряда с ароматическими углеводородами, выделяемая при перегонке скипидара. Основной действующий компонент, составляющий 40–60% реагента (ароматический спирт), – терпинеол.

Парафины жидкие представляют собой смесь предельных углеводородов с числом атомов углерода C_9 – C_{24} нормального строения, получаемые из нефти и нефтепродуктов.

Для исследования действия данных реагентов на процесс флотации полигалит-галитовой руды использовали совместные смеси с собирателем. Использовалась смесь солянокислого алкилморфолина с сосновым маслом при их массовом соотношении 1:0,5, а также смесь солянокислого алкилморфолина с сосновым маслом и с жидкими парафинами при их массовом соотношении 1:0,5:0,2 соответственно. Удельный расход алкилморфолина в смеси варьировался в пределах 300–700 г/ т руды.

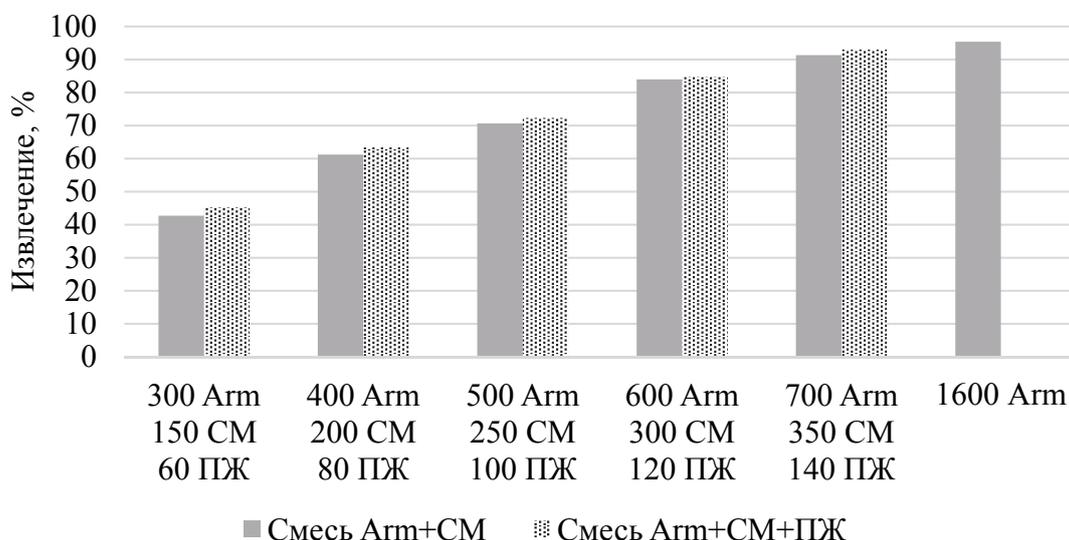


Рисунок 2 – Показатели извлечения хлорида натрия в пенный продукт при флотации смесью алкилморфолина (Arm) с сосновым маслом (CM) (1:0,5) и смесью алкилморфолина (Arm) с сосновым маслом (CM) и парафинами жидкими (ПЖ) (1:0,5:0,2)

Результаты флотации показали, что применение эмульсии алкилморфолина с сосновым маслом позволяет достичь извлечения хлорида натрия в пенный продукт 91,35% при расходах алкилморфолина 700 г/т руды и соснового масла 350 г/т руды. Применение смеси алкилморфолина с сосновым маслом и жидкими парафинами позволяет достичь извлечения хлорида натрия в пенный продукт 93,04% при расходах алкилморфолина 700 г/т руды, соснового масла 350 г/т руды и жидких парафинов 140 г/т руды (рисунок 2).

Таким образом, применение соснового масла в качестве вспенивателя может значительно интенсифицировать процесс флотации, повысить извлечение хлорида натрия в пенный продукт и снизить расход собирателя в 2,2 раза. Добавление в реагентную смесь парафинов жидких позволяет увеличить извлечение галита в пенный продукт на 2 %.

Литература

1. Баталин, Ю.В. Полигалитовые породы – новое сырье для производства дефицитных сульфатных калийно-магниевых удобрений / Ю.В. Баталин, А.К. Вишняков, Д.Р. Шакирзянова // Разведка и охрана недр. – 2007. – №11. – С. 29–33.

2. Abu-Hamattah, Z.S.H. Carnallite froth flotation optimization and flotation cells efficiency in the Arab Potash Company, Dead Sea, Jordan / Z.S.H. Abu-Hamattah, A. M. Al-Amr // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2008. – Vol. 29, No. 3. – P. 232–257. <https://doi.org/10.1080/08827500801997894>.

3. Титков, С.Н. Технология и физико-химические особенности флотации водорастворимых минералов / С.Н. Титков // Обогащение руд. – 2002. – № 1. – С. 10–15.

4. Желнин, А.А. Теоретические основы и практика флотации калийных солей / А. А. Желнин. – Л.: Химия, 1973. – 184 с.

5. Глембоцкий, В. А. Флотационные методы обогащения / В. А. Глембоцкий, В. И. Классен – М.: Недра, 1981. – 304 с.

УДК 541.183

Цыганов А.Р.

(БГТУ),

Машерова Н.П., Курило И.И., Панасюгин А.С.

(БНТУ),

Павловский Н.Д.

(ГрГМУ)

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ПАРОВ СМЕСЕВЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Развитие промышленных технологий приводит к неуклонному расширению спектра органических соединений, используемых в различных отраслях производства. Одновременно с этим все актуальнее становится задача по охране окружающей среды и предотвращению выбросов этих веществ в атмосферу и способы их нейтрализации.

Как отмечалось в более ранних работах, в реальном производственном процессе практически всегда его суммарные концентрации колеблются в широком пределе, и как следствие, оптимизировать режим работы систем нейтрализации работающих по принципу метода прямого дожигания весьма проблематично.

Ранее показано, что при низких концентрациях органических газовых выбросов рациональнее использовать адсорбционно-каталитический метод, суть которого состоит в концентрации веществ на сорбенте с последующим периодическим беспламенным каталитическим окислением накопленных органических веществ до диоксида углерода и воды. Низкотемпературное осуществление процесса окисления, отсутствие трудоемких стадий регенерации, а также особенности технологического процесса, позволяющие минимизировать образование продуктов неполного сгорания соединений углерода, являются несомненными достоинствами адсорбционно-каталитического метода очистки газовых выбросов [1].

В предыдущих работах приведены результаты исследований по нейтрализации паров фенола, формальдегида, триэтанолamina, производных бензола, предельных углеводородов нормального и циклического строения, пропилен гликолей, ацетатов, одноатомных спиртов [2–6].

Однако, материалы в которых в качестве растворителя используются индивидуальные вещества встречаются достаточно редко, в большинстве случаев применяют смесевые составы.

Целью данной работы являлось изучение процесса нейтрализации паров смесевого растворителя Р646 адсорбционно-каталитическим методом.

Выбор объекта исследований обусловлен тем, что растворитель марки Р646 имеет широкую сферу применения, в частности для разбавления нитроэмалей, нитролаков, шпатлевок общего назначения и др.

Для решения поставленной задачи в качестве сорбента нами выбран синтетический цеолит марки NaX представляющий собой сферические гранулы диаметром 2,5–3,5 мм. В качестве катализатора глубокого окисления использовали пористые материалы с высокоразвитой модифицированной поверхностью на основе пенокерамики состава Al_2O_3/SiO_2 с нанесенной активной каталитической фазой, имеющие на поверхности пенокерамики сформированный буферный слой содержащий 11,1 мас.% $\gamma-Al_2O_3$ и обладающие удельной поверхностью 15,6 м²/г [1].

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

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

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

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

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

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

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

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

Сорбционные характеристики цеолита NaX по отношению к компонентам растворителя Р646 приведены в таблице 1, из которых видно, что компонентный состав представлен различными классами органических веществ (кетоны, спирты нормального строения, производные бензола, эфирами уксусной кислоты и др.) [7,8].

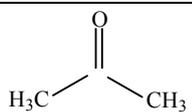
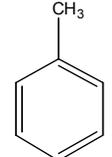
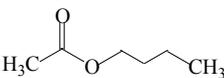
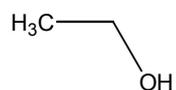
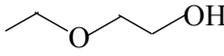
Таблица 1 – Сорбционные характеристики цеолита NaX по отношению к компонентам растворителя Р646

№, п.п.	Адсорбат	Сорбционный объем, V_s ,	
		ммоль/г	мг/г
1.	Ацетон	3,44	199,5
2.	Толуол	2,83	260,3
3.	Бутилацетат	1,04	120,8
4.	Этанол	3,24	149,0
5.	Этилцеллозольв	0,44	39,6
6.	Н-бутанол	1,43	105,8

Данные соединения имеют сильные различия в физико-химических свойствах – химический состав, структурное строение, температура кипения, посадочной площадкой и др. (таблица 2).

На основании вышеприведенных данных можно сделать определенные заключения о том, что на степень адсорбции изученной органической смеси оказывают влияние одновременно несколько факторов. Так, для одноатомных спиртов с увеличением размеров молекул динамическая сорбционная емкость цеолита снижается в пределах от 149 до 106,0 мг/г, или (3,24 до 1,43 ммоль/г).

Таблица 2 – Физико-химические свойства компонентов растворителя Р646

№, п.п.	Адсорбат	Структурная формула	Брутто формула	T _{кип} , °С	Молярная масса, М.	Посадочная площадка ω, нм ²
1.	ацетон		C ₃ H ₆ O	56,1	58,08	0,277
2.	толуол		C ₇ H ₈	110,6	92,14	0,355
3.	бутилацетат		C ₈ H ₁₂ O ₂	126,0	116,16	0,413
4.	этанол		C ₂ H ₆ O	78,3	46,07	0,238
5.	этилцеллозольв		C ₄ H ₁₀ O ₂	135,6	90,12	0,335
6.	н-бутанол		C ₄ H ₁₀ O	117,7	74,12	0,322

Вероятно, в данном случае решающую роль играет как размер посадочной площадки, так и затруднения, возникающие при пространственной ориентации более длинноцепочечных молекул относительно сорбционных центров NaX.

Для производных бензола значение величин сорбционного объема V_S наибольшее влияние оказывает количество метильных групп в составе молекул. Увеличение размеров посадочных площадок соединений сопровождается уменьшением сорбционного объема (V_S), при этом введение в бензольное кольцо очередной метильной группы приводит к более существенному уменьшению сорбционного объема.

Сорбционный объем толуола по отношению к бензолу меньше на 16,27%, сорбционный объем ксилолов по отношению к толуолу уменьшается на 30,07%, а сорбционный объем по мезетилену по сравнению с ксилолами снижается на 62,44 % [7].

Поскольку десорбция паров и процесс каталитического окисления протекают практически одновременно, их нейтрализация происходит в интервале 3–18 минут.

На рисунке 1 отображены результаты, процесса конверсии компонентов смесового растворителя Р646 полученных при анализе газовых проб, которые отбирали с интервалом в 1 минуту, S_c – интегральная кривая суммарной конверсии компонентов паров растворителя Р646; 1 – паров ацетона; 2 – толуола; 3 – н-бутилацетата; 4 – этанола; 5 – этилцеллозольва; 6 – н-бутанола.

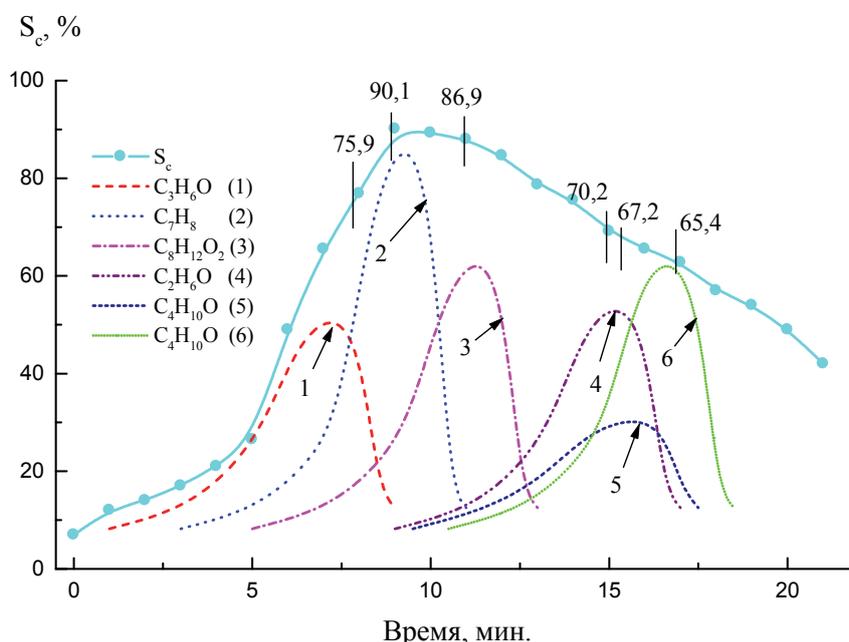


Рисунок 1 – Зависимость степени конверсии паров растворителя Р646 от времени, где (S_c) интегральная кривая суммарной конверсии компонентов паров растворителя Р646;

**1 - паров ацетона; 2 – толуола; 3 – н-бутилацетата;
4 – этанола; 5 – этилцеллозольва; 6 – н-бутанола**

Следует отметить, что степень конверсии составила 65,4–90,1 % несмотря на то, что концентрации, поступающего в каталитический реактор на заключительной стадии термодесорбции, имеют относительно низкие значения. За счет инерционности процесса разогрева в объеме катализатора создается зона высокотемпературного горения, где в автокаталитическом режиме реализуется процесс разложения паров.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено следующее:

- на величину сорбционного объема (V_s) для каждого класса рассмотренных соединений существуют свои лимитирующие параметры:
 - для спиртов длина углеводородного скелета и положение гидроксильной группы;
 - для производных бензола количество метильных групп в составе молекул;
 - для эфиров уксусной кислоты увеличению длины углеводородного радикала на метиленовую группу CH_2 и конформацией углеводородного радикала спирта;
 - для этилцеллозольва определяющее влияние оказывает строение углеродного скелета и положение гидроксильной группы;
- Степень конверсии составляет 65,4–90,1 % не смотря на то, что концентрации, поступающего в каталитический реактор на заключительной стадии термодесорбции, имеют относительно низкие значения. За счет инерционности процесса разогрева в объеме катализатора создается зона высокотемпературного горения, где в автокаталитическом режиме реализуется процесс разложения паров.

Литература

1. Lomonosov V.A., Panasyugin A.S., Smorygo O.L., Mikutskii V.A. et al. Pd/ γ - Al_2O_3 catalysts on cellular supports for VOC vapor neutralization // *Catalysis in Industry*, 2010, Vol. 2, No. 4, pp. 387 – 392
2. Панасюгин А.С., Ломоносов В.А., Смoryго О.Л. Использование адсорбционно-каталитического метода для очистки вентвыбросов формовочных участков литейных цехов от паров фенола и формальдегида // *Литье и металлургия* 2014., № 2, с. 19–25.
3. Панасюгин А.С., Ломоносов В.А., Смoryго О.Л. Использование адсорбционно-каталитического метода для очистки вентвыбросов образующихся при использовании азотсодержащих формовочных смесей // *Литье и металлургия* 2014, №2, с. 26–29.
4. Панасюгин А.С., Ломоносов В.А., Смoryго О.Л. Использование адсорбционно-каталитического метода для очистки выбросов в атмосферу, образующихся при использовании антипригарных покрытий, содержащих этиловый спирт // *Литье и металлургия* 2014, №4, с. 44–46.
5. Панасюгин А.С., Цыганов А.Р., Григорьев С.В. и др./ Обезвреживание паров пропанола и изопропанола адсорбционно-каталитическим методом // *Литье Украины* 2017, № 3, с. 2–5.
6. Панасюгин А.С., Цыганов А.Р., Григорьев С.В. и др./ Обезвреживание паров одноатомных спиртов C_1 - C_5 адсорбционно-каталитическим методом // *Литье Украины* 2017, № 37, с. 2–8.

7. Цыганов А.Р., Панасюгин А.С., Павловский Н.Д., Машерова Н.П./ Обезвреживание паров одноатомных спиртов C_1 - C_5 и их изомеров адсорбционно-каталитическим методом// I Международный научно-образовательный форум по нефтехимии (Нефтехимия 2018) 26–30 ноября 2018 г. с. 67–70.

8. Цыганов А.Р., Панасюгин А.С., Павловский Н.Д. и др/ Обезвреживание паров производных бензола адсорбционно-каталитическим методом// Литье Украины, 2019, № 6, с. 2–5.

9. Цыганов А.Р., Панасюгин А.С. Павловский Н.Д. и др/ Обезвреживание паров эфиров уксусной кислоты адсорбционно-каталитическим методом// Литье Украины, 2019, № 10, с. 4–8.

УДК 541.183

Цыганов А.Р.
(БГТУ),
Машерова Н.П., Курило И.И., Панасюгин А.С.
(БНТУ),
Павловский Н.Д.
(ГрГМУ)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ПАРОВ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

Ароматические углеводороды нашли разнообразное применение в различных отраслях промышленного производства. Так, простейший представитель ароматических углеводородов – бензол используется компонентом самовысыхающих антипригарных красок и покрытий, которые широко используются в технологиях литейного производства [1–6].

Его гомологи – толуол, ксилолы, мезетилен и его изомеры используются как растворители и разбавители. Изучение состава широко применяемых красок, шпатлевок, грунтовок, отвердителей, реактивных добавок показало, что доля ароматических углеводородов в их составе может достигать в отдельных случаях 53% [1].

Целью данной работы являлось проведение исследования процессов адсорбции ароматических углеводородов на цеолите NaX и изучение эффективности нейтрализации их паров адсорбционно-каталитическим методом.

Результаты исследования сорбции бензола и его гомологов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты исследования сорбции бензола и его гомологов

Ароматический углеводород	M, г/моль	ω , нм ²	$\Delta\omega$, %	V _s , мг/275 г	V _s , ммоль/275 г	ΔV_s , %
бензол, C ₆ H ₆	78	0,32		72 500	930	
толуол, C ₆ H ₅ CH ₃	92	0,36	11,24	71 600	778	16,27
ксилолы C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106	0,39	8,80	57 425	542	30,07
мезетилен C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	120	0,43	9,89	24 420	204	62,44

Установлено, что с ростом молярной массы (M) аренов увеличиваются размеры посадочной площадки (ω).

Наиболее заметное влияние на увеличение размера посадочной площадки заметно для толуола, при этом прирост размера посадочной площадки ($\Delta\omega$) составляет 11,24%, в случае ксилолов и мезетилена увеличение проявляется в меньшей степени 8,80 и 9,89 %, соответственно.

Увеличение размеров посадочных площадок соединений сопровождается уменьшением сорбционного объема (V_s), при этом введение в бензольное кольцо очередной метильной группы приводит к более существенному уменьшению сорбционного объема.

Сорбционный объем толуола по отношению к бензолу меньше на 16,27%, сорбционный объем ксилолов по отношению к толуолу уменьшается на 30,07%, а сорбционный объем по мезетилену по сравнению с ксилолами снижается на 62,44 %.

Десорбция. В ходе исследования установлено, что максимальная степень десорбции производных бензола наблюдалась через 7–12 минут, причем степень и десорбции и скорость ее протекания зависит от температур кипения ароматических углеводородов (рисунок 1).

Максимальная степень десорбции 99% и 97% отмечалась у легкокипящих бензола и толуола уже 7–9 минут. Для ксилолов и мезетилена с более высокими температурами кипения максимальная степень десорбции наблюдалась на 12 минуте процесса и составляла 93% и 87% соответственно.

Конверсия. Процессы десорбции ароматических углеводородов происходили практически неразрывно с процессом их каталитического окисления, в одном временном интервале (рисунок 2).

Из графиков, представленных на рисунке 2, можно сделать заключение, что степень конверсии бензола растет быстрее, чем гомологов и через 5 минут достигает 95,4%, в то время как для гомологов только 72,7–93%.

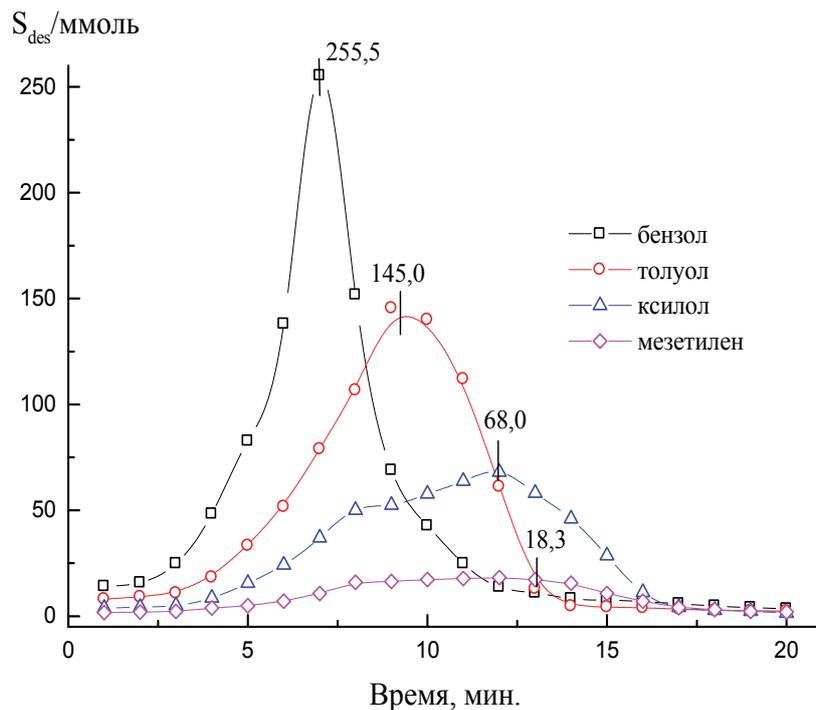


Рисунок 1 – Десорбция производных бензола

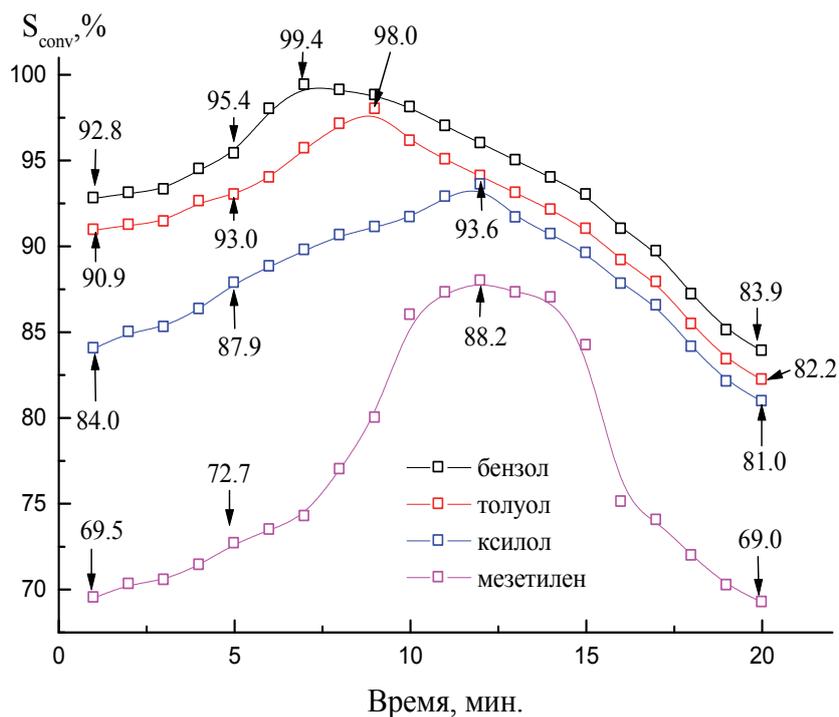


Рисунок 2 – Конверсия производных бензола

Степень конверсии достигает максимума на 7–12 минутах и составляет 99,4 % для бензола, для его гомологов 88,2–98 %.

Таким образом, проведя анализ кривых адсорбции – десорбции паров производных бензола, можно сделать следующие выводы:

- на значение величин сорбционного объема V_s наибольшее влияние оказывает количество метильных групп в составе молекул;
- степень конверсии производных бензола остается достаточно высокой (69–83,9%) даже при низких концентрациях, поступающих в каталитический реактор на заключительной стадии термодесорбции.

Литература

1. A. S. Panasugin, D.P. Mihalap and d.r. /Current trends in the use of organic solvents in paint and varnish materials for various purposes// Paint and Coatings Industry 2010. № 1–2. с. 12–16.
2. Панасюгин А.С., Цыганов А.Р., Григорьев С.В. и др./ Обезвреживание паров пропанола и изопропанола адсорбционно-каталитическим методом // Литье Украины 2017, №3, с. 2–5.
3. Панасюгин А.С., Цыганов А.Р., Григорьев С.В. и др./ Обезвреживание паров одноатомных спиртов C_1-C_5 адсорбционно-каталитическим методом // Литье Украины 2017, №37, с. 2–8.
4. Цыганов А.Р., Панасюгин А.С., Павловский Н.Д., Машерова Н.П./ Обезвреживание паров одноатомных спиртов C_1-C_5 и их изомеров адсорбционно-каталитическим методом// I Международный научно-образовательный форум по нефтехимии (Нефтехимия 2018) 26–30 ноября 2018 г. с. 67–70.
5. Цыганов А.Р., Панасюгин А.С., Павловский Н.Д. и др/ Обезвреживание паров производных бензола адсорбционно-каталитическим методом// Литье Украины, 2019, № 6, с. 2–5.
6. Цыганов А.Р., Панасюгин А.С., Павловский Н.Д. и др/ Обезвреживание паров эфиров уксусной кислоты адсорбционно-каталитическим методом// Литье Украины, 2019, № 10, с. 4–8.

УДК 541.183

Панасюгин А.С.
(БНТУ),

Цыганов А.Р., Машерова Н.П.
(БГТУ)

ОЧИСТКА ЗАМАСЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В условиях непрерывного развития промышленности, сельского хозяйства и автотранспорта, роста уровня жизни людей увеличиваются объемы водопотребления, водоотведения и потребность населения и производства в высококачественной воде. Приходится вовлекать в водопользование источники, состав воды которых требует более

сложных методов очистки, чем традиционные. Одновременно условия охраны окружающей среды требуют более глубокой очистки сточных вод, сбрасываемых в водоемы. Все это вынуждает проводить многоступенчатую очистку природных и сточных вод, повторно и многократно использовать воду, удаляя ее специфические загрязнения и смеси веществ. В настоящее время реализуется достаточно много процессов нанесения на поверхность стальных изделий защитных покрытий – бронзирование, латунирование и др. Данные операции выполняются путем термокаталитического нанесения на поверхность стальных изделий соединений свинца с последующей надежной фиксацией на данной подложке слоя бронзы, латуни и др. [1–5].

С учетом последующих технологических операций образуется значительное количество оборотных, промывных и сточных вод, содержащих достаточно большое количество растворенных соединений железа и свинца, а также нефтепродукты, которые попадают в сточные воды на стадии калибровки изделий, так как используются в качестве смазок для недопущения задиров на их поверхности и последующей промывки. По мере роста числа потребителей и объемов использования нефти и нефтепродуктов, очистка вода от этих веществ выделилась в самостоятельную задачу. В решении данной проблемы сорбентам отводится решающая роль. В качестве минеральных сорбентов в основном применяются глинистые минералы: бентониты, монтмориллониты, перлиты и др.

Вместе с тем, при содержании тяжелых нефтепродуктов (дизтоплива, промышленных масел, мазута и др.) в очищаемой воде порядка 25,0–60,0 мг/л и выше, использование сорбентов не всегда экономически целесообразно, поскольку основная масса данного вида нефтепродуктов находится не в растворенном виде, а представляет собой мелкодисперсную суспензию типа «вода–масло». Известно, что попадание даже не значительных количеств нефтепродуктов на поверхность сорбционных или ионообменных материалов практически полностью выводит их из строя, образуя пленку, которая покрывает поверхность гранул сорбентов и тем самым экранирует сорбционные центры.

Целью данного исследования являлось изучение эффективности очистки сточных вод от и нефтепродуктов, определение оптимальных режимов фильтрации на мембранных фильтрах с последующей сорбционной доочисткой на модифицированных шунгите, удаление ионов железа, свинца материалом полученным на основе сталеплавильного шлака.

Модельные растворы, имитирующие загрязненные нефтепродуктами сточные воды, готовили путем диспергирования в водопроводной

воде рассчитанного количества индустриального масла марки А20. Количество масла подбирали таким образом, чтобы его концентрация составляла 55–60 мг/л. Скорость фильтрации в ходе эксперимента варьировали в пределах 5–25 колоночных объемов в час. Количественный и качественный состав нефтепродуктов, содержащихся исходных водных растворах и на выходе из фильтра определяли методом газо-жидкостной хроматографии с твердотельной микро-экстракцией [5].

Эффективность извлечения нефтепродуктов рассчитывали по следующей формуле:

$$S=(C_{\text{исх}}-C_{\text{кон}})/C_{\text{исх}}\times 100\%$$

где, $C_{\text{исх}}$ – содержание нефтепродуктов поступающих на очистку, мг/л; $C_{\text{кон}}$ – содержание нефтепродуктов на выходе из мембранных фильтров, мг/л.

Исходный фазовый состав индустриального масла марки А20 определяли на хроматомассе HP 5972. В своем составе он содержал соединения следующих классов: предельные углеводороды и их изомеры (C_{17} – C_{40}), высокомолекулярные спирты (C_7 – C_{11}), аминспирты (C_8 – C_9) и незначительное количество присадок (в основном 2,5-диметокси-4-метилсульфонил – амин).

Остаточное содержание железа (III) и свинца (II) определяли на спектрометре Solar PV 1251C .

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре UR-50 (образцы для исследования готовили с использованием KBr).

Взвешивание реагентов и навесок образцов производили на электронных весах OHAUS Explorer Pro.

Исходный фазовый состав индустриального масла марки А20 определяли на хроматомассе HP 5972. В своем составе он содержал соединения следующих классов: предельные углеводороды и их изомеры (C_{17} – C_{40}), высокомолекулярные спирты (C_7 – C_{11}), аминспирты (C_8 – C_9) и незначительное количество присадок (в основном 2,5-диметокси-4-метилсульфонил – амин).

Схема установки, на которой проводилось изучение эффективности очистки сточных вод от нефтепродуктов и определение оптимальных режимов представлена на рисунке 1.

Эффективность извлечения нефтепродуктов во всем исследованном диапазоне скоростей фильтрации была в пределах 85,0–99,8% рисунок 2.

Из рисунка 3 видно, что процент сорбции извлечения Fe^{3+} при скорости фильтрации 6 колоночных объемов в час составляет 97,5–99,8%.

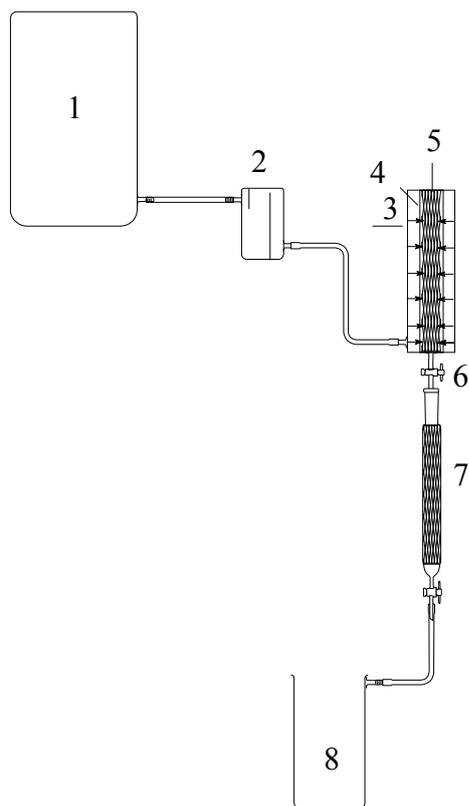


Рисунок 1 – Схема установки очистки сточных вод:
1 – емкость с загрязненной нефтепродуктами водой; 2 – буферная емкость, обеспечивающая постоянный напор загрязненной воды, поступающей на мембранный фильтр; 3 – корпус мембранного фильтра; 4 – полупроницаемая мембрана; 5 – модифицированный шунгит; 6 – регулятор расхода воды (кран); 7 – сорбционная колонка; 8 – приемная емкость.

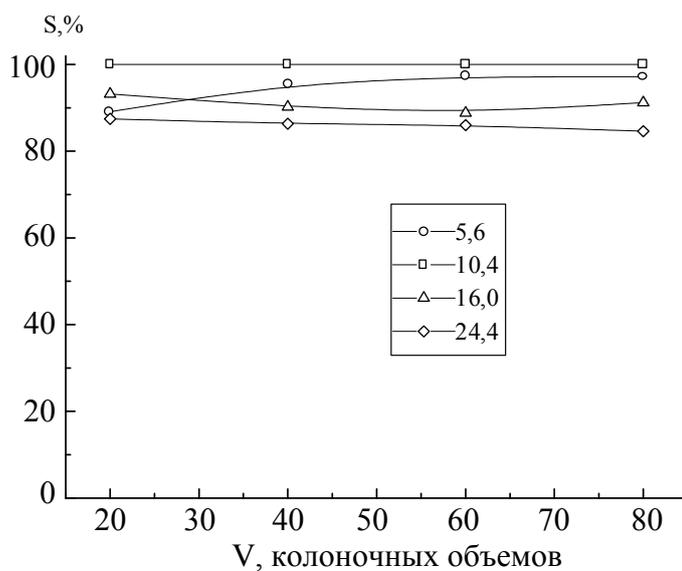


Рисунок 2 – Зависимость эффективности извлечения нефтепродуктов от скорости фильтрации

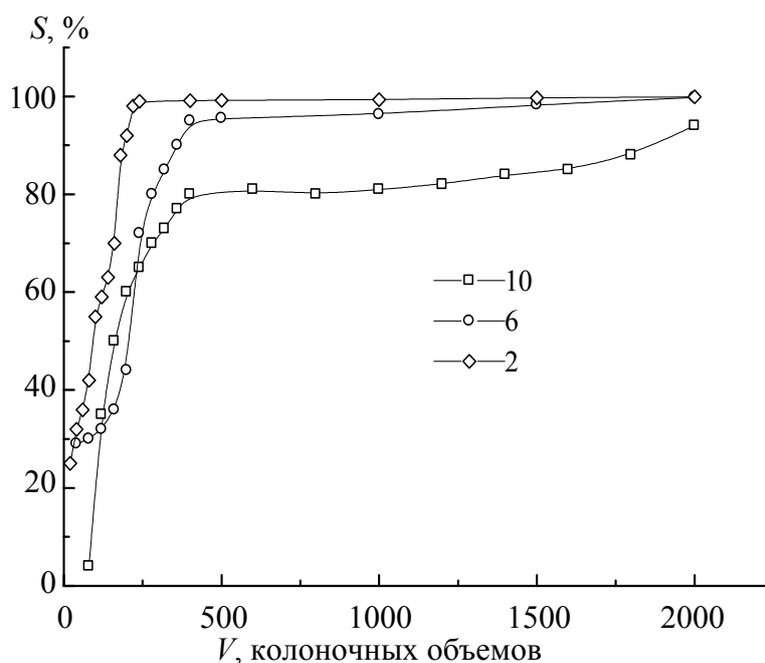


Рисунок 3 – Эффективность извлечения ионов Fe^{3+} (S , %) от скорости фильтрации (2, 6, 10 колоночных объемов в час)

Были проведены исследования по извлечению катионов Pb^{2+} в отсутствие ионов Fe^{3+} . Было установлено, что в отсутствие в растворе ионов железа степень извлечения Pb^{2+} не превышает 15–17% от общего его количества в исходном растворе.

Следующим этапом исследования явилось изучение совместного извлечения ионов Fe^{3+} и Pb^{2+} . Раствор, содержащий катионы свинца (II), готовили растворением свинца в азотной кислоте. Этот раствор добавляли к модельному раствору из расчета, чтобы соотношение $Pb : Fe$ составило 1 : 100.

Результаты зависимости эффективности извлечения (S , %) ионов Pb^{2+} от скорости фильтрации при содержании в воде соединений железа 10,0 мг/л в качестве коллектора представлены на рисунке 4.

Несмотря на высокие показатели скорости фильтрации полученные на дистиллированной воде до 150 колоночных объемов в час, при пропускании модельных растворов полученных на основе водопроводной воды скорость фильтрации не удается повысить выше 25 колоночных объемов в час. Это связано с тем, что содержатся в очищаемой воде ионы железа (0,1–1,5 мг/л). При прохождении 800–5000 колоночных объемов наблюдается резкое падение пропускной способности фильтра до ее полной кальматации. Данное обстоятельство обусловлено тем, что поверхность фильтра помимо задержки нефтепродуктов эффективно концентрирует ионы железа находящиеся в воде на основе, которой готовились модельные растворы.

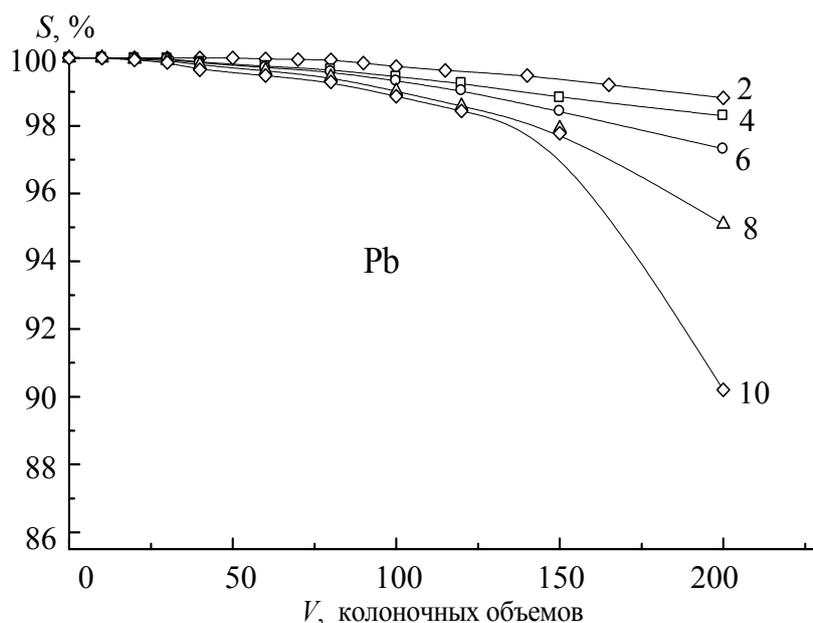


Рисунок 4 – Зависимость эффективности извлечения ионов Pb^{2+} (S , %) от скорости фильтрации (2, 4, 6, 8, 10 колоночных объемов в час)

Таким образом, установлено, что эффективность извлечения нефтепродуктов на мембранных фильтрах с шунгитовой загрузкой при скорости фильтрации 5–25 колоночных объемов в час степень очистки составляет не менее 85,0–99,8%.

Таким образом, в процессе изучения сорбции микро количеств свинца показано, что в отсутствие в растворе ионов железа степень извлечения Pb^{2+} не превышает 15–17% от общего его количества в исходном растворе.

При совместном присутствии в растворе катионов Fe^{3+} и Pb^{2+} материал на основе сталеплавильного шлака способен поглощать Fe (III) до 5,17 мг-экв/г и Pb (II) 0,64–1,27 мг-экв/г.

При изменении скорости фильтрации от 2 до 10 колоночных объемов в час процент сорбции остается в пределах 91,5–99,8 %. По эффективности извлечения наиболее оптимальной является скорость фильтрации равная 6 колоночным объемам в час.

Установлено, что процесс очистки воды от ионов Fe^{3+} и Pb^{2+} данным материалом идет по смешанному механизму как за счет образования труднорастворимых силикатов, так и за счет образования гидроксидов.

Литература

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. –Л.:Химия, 1982. – 168 с.
2. Терновцев В.Е., Пухачев В.М. Очистка промышленных сточных вод. – Киев: Будивельник, 1986. – 118с

3. Аюкаев Р.И., Мельцер В.З. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды. – Л.: Стройиздат, 1985. – 120с.

4. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981. – 207с.

5. МВИ. МН 2803-2007 «Количественное определение растворенных нефтепродуктов в природных, питьевых и сточных водах методом газовой хроматографии с твердотельной микроэкстракцией».

УДК.631.851

Аллаёров Н.Б., Ваповев Х.М.
(НГГИ)

Дормешкин О.Б.
(БГТУ)

ИСТОЧНИКИ ОБРАЗОВАНИЯ И КАЧЕСТВЕННО-КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ СТОЧНЫХ ВОД НАВОЙСКОГО ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА

В 90-х годах XX века человечество забирало из водных источников для своих нужд примерно 4100 км³ воды в год, в том числе порядка 700 км³ для промышленных целей. С начала текущего столетия общее водопотребление в мире возросло в 8 раз, а на промышленные цели – более чем в 20 раз. В 2000 г. водопотребление достигло 5000 км³ и с каждым годом эти цифры только растут. Одной из отраслей Республики Узбекистан, характеризующихся высоким водопотреблением и образованием значительных объемов сточных вод является горнодобывающая и горноперерабатывающая промышленность. Водное хозяйство горной промышленности отличает то, что забор воды и сброс ее в процессе добычи руды превышает потребление воды на производственные нужды по получению конечных продуктов более чем в 3 раза, причем для шахт – в 7 раз, для разрезов – в 4,5 раза.

Методы очистки горнопромышленных сточных вод и жидких отходов горного производства делят на две группы: деструктивные и регенерационные. К деструктивным относят методы, при которых загрязняющие сточную воду вещества разрушают окислением, восстановлением или другими химическими и физико-химическими методами. Образующиеся в процессе обработки соединения удаляются в виде газов и осадков или остаются в растворе. Обработанные таким образом жидкие отходы подлежат сбросу или захоронению. Для деструктивной обработки применяют реагентные методы, термическое разложение, биохимическое окисление и т.д.

К регенерационным относятся методы, позволяющие вернуть обработанные жидкие отходы в технологический цикл, использовать их в другом производстве или извлечь из них ценные вещества. При регенеративной обработке не всегда обеспечивается требуемый санитарный эффект, и поэтому может потребоваться дополнительная деструктивная обработка вторичных отходов: обезвреживание солей, извлеченных из регенерированной воды; обработка воды, из которой извлекли ценные примеси; обработка применяемых для регенерации растворов и вод регенерирующих установок.

Примерный удельный расход воды по отдельным предприятиям горно-металлургического комплекса представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Удельные расходы воды по отдельным предприятиям

Промышленное предприятие	Единицы измерения	Удельный расход воды, м ³
Обогатительная фабрика	1 т руды	8-23
Агломерационная фабрика	1 т агломерата	1,1–5,7
Металлургический комбинат или завод	1 т стали	220–245
	1 т чугуна	240–245
Медный завод	1 т меди	180–310

Конкретный метод очистки жидких горнопромышленных отходов – сточных вод, может быть выбран только на основе установления их качественно-количественного состава, целесообразности их последующей регенерации или утилизации, а также характера и мощности водоема (пруда-усреднителя), ряда иных факторов. Кроме того, особенности минералогического состава добываемых руд и геологических условий их залегания, не позволяют сформулировать универсальный метод переработки данных сточных вод, а требуют проведения отдельных исследований для каждого конкретного месторождения и конкретного горно-обогатительного комбината.

В связи с чем, целью исследований, результаты которых представлены авторами, явилось изучение источников образования, качественно-количественного состава сточных вод Навоийского горно-металлургического комбината (НГМК).

Крупнейшим предприятием в горно-металлургической отрасли, входящим в состав НГМК, является Гидрометаллургический завод №3 (ГМЗ-3), расположенный в Северном рудоуправлении С 1995 года по 2008 год на заводе перерабатывались окисленные руды рудников «Кокпатас» и «Даугызтау». Благодаря запуску нового комплекса по переработке упорных сульфидных руд, объемы выпуска готовой продукции

в 2009–2010 годах в сравнении с 2007 годом возросли на 40–50%, а объем переработки сульфидных руд к 2010 году доведен до 4 млн тонн в год. В 2011 году была успешно сдана вторая очередь этого комплекса, а в 2019 году реализован инвестиционный проект «Усовершенствование технологии извлечения золота из сульфидных руд месторождений Кокпатас и Даугызтау», предназначенный для переработки отвальных хвостов завода. Сегодня суммарный объем добычи руд превышает 10 млн. тонн. Как показал анализ, на производственном предприятии ГМЗ-3 на переработку 1 тонны руды в среднем требуется 1,8 м³ воды, поступающей из водозабора «Бешбулак». Таким образом годовой объем воды составляет около 20 млн. м³, а объем сточных вод поступающих из производства в хвостохранилище – свыше 50000 м³.

Рудник «Маржанбулок», входящий в Южное рудоуправление (ЮРУ) на переработку 1 тонны руды потребляет почти 1,5 м³ воды, которая поступает из реки «Сангзор». Ежегодный объем сточных вод поступающих в хвостохранилище рудника составляет около 10000 м³.

Суммарный объем переработки руды НГМК в 2020 г. составил 44,6 миллиона тонн, а будущем планируется переработка 50 млн тонн руды в год. Следовательно, проблема организации оптимальных водооборотных циклов, а также минимизации объемов образующихся сточных вод и их эффективной очистки только возрастает, особенно в условиях ограниченности водных ресурсов Республики Узбекистан.

Данные по качественно-количественному составу сточных вод, образующихся на указанных выше карьерах НГМК представлен в таблицах 2–3.

Таблица 2 – Качественно-количественный состав сточных вод карьеров Кукпатас и Даугызтау ГМЗ

Показатели	Точка отбора		Нормируемый показатель (ПКМ РУз. №820 от 11.10.2018г.), mg/dm ³
	насос №3 (Кукпатас), mg/dm ³	насос №5 (Даугызтау), mg/dm ³	
pH	6,40	7,36	–
Ca ²⁺	410,82	390,78	180,00
Mg ²⁺	297,92	249,28	40,00
Fe ³⁺	0,03	0,03	0,03
NH ₄ ⁺	19,03	89,32	–
CO ₃ ²⁻	<20,00	16,50	–
HCO ₃ ⁻	247,13	253,23	–
SO ₄ ²⁻	2084,75	2061,29	100,00
Cl ⁻	1400,28	1400,28	350,00
NO ₂ ⁻	0,08	0,12	0,2
NO ₃ ⁻	779,18	792,16	9,1

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о существенном различии в составе сточных вод отдельных карьеров (рудников), что обусловлено особенностями минералогического состава руд, применяемой технологии их добычи и переработки.

Так сточные воды карьеров Кукпатас и Даугызтау (таблица 2) имеют существенное превышение нормативных показателей по содержанию солей кальция и магния, а также практически по всем анионам, особенно сульфатам.

Таблица 3 – Качественно-количественный состав сточных вод (карьер «Марджанбулак», хранилище сточных вод, июль 2021)

Показатели	Значения, mg/dm ³	Нормируемый показатель (ПКМ РУз. №820 от 11.10.2018г.), mg/dm ³
pH	7,5	-
Ca ²⁺	121,2	180,00
Mg ²⁺	4,25	40,00
Na ⁺	502	120,00
K ⁺	98,8	50,00
Fe ³⁺	<0,05	0,03
Cu ²⁺	0,03	1,0
Zn ²⁺	0,01	1,0
Pb ²⁺	0,06	0,01
Mn	0,06	-
Ni ²⁺	0,07	0,5
Co ²⁺	0,07	0,1
Cr ³⁺	0,09	0,5
Al ³⁺	отс	0,75
As	85,1	0,1
Cl ⁻	194,97	350,00
CO ₃ ²⁻	отс	-
HCO ₃ ⁻	127,3	-
NO ₂ ⁻	0,09	0,2
NO ₃ ⁻	9,73	9,1
SCN ⁻	52,87	0,64
SO ₄ ²⁻	860,00	100,00

В то же время, сточные воды карьеров Кукпатас и Даугызтау (таблица 3) по содержанию солей кальция и магния полностью отвечают нормативным требованиям, а главной целью очистки данных стоков должно явиться удаление соединений тяжелых металлов: мышьяк цинк.

Полученные авторами данные позволяют рекомендовать выбор оптимальных методов очистки сточных вод отдельных месторождений НГМК. Еще одним направлением, обеспечивающим возможность

существенного сокращения объемов сточных вод является применение ингибиторов солеобразования, что позволит повысить кратность циркуляции в замкнутых водооборотных циклах. Это является предметом исследования авторов в настоящее время.

УДК 630.863.1

Войтов И.В., Дернович А.В.
(БГТУ)

ПРОДУКЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА – ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Реализованные в промышленных масштабах нефтехимические технологии позволяют с минимальными затратами получить из природного газа или нефти в значительных объемах, достаточное количество масел, топлив, растворителя, пластика, волокон, красителей и многого другого. Это способствовало быстрому вытеснению и практически полной замене природных продуктов, которыми пользовались на протяжении веков и получали которые из возобновляемых источников, растительного происхождения.

В результате увеличенного потребления ископаемых углеводородных ресурсов возникли большие экологические проблемы: повышенная концентрация углекислого газа в атмосфере, загрязнения земель и водных объектов шламами и буровыми растворами, содержащими углеводороды, которые создают угрозу будущим поколениям, требуют пересмотра подходов к использованию ресурсов планеты. Сегодня многие страны имеют массу проблем в обеспечении промышленных объектов углеводородными ресурсами из-за непрерывной растущей потребности, и как следствия этого, возникающих трудностей удовлетворения этого спроса и высокой цены на нефть и газ.

Ограниченность ископаемых углеводородных ресурсов вынуждает вернуться к возобновляемым традиционным источникам сырья, присматриваться и находить новые, которые могут обеспечить устойчивое и рациональное удовлетворения потребностей в энергии и материалах. В этом аспекте потенциал растительного мира практически не исчерпаем, а с учетом имеющихся достижений биотехнологии и углубленного развития технологий химической переработки и биологии открывает свои возможности как потенциальное сырье химического синтеза.

Огромным и существенным преимуществом целлюлозосодержащего растительного сырья является его возобновляемость. Лесные массивы и кустарниковые насаждения участвуют в естественном круговороте углерода. Деревья, кустарники и растения поглощают углекислый газ, превращают его в органические вещества, что препятствует накоплению его в атмосфере. Продукты из растительного сырья и их отходы прекрасно ассимилируются природными экосистемами.

Процесс изъятия целлюлозосодержащего сырья и воспроизводства растительной биомассы создает постоянную сырьевую массу, которая вовлекается в производственную сферу и способствует устойчивому развитию.

Несомненно, дальнейший рост цен на нефть и газ является дополнительным стимулом для возобновления производства из биоэтанола, полученного из растительного сырья, производства бутадиена и синтетических каучуков на его основе, которые использовали в прошлые годы.



Технологические процессы химической переработки целлюлозосодержащего сырья позволяют получать востребованные другими отраслями конечные продукты и продукты, идущие в дальнейшие переделы. Ряд таких процессов давно используется в промышленных масштабах, и сфера их применения постоянно расширяется. Для химических преобразований целлюлозосодержащего сырья подходят: древесина, отходы лесопиления, отходы сельскохозяйственных культур, остатки декоративных насаждений и растения, в том числе и генетически модифицированные. Биомасса растений является постоянно возобновляемым источником сырья для химической промышленности для производстве базовых органических соединений. Современные химические технологии и биотехнологии переработки целлюлозосодержащего сырья позволяют заменить до 50% углеводородного сырья для устойчивого развития химической промышленности.

В Республике Беларусь существует большой потенциал вовлечение в производственную сферу возобновляемого целлюлозосодержащего сырья и отходов сельхозпредприятий. Прекращение деятельности гидролизных предприятий в РБ привело к резкому падению производства не только технических спиртов и растворителей, но также микробиологического кормового дрожжевого белка. Прекратилось производство фурфурола – сырца сырья для нефтехимической и медицинской отраслей, а также массы продуктов переработки спиртовой барды, гидролизного лигнина и целлолигнина.

В гидролизном производстве широко используется целлюлозосодержащее сырье: отходы лесопиления и деревообработки, отходы переработки сельскохозяйственных культур и некоторые дикорастущие растения. Из этого сырья получают массу ценных и востребованных на рынке готовых продуктов, а также продукты, которые используются в других отраслях промышленности в качестве исходного сырья. К этим продуктам необходимо отнести: фурфурол, этиловый спирт (биоэтанол), угольная кислота, кормовые дрожжи и на их основе белковые витаминные добавки с различными функциональными свойствами за счет обогащения витаминами различных групп, белок пищевой и другие. Гидролизные дрожжи вследствие высокого содержания в них полноценных, хорошо усвояемых белков, биологически активных веществ, витаминов, ферментов, гормонов и микроэлементов применяются в качестве корма для домашних животных и птиц. Добавка кормовых дрожжей к растительным кормам, богатым углеводами, значительно улучшает их качество и повышает биологическую ценность. В гидролизных дрожжах содержится 46–55% белка, который в свою очередь содержит все жизненно необходимые аминокислоты и ценные для животных и птиц макро- и микроэлементы. Содержащиеся в дрожжах ферменты, гормоны и другие продукты микробиологического синтеза играют важную роль в улучшении обмена веществ в организме животных и птиц.

Широкий ассортимент продукции производится при переработке отхода гидролизного производства – лигнина: преобразователь ржавчины, активированные угли, сорбенты для очистки городских и промышленных стоков, а также для сбора разлитых нефтепродуктов, медицинские и ветеринарные сорбенты. Гидролизный лигнин является сырьем для производства нитролигнина, который снижает вязкость глинистых растворов, используемых в процессе бурения скважин, лигнин используется в органо-минеральных удобрениях, структурообразователях для естественных и искусственных почв, в качестве добавки в асфальтобетоны (изготовление лигнино-битумных растворов), топливных брикетов и пеллет.

Одним из наиболее ценным и высоколиквидным продуктом, получаемых гидролизным способом является фурфурол. Фурфурол (от лат. *furfur* отруби и *oleum* масло) органическое соединение гетероциклического ряда, жидкость; получается гидролизом непищевых растительных материалов по схеме, рисунок 1.

На гидролизных заводах реализуются две схемы получения фурфуrolа. Первая схема основана на сгонке фурфуролсодержащего пара (ФСП) с последующим получением фурфуролсодержащего конденсата

(ФСК) на решоферно-испарительном узле, т.н. прямой метод, или парофазный гидролиз. Вторая схема, предполагает сбора ФСК из паров самоиспарения гексозных гидролизатов в процессе их подготовки к сбраживанию. ФСК далее укрепляется на ректификационных колоннах с получением товарного продукта в виде фурфурола-сырца, или фурфурола технического первого и высшего сорта.

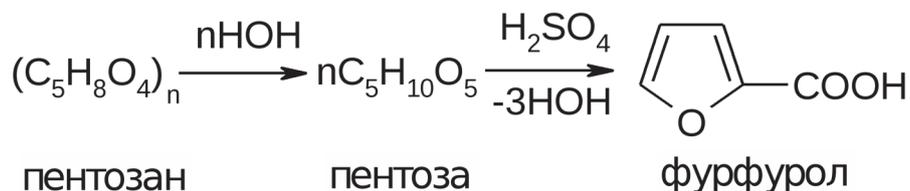


Рисунок 1 – Схема получения фурфурола из целлюлозосодержащего сырья

Основные объемы фурфурола используются для синтеза фурфуролового спирта, на основе которого получают смолы для литейного производства, пластмассы, полимербетоны, стойкие к агрессивным средам, и многое другое. Фурфурол успешно используется для получения концентратов алкилнафталинов и для очистки жидких парафинов. Использование фурфурола в качестве экстрагента ароматических углеводов из керосино-газойлевых фракций объясняется его высокой селективностью. Основная масса фурфурола используется при синтезе многочисленных его производных, применяемых в металлургии, производстве смол и пластмасс, медицине, сельском хозяйстве и прочих областях.

Наиболее важные в практическом отношении производные получают путем гидрирования и декарбонилирования фурфурола (77). К продуктам, производимым в промышленном масштабе, относятся: сильван (80), фуран (81), тетрагидрофуран (ТГФ, 82), фурфуриловый (ФС, 83) и тетрагидрофурфуриловый (ТГФС, 84) спирты.

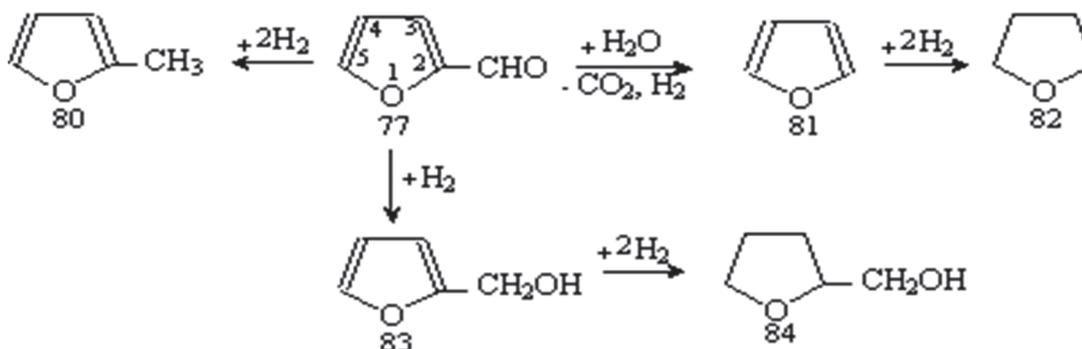


Рисунок 2 – Схема получения фурановых производных

В качестве сырья для получения фурфурола, биоэтанола, кормовых дрожжей, угольной кислоты и других продуктов методом гидролиза в Республике Беларусь ранее использовались: щепы, стружка и опилки (Бобруйский гидролизный завод) и одубина (Речицкий опытно-дрожжевой завод).

На Бобруйском гидролизном заводе в процессе гидролиза смеси щепы и опилок производились варки с получением гидрализатов, которые перерабатывались в спирт и кормовые дрожжи. Из паров самоиспарения гидрализатов выделяли ФСП, который доводили до товарного продукта в виде фурфуролола-сырца, или фурфурола технического, который далее перерабатывался методом ректификации в фурфурол 1 или высшего сорта.

В других странах, где налажено производство фурфурола, основным сырьем гидролизных производств является целлюлозосодержащее сырье, к которому относят отходы сельскохозяйственных культур (хлопковая шелуха, подсолнечная лузга, рисовая и просяная лузга, солома хлебных злаков, кукурузная кочерыжка), треста льна, дикорастущие растения и древесину лиственных пород.

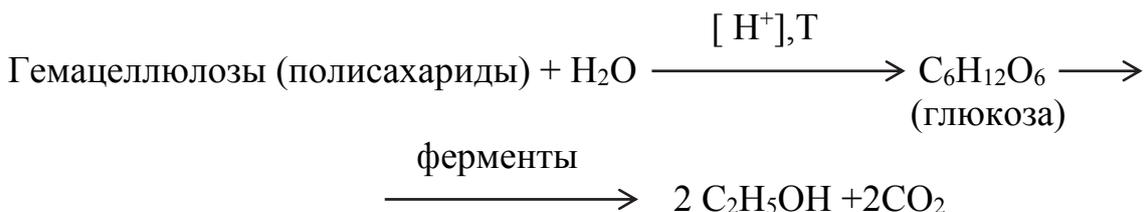
Стоимость 1 т фурфурола колеблется от 1,0 тыс.\$ до 2,0 тыс.\$ на условиях (ФСА) и зависит от страны производителя.

В настоящее время в Латвии планируется производить 5 тыс. тонн фурфурола в год из соломы злаковых культур. На территории ЕС: – в Австрии, Словении и Испании – производят только 2% фурфурола, от необходимого промышленности объема. Это говорит о высоком экспортном потенциале данного продукта.

Поскольку гидролиз целлюлозосодержащего сырья проводится в две стадии, то после отгонки ФСП, оставшийся в аппарате твердый остаток, представленный трудногидролизуемыми полисахаридами (содержание до 34%) и лигнином подвергается перколяционному гидролизу, что приводит к образованию моносахаров, которые в виде водного раствора (гидролизата) направляются на дальнейшую переработку.

Гидролизаты путем ряда технологических операций переводят в сусло, которое можно направить на производство этилового спирта или кормовых дрожжей.

Схема получения биоэтанола:



Выход спирта этилового ректифицированного технического крепостью 99,5% (биоэтанола) со 100 кг редуцирующих веществ (РВ) сула составляет до 61 литра.

Биоэтанол – альтернатива нефти, которая используется и для производства моторных топлив. В ряде стран уже сегодня идет реализация коцепции о глобальном производстве этанола для полной или частичной замены горючего. В странах соседях Россия, Украина и ЕС на автозаправочных станциях присутствует смесевой бензин с добавлением 5–10% этилового спирта. За последние десять лет в США была создана целая индустрия производства биоэтанола, о масштабах которой говорят следующие цифры: в России на всех нефтеперерабатывающих заводах производится 38,5 млн. тонн автомобильных бензинов в год, а в США используется ежегодно 40 млн. тонн биоэтанола в качестве компонента моторного топлива.

Биоэтанол служит исходным сырьём для получения многих химических веществ, таких, как ацетальдегид, диэтиловый эфир, тетраэтилсвинец, уксусная кислота, хлороформ, этилацетат, этилен и других.

Широко применяется биоэтанол как растворитель (в лакокрасочной промышленности, в производстве товаров бытовой химии и многих других областях), является компонентом антифризов и стеклоомывателей; в бытовой химии этанол применяется в чистящих и моющих средствах, в особенности для ухода за стеклом и сантехникой. Является растворителем для репеллентов.

Существенной проблемой для работы и для расширения гидролизного производства было отсутствие энергетического обеспечения гидролизных производств и большие накопления отходов производства – лигнина, создающего проблемы экологического и санитарно-гигиенического плана.

В последнее время в Республике Беларусь набирает тенденция строительство блоков для получения теплофикационной воды и пара с использованием электроэнергии (Минская ТЭЦ-4, ТЭЦ в Бресте), чтобы задействовать мощности Белорусской АС, а освобождающиеся мощности по производству пара можно задействовать для нужд производств гидролизного профиля.

Проблема свалок лигнина была долгое время острой и нерешенной. В последние годы внедрены в производственных масштабах современные технологии, позволяющие перерабатывать лигнин в товарную продукцию, обладающую высоким спросом. Сегодня объемы накопленного ранее гидролизного лигнина снижаются высокими высокими темпами.

Производство фурфуролола и биоэтанола методом гидролиза из возобновляемого целлюлозосодержащего сырья для страны сегодня это актуальная и перспективная тема.

Новые подходы к проведению гидролиза целлюлозосодержащего сырья позволяют увеличить выход фурфурола и биоэтанола. К таким технологиям можно отнести:

- получение: фурфурола с использованием солевых катализаторов;
- биоэтанола из гексозных гидрализатов с использованием ферментов с усиленной β -глюкозидазной активностью;
- получение различных кормовых продуктов методом ферментативного гидролиза;
- отгонки фурфурола и последующей ферментацией целлолигнина ферментативными препаратами до глюкозы;
- получение фурфурола непрерывным методом в прямоточных и противоточных аппаратах;
- получение комбикормов с использованием гидролизных кормовых дрожжей;
- производства различных продуктов, где исходным сырьем используется гидролизный лигнин, или целлолигнин.

Производство широкого спектра продукции из возобновляемого целлюлозосодержащего содержащего сырья требует восстановления гидролизных заводов.

Восстановление гидролизного производства в нашей стране с реализацией новейших технологий глубокой и комплексной переработки отходов древесины и отходов сельскохозяйственного производства методом гидролиза позволит:

- максимально использовать потенциал возобновляемого целлюлозосодержащего сырья методом гидролиза для производства высоколиквидных продуктов;
- производить широкий ассортимент ликвидной продукции;
- продукты гидролизного производства использовать в различных отраслях промышленности в качестве исходного сырья или в качестве наполнителей, заменителей, используемых на действующих заводах;
- увеличить долю переработки возобновляемого целлюлозосодержащего сырья и ассортимент выпускаемой продукции промышленного комплекса в целом;
- сократить расходы на закупку по импорту ископаемого углеводородного сырья (нефть и газ), кормовых дрожжей и комбикормов.

О.А. Аврутин, С.А. Иванов
(УП «Полимерконструкция»)

И. В. Войтов
(БГТУ)

МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Сбор, отведение и очистка сточных как городских, так и производственных – важная составляющая современного состояния окружающей среды. В каждом государстве требования к качеству очистки сточных вод, сбрасываемых как в водоемы-приемники, так и в коммунальные системы канализации различны. В первую очередь это обусловлено концептуально разными национальными подходами к нормированию сбросов сточных вод. Вместе с тем следует отметить тенденцию к ужесточению требований к качеству очищенной сточной воды. В этих условиях владельцы очистных сооружений, как коммунальных, так и производственных вынуждены искать адекватные технологии и оборудование для реконструкции и модернизации существующих очистных сооружений. Одновременно с этим аналогичную задачу решают заказчики и проектные организации, которые планируют построить новые очистные сооружения.

Необходимо выделить ряд задач, которые решаются достаточно тяжело традиционными технологическими решениями.

1. Очистка коммунальных (городских) сточных вод до требований, предъявляемых к водоемам рыбохозяйственного назначения. Основные критерии качества очистки: концентрация азота аммонийного – 0,39 мг/л; БПК₅ – 3 мг/л, взвешенные вещества – 3 мг/л.

При этом качество поступающих на очистку сточных вод могут достигать по азоту аммонийному 40-60 мг/л, по БПК₅ – 200–300 мг/л, по взвешенным веществам – 300-400 мг/л. Таким образом, требуемая степень очистки по указанным загрязнителям должна достигать 99–99,5%. Достигнуть такой степени очистки классическими технологическими решениями невозможно. Кроме того, обеспечение требуемого качества очистки требует существенного увеличения объема рабочих емкостей биологической очистки. Это обусловлено необходимостью снижать нагрузку на активный ил [1], увеличивать аэробный возраст активного ила [2]. Кроме этого, в технологическую схему очистки требуется включить сооружения доочистки сточных вод. Таким образом, достижение требуемых показателей качества очистки сточных вод

обеспечивается строительством дополнительных сооружений, увеличением требуемых площадей земельных участков для размещения сооружений и, фактически, существенным увеличением капитальных и эксплуатационных затрат.

На данном этапе развития техники и технологии очистки сточных вод наиболее разумным технологическим решением для обеспечения высокой степени очистки до требований, предъявляемым к водоемам рыбохозяйственного назначения, является применение ультрафильтрационных мембран. Ультрафильтрация позволяет реализовать отделение макромолекулярных или коллоидно растворенных веществ и обеззараживание. Данное решение позволяет обеспечить целый ряд технологических процессов [3]:

1. Илоразделение.
2. Доочистка от взвешенных и органических веществ.
3. Обеззараживание сточных вод

При этом оборудование процесса илоразделения позволяет одновременно исключить влияние нитчатого вспухания активного ила, характерного для низконагруженных очистных сооружений, на процесс очистки. Благодаря данному решению можно существенно увеличить рабочую дозу активного ила в биореакторе (до 8–10 г/л), увеличить аэробный возраст активного ила (до 12–30 суток) и, таким образом, уменьшить объемы резервуаров очистных сооружений и площадь требуемых земельных участков.

2. Первичная (механическая) очистка сточных вод от взвешенных веществ с существенным уменьшением занимаемых площадей.

Решая оптимизационные задачи, связанные с очисткой сточных вод, приходится сталкиваться с вопросами компоновки технологического оборудования, уменьшения площади, занимаемой очистными сооружениями, повышением эффективности очистки на каждом из ее этапов.

Самым перспективным направлением в оптимизации механической очистки сточных вод является применение вращающихся ленточных сетчатых фильтров, в которых отделение взвешенных веществ обеспечивается за счет микрофильтрации сточных вод. По оценкам ряда исследователей и производителей осветление на таких фильтрах требует примерно 1/10 от площади, необходимой для традиционных первичных отстойников, что определяется десятикратной разницей в нагрузке на рабочую поверхность [4].

3. Очистка производственных сточных вод от солей.

Как правило все производственные сточные воды содержат высокие концентрации солей. Это характерно для кожевенных, молочных, рыбных производств, обработки сточных вод от полигонов твердых

коммунальных отходов. Практически безальтернативным вариантом решения очистки сточных вод от солей даже при сбросе в коммунальные сети водоотведения является применение в технологической цепочке обратного осмоса. Правильное инженерно-технологическое решение по очистке сточных вод с применением обратного осмоса позволяет добиться требуемого и, самое главное, управляемого качества очистки сточных вод. Вместе с тем, данный способ имеет ряд особенностей, которые следует учитывать при проектировании. Во-первых, вода, подаваемая на обратноосмотическую мембраны, должна быть лишена железа и органических веществ, так как под их воздействием мембраны быстро забиваются, то есть требуется предварительная глубокая биологическая или химическая очистка сточных вод. Во-вторых, обратноосмотическая фильтрация требует высоких затрат электрической энергии для обеспечения рабочего давления на уровне от 10 до 100 бар. В-третьих, необходимо честно решать вопрос утилизации концентрата. При обратноосмотической очистке его количество составляет до 25–30% от объема поступающих на очистку сточных вод. Как правило, объектов по использованию или захоронению осадков такого типа нет. И для крупных очистных объектов требуется рассматривать применение заводов «нулевых» сбросов, эксплуатация которых очень дорогая.

Компания УП «Полимерконструкция» с учетом лучшего мирового опыта разработала собственные технологические и технические решения по очистке сточных вод с применением мембранных технологий. Применение данных технологических решений для очистки сточных вод позволяет реализовать высокотехнологичные, в том числе мобильные и контейнерные, решения для очистки коммунальных (городских) и производственных сточных вод.

Литература

1. Мембранные биологические реакторы для глубокой очистки сточных вод: учебное пособие / Б.Г. Мишуков, Е.А. Соловьева. – СПб.: Изд-во СПбГЭУ, 2017. – 64 с.
2. Расчет и технологическое проектирование сооружений биологической очистки городских сточных вод в аэротенках с удалением азота и фосфора / Д. А. Данилович, А. Н. Эпов. – Москва, 2020. – 225 с.
3. Очистка сточных вод: пер. с нем. – СПб.: Новый журнал, 2013. – 496 с.
4. A. Franchi, D. Santoro Current status of the rotating belt filtration (RBF) technology for municipal wastewater treatment. *Water Practice and Technology* (2015) 10 (2): 319–327.

Войтов И.В., Марцуль В.Н.
(БГТУ)

Наркевич И.П.
(РНИУП «Бел НИЦ «Экология», г. Минск)

Иофик Б.Ш.
(ЗАО «Инженерно-экологический центр «Белинэкомп», г. Новополоцк)

ОБ УГЛЕРОДНОМ НАЛОГЕ

Одной из актуальных проблем, стоящих перед мировым сообществом, является глобальное изменение климата и его экологические и социально-экономические последствия. В Беларуси последние 30 лет наблюдается самый продолжительный период потепления за все время инструментальных наблюдений за температурой воздуха. За последние 25 лет среднегодовая температура воздуха в Беларуси на 1,2°C превысила климатическую норму. Характерной особенностью изменения температуры воздуха в Беларуси является ее значительное повышение в январе и феврале – почти на 4°C, и в марте и апреле – на 2°C. Положительные аномалии температуры в марте-апреле способствуют раннему сходу снежного покрова и переходу температуры через 0°C на две-три недели раньше обычного. Увеличилась неравномерность выпадения осадков в течение года и по годам, участились засушливые явления. Произошло смещение границ агроклиматических областей на 60–150 км [1,2].

На 21-й сессии Конференции Сторон Рамочной Конвенции Организации Объединенных Наций об изменении климата 12 декабря 2015 г. принято Парижское соглашение, которое направлено на реализацию резолюции Генеральной Ассамблеи ООН «Преобразование нашего мира: Повестка дня в области устойчивого развития до 2030 года», смягчение последствий изменения климата и адаптацию к изменяющемуся климат. В 2016 году Беларусь ратифицировала Парижское соглашение и взяла на себя обязательство по сокращению выбросов парниковых газов.

Европейская комиссия 14 июля 2021 г. приняла пакет предложений, направленных на то, чтобы политика ЕС в области климата, энергетики, землепользования, транспорта и **налогообложения соответствовала сокращению чистых выбросов парниковых газов по крайней мере на 55% к 2030 г.** году по сравнению с уровнями 1990 года. Главной целью “Зеленого курса”, который определен Европейской комиссией ЕС в качестве стратегического вектора развития, является достижение углеродной нейтральности, при которой выбросы парниковых газов должны быть полностью компенсированы их поглощением [3].

Одним из инструментов достижения этой амбициозной цели является использование механизма трансграничного углеродного регулирования.

В марте 2021 г. Европейский парламент проголосовал за введение углеродного налога (налога на выбросы углекислого газа). Таким налогом будут облагаться товары, импортируемые в ЕС из стран с высокоуглеродной экономикой. В первую очередь такой механизм регулирования планируется использовать для энергетики и энергоемких отраслей экономики. К таким в Беларуси относится большинство предприятий нефтехимического комплекса. Учитывая ориентацию предприятий концерна на экспорт продукции, в том числе в страны ЕС, с введением углеродного налога следует ожидать финансовых потерь экспортеров, размер которых будет зависеть от ставки налога за тонну CO₂. Для предприятий концерна «Белнефтехим» они могут составлять до 20–30 млн. евро.

В связи с этим актуальным является создание национальной системы углеродного регулирования, которая стимулировала бы деятельность по снижению углеродоемкости (углеродного следа) продукции и снижала риски для экономики республики, связанные с введением углеродного налога. Такая система устанавливала бы правила распределения квот на выбросы парниковых газов, формирования ставок углеродного налога.

Отправной точкой для этой работы могут быть результаты инвентаризации выбросов парниковых газов предприятиями энергоемких отраслей экономики, в том числе предприятиями концерна. Для ее проведения необходимо разработать или адаптировать имеющиеся методики оценки выбросов, учитывающие специфику конкретных производств и согласованные с подходами, действующими в ЕС.

Нужна целенаправленная работа по экологизации производства, стимулированию использования наилучших доступных технических методов при планировании, проектировании и эксплуатации производственных объектов, вносящих значительный вклад в выбросы парниковых газов. Необходимо разработать отраслевой план мероприятий по подготовке предприятий концерна к введению углеродного налога.

Литература

1. Национальный доклад: Уязвимость и адаптация к изменению климата в Беларуси. <https://minpriroda.gov.by/uploads/files/Otsenka-ujazvimosti-Belarusi-Rus.pdf>.

2. European Green Deal: Commission proposes transformation of EU economy and society to meet climate ambitions. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/IP_21_3541

3. Седьмое национальное сообщение Республики Беларусь в соответствии с обязательствами по рамочной конвенции ООН об изменении климата. Минск 2018/ https://unfccc.int/sites/default/files/resource/92104765_Belarus-NC7-1-AI_BLR_NC7.pdf

Б.Ш. Иофик
(ЗАО «Белинэкомп»)

И.В. Войтов
(БГТУ)

К.Г. Чесновицкий
(ОАО «Нафтан»)

ПЕРСПЕКТИВЫ УГЛЕРОДНОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ

1. О конференции в Глазго. 26-я Конференция сторон Рамочной конвенции ООН об изменении климата (COP26) завершилась 12 ноября 2021 г. в Глазго принятием итоговых документов.

На этот раз удалось достичь компромисса. Эксперты отмечают успех встречи, продлившейся две недели, но предупреждают – мир выбрал очень медленный путь борьбы с изменением климата.

Они многократно подчеркивали, что форум в Глазго заведомо не имел шансов стать прорывным, а перед организаторами стояли другие задачи – представить новые климатические инициативы, заручившись максимально широкой поддержкой, подтвердить стремление сторон конвенции удержать рост глобальной среднегодовой температуры на отметке в 1,5 градуса Цельсия к концу XXI века и окончательно согласовать правила реализации Парижского соглашения 2015 года после нескольких подряд неудачных попыток.

Как подчеркнул премьер-министр Великобритании, эти цели были достигнуты, а в итоговом документе конференции ООН был впервые в истории подписан призыв сократить использование угля, хотя и не отказываться от него. Кроме того, в Климатический пакт Глазго вошло предложение вновь пересмотреть определяемые на национальном уровне вклады стран в борьбу с изменением климата уже к концу 2022 года.

На конференции были также достигнуты договоренности отдельных групп стран о защите лесов, сокращении выбросов метана и ускоренном внедрении зеленых технологий.

Российская Федерация на конференции отстаивала принцип «технологической нейтральности» и признание российских оценок поглощающей способности лесов. Еще одной принципиальной позицией являлось признание атомной энергетики низкоуглеродной технологией.

Позиция делегации Республики Беларусь по многим направлениям совпадала с российской.

2. О трансграничном углеродном регулировании. 14 июля 2021 года принят ряд Законодательных предложений, излагающих намерения

достижения климатической нейтральности в ЕС к 2050 году, включая промежуточную цель – сокращение к 2030 году выбросов парниковых газов как минимум на 55% к уровню 1990 года.

Такой показатель может быть достигнут по мнению ЕС посредством введения трансграничного углеродного налога через механизм углеродного регулирования (Carbon Border Adjustment Mechanism – CBAM) на импорт определенной продукции.

В Евросоюзе разработана достаточно сбалансированная система платежей за выбросы парниковых газов.

Следует обратить внимание на то, что предусмотрена возможность включения на пять лет производителей третьих стран в реестр уполномоченного за реализацию трансграничного углеродного регулирования органа ЕС с целью фиксации верифицированного уровня выбросов при производстве ими отдельных товаров. Для этого, тем же уполномоченным органом должны быть одобрены независимые компании, которые удостоверяют правильность расчета выбросов производителями третьих стран. Включение производителя третьих стран в данный реестр избавляет европейского импортера продукции от верификации сведений об уровне выбросов парниковых газов в отношении товаров.

С 1 января 2023 г. по 31 декабря 2025 г. предусмотрен переходный период к механизму углеродного регулирования, в ходе которого финансовая составляющая применяться не будет. При этом ежеквартально (до 28 февраля 2026 г.) импортеры должны будут предоставлять в уполномоченный орган отчет о ввезенных товарах, выбросах при их производстве, углеродном платеже в стране происхождения, если такой осуществлялся.

3. Задачи, стоящие перед концерном «Белнефтехим». В рамках обсуждаемой темы, Республика Беларусь взяла обязательства по сокращению выбросов парниковых газов не менее чем на 28% до 2030 года от уровня 1990 года без учета сектора «Землепользование и лесное хозяйство».

В силу этого нефтехимическим предприятиям рано или поздно придется столкнуться с рядом серьезнейших проблем. Возможные пути решения этого потребуют большой подготовительной работы с определением первоочередных задач в области экологической безопасности.

Опыт крупных компаний Российской Федерации, а также Европы, США и Китая показывает, что в решении экологических проблем эффективную роль играет наличие в системе управления структурных подразделений по экологической безопасности в виде департаментов или управлений.

Возможно, назрела необходимость создания в рамках концерна «Белнефтехим» управления (отдела) экологической безопасности.

Для работы в нем должны быть привлечены люди думающие, профессиональные, способные создать единую систему учета, контроля и нормирования, в том числе выбросов, для предприятий концерна. Такая структура должна будет стать основным звеном для подготовки предприятий к задачам углеродного регулирования, а также определять позицию «Белнефтехим» в отношениях с органами Минприроды и другими ведомствами.

Также необходимо отметить, что в России в настоящее время предпринимаются активные усилия по снижению углеродоемкости экономики, сокращению эмиссии парниковых газов, развитию зеленой энергетики. И нам необходимо в рамках ЕврАзЭС начать унификацию стандартов по вопросам углеродной отчетности, осуществлять взаимовыгодные климатические проекты, совместно создавать собственные технологии, основанные на использовании безуглеродных источников энергии, включая атомную.

Учитывая вышесказанное, необходимо принимать решение о подготовке предприятий нефтехимического комплекса к введению углеродного налога. Для этой цели каждому из предприятий концерна понадобится провести аудит и разработать поэтапный план действий.

Уже сегодня в список ввозимой в ЕС продукции предприятий концерна «Белнефтехим», к которой будет применяться механизм трансграничного углеродного регулирования, внесены следующие позиции:

- азотная кислота; сульфазотные кислоты,
- аммиак, безводный или водном растворе,
- нитраты калия,
- удобрения минеральные или химические, азотные,
- удобрения минеральные или химические, содержащие два или три питательных элемента: азот, фосфор и калий; удобрения прочие,
- удобрения минеральные или химические, содержащие два питательных элемента: фосфор и калий.

Необходимо также отметить, что по итогам работы за 2020 год экспорт некоторых наименований упомянутой продукции в страны ЕС составил от 40% до 80% экспорта во все страны. Высока вероятность расширения углеродного регулирования и на нефтепродукты.

Также в числе первоочередных задач, стоящих перед концерном, должна быть разработка методического обеспечения количественной оценки, мониторинга выбросов парниковых газов от источников выбросов с учетом специфики всех предприятий и в соответствии с требованиями механизма трансграничного углеродного регулирования, позволяющих получить европейскую верификацию его результатов.

Одной из существенных составляющих надежной основы для дальнейших шагов по углеродному регулированию является достоверная инвентаризация выбросов с участием независимых организаций, имеющих соответствующий опыт работы на химических и нефтехимических предприятиях.

Задачи учета выбросов и их снижения выйдут на совсем иной качественный уровень. Все это будет происходить под патронажем международных институтов. И в тот период менять что-то по ходу будет крайне трудно. Наверное, в настоящее время эти задачи являются приоритетными и для Минприроды Беларуси, и для природоохранных служб ведомств и предприятий.

Для всех планируемых к строительству объектов потребуется проведение аналитической работы путем сравнения предлагаемых технологий с европейскими бенчмарками и определению углеродного следа в целях минимизации величины углеродного налога.

При этом нельзя забывать о сокращении выбросов в атмосферу других вредных веществ в соответствии с подписанными Республикой Беларусь международными соглашениями. С этой целью необходимо применение наилучших доступных технологий (НДТ), а также мероприятий по управлению и прогнозированию выбросов загрязняющих веществ на основе «Сводных расчетов». Такие шаги позволили бы Республике Беларусь значительно укрепить свой имидж на международной арене на данном направлении.

Литература

1. Материалы 26-й Конференции сторон Рамочной конвенции ООН об изменении климата (COP26), 2021 г., Глазго.

Секция IV
АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ.
ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕПЛООБМЕННОЙ
АППАРАТУРЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.
ЦИФРОВЫЕ ТЕХОЛОГИИ

УДК 621.65.01

Павлечко В.Н.
(БГТУ)

ГРАНИЦЫ ПЕРВОГО УЧАСТКА ЛОПАСТЕЙ
В КАНАЛАХ РАДИАЛЬНО-ОСЕВОЙ ТУРБИНЫ

Проведенными ранее исследованиями получены зависимости для определения скоростей движения среды и лопасти, а также давления среды на лопасть при вводе потока радиально [1] и под некоторым углом α к направлению, обратному окружной скорости [2, 3]. Найденные выражения справедливы только для начального участка лопасти по ходу движения рабочей среды при постоянном радиусе. При дальнейшем движении среды в межлопастном пространстве направление и ее скорость изменяются, и при достаточно большой длине лопастей она выходит из турбины практически параллельно плоскости лопасти, не оказывая активного влияния на ее вращение.

Начальная скорость среды v_s представлена в виде и тангенциальной v_{su} и радиальной v_{sr} составляющих. С этими скоростями среда воздействует на участок лопасти в тангенциальном и радиальном направлениях, величины которых определяются зависимостями [2–4]

$$v_{su} = v_s \cos \alpha; \quad (1)$$

$$v_{sr} = -v_s \sin \alpha. \quad (2)$$

Обобщенные скорости движения среды в направлении, перпендикулярном плоскости лопасти, а также в тангенциальном и радиальном направлениях определяются соответствующими выражениями [2, 3]

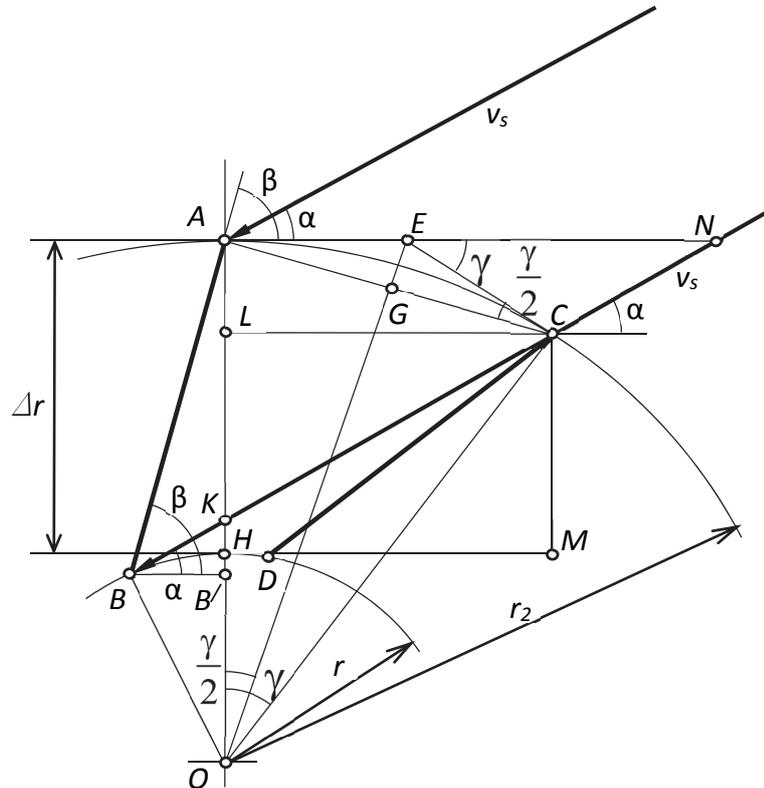
$$c = v_s \sin(\beta - \alpha); \quad (3)$$

$$c_u = v_s \sin \beta \cdot \sin(\beta - \alpha); \quad (4)$$

$$c_r = v_s \cos \beta \cdot \sin(\beta - \alpha), \quad (5)$$

где β – угол между участком лопасти и касательной к окружности лопастей турбины, град (рад).

Определим взаимосвязь некоторых параметров радиально-осевой турбины на начальном участке, элемент которой приведен на рисунке.



Отношение катетов прямоугольного треугольника AGO

$$\frac{AG}{AO} = \sin \frac{\gamma}{2}, \quad (6)$$

откуда с учетом $AO = r_2$

$$AG = r_2 \sin \frac{\gamma}{2}, \quad (7)$$

В (6) и (7) γ – угол между двумя смежными лопастями, величина которого равна $\gamma = 2\pi / z$, z – количество лопастей турбины.

Из прямоугольного треугольника ACO

$$AC = 2AG = 2r_2 \sin \frac{\gamma}{2}. \quad (8)$$

Отношение катетов треугольника CLO

$$\frac{CL}{CO} = \sin \gamma, \quad (9)$$

откуда с учетом $CO = r_2$

$$CL = r_2 \sin \gamma. \quad (10)$$

Отношение катетов треугольника ACL

$$\frac{AL}{AC} = \sin \frac{\gamma}{2}, \quad (11)$$

откуда с учетом (8)

$$AL = AC \sin \frac{\gamma}{2} = 2r_2 \sin^2 \frac{\gamma}{2}. \quad (12)$$

Из прямоугольного треугольника CKL

$$LK = r_2 \sin \gamma \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha}. \quad (13)$$

Длина AK является суммой двух отрезков AL и LK

$$AK = AL + LK = 2r_2 \sin^2 \frac{\gamma}{2} + r_2 \sin \gamma \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha}. \quad (14)$$

Длина отрезка KH равна

$$\begin{aligned} KH &= AO - HO - AK = r_2 - r - 2r_2 \sin^2 \frac{\gamma}{2} - r_2 \sin \gamma \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \\ &= r_2 \cos \gamma - r_2 \sin \gamma \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} - r. \end{aligned} \quad (15)$$

Длина отрезка LH составляет

$$LH = AH - AL = r_2 - r - 2r_2 \sin^2 \frac{\gamma}{2} = r_2 \cos \gamma - r. \quad (16)$$

Длины отрезков прямоугольного треугольника ABB'

$$AB' = AB \sin \beta; \quad (17)$$

$$BB' = AB \cos \beta. \quad (18)$$

Из треугольника $BB'K$ следует

$$BK = \frac{BB'}{\cos \alpha} = AB \frac{\cos \beta}{\cos \alpha}; \quad (19)$$

$$B'K = BB' \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = AB \cos \beta \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha}. \quad (20)$$

$$B'H = AB' - AH = AB \sin \beta - r_2 + r. \quad (21)$$

$$B'K = KH + B'H = r_2 \cos \gamma - r_2 \sin \gamma \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} + AB \sin \beta - r_2. \quad (22)$$

Совместным решением (20) и (22) получено

$$AB = r_2 \frac{1 - \cos \gamma + \sin \gamma \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha}}{\sin \beta - \cos \beta \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha}}. \quad (23)$$

После несложных преобразований уравнение упрощается

$$AB = r_2 \frac{\cos \alpha - \cos(\alpha + \gamma)}{\sin(\beta - \alpha)}. \quad (24)$$

Из треугольника ABO

$$B'O = AO - AB' = r_2 - AB \sin \beta. \quad (25)$$

Из треугольника $BB'O$ следует

$$BB' = \sqrt{BO^2 - B'O^2} = \sqrt{r^2 - r_2^2 + 2ABr_2 \sin \beta - AB^2 \sin^2 \beta} = AB \cos \beta. \quad (26)$$

Возведем третий и четвертый члены уравнения в квадрат

$$r^2 - r_2^2 + 2ABr_2 \sin \beta - AB^2 \sin^2 \beta = AB^2 \cos^2 \beta \quad (27)$$

и после приведения подобных членов получено

$$r = \sqrt{AB^2 + r_2^2 - 2ABr_2 \sin \beta}. \quad (28)$$

Подставим в последнее уравнение выражение AB из (25)

$$r = \frac{r_2}{\sin(\beta - \alpha)} \sqrt{\left[\cos \alpha - \cos(\alpha + \gamma) \right] \left[\cos \alpha - \cos(\alpha + \gamma) - 2 \sin \beta \cdot \sin(\beta - \alpha) \right] + \sin^2(\beta - \alpha)}. \quad (29)$$

Выведенные зависимости (24) и (29) позволяют определить пределы первого по ходу движения среды участка лопастей радиально-осевой турбины. Из анализа этих формул следует, что границы первого участка лопастей зависят от геометрической характеристики турбины: наружного диаметра (r_2), количества лопастей (угол γ), углов наклона лопастей β и ввода потока среды α .

Предложенная методика определения параметров первого участка лопастей может быть использована для вывода аналогичных зависимостей для второго и последующих участков лопастей радиально-осевой турбины.

При использовании методологии [1–4] полученные зависимости позволят найти скорости и давления среды на первый участок лопасти и по аналогии рассмотреть воздействие среды на последующие участки лопастей турбины.

Литература

1. Павлечко, В.Н. Зависимость параметров центростремительной турбины от угла наклона лопастей / В.Н. Павлечко // Химическая промышленность. 2017. Т. 94. № 5. С. 247–254.

2. Павлечко, В.Н. О работе радиальной турбины при вводе закрученного потока / В.Н. Павлечко // Горная механика и машиностроение. 2017. № 3. С. 52–64.

3. Павлечко, В.Н. О влиянии центробежной силы на работу радиальной турбины при вводе закрученного потока / В.Н. Павлечко // Горная механика и машиностроение. 2017, № 4. С. 51–63.

4. Павлечко, В.Н. Изменение тангенциального давления среды на лопасти в каналах радиальной турбины / В.Н. Павлечко // Горная механика и машиностроение. 2019. № 3. С. 29–35.

УДК 620.193

Францкевич В.С., Поспелов А.В.
(БГТУ),
Романовский В.И.
(НИТУ «МИСиС»)

КОРРОЗИЯ ТИТАНОВЫХ ТРУБОК ТЕПЛООБМЕННОГО АППАРАТА

Титан широко используется в химической обрабатывающей промышленности при работе со многими агрессивными средами из-за его хорошей коррозионной стойкости [1]. В то же время титан очень чувствителен к определенным воздействиям. Так, титановое оборудование может выйти из строя из-за воздействия среды с высоким содержанием водорода, что приводит к водородному охрупчиванию. Присутствие железа может служить катализатором выделения водорода [2-3]. Абразивный износ часто является причиной коррозии [13, 14]. Кроме того,

разрушение титановых трубок теплообменников может происходить вследствие усталостного разрушения [15] даже из-за небольших вибрации, вызванных гидравлическими ударами перекачиваемой жидкости [16].

В работе исследовано коррозионное разрушение теплообменника из титана, используемого для нагрева растворяющего щелока с высоким содержанием солей и наличием взвешенных твердых частиц под действием потока, давления и температуры до 121°C. На выходе растворяющегося щелока, в месте наивысшей температуры, трубка быстро разрушилась в течение нескольких месяцев работы из-за быстрого раскиснения, начинающегося изнутри труб.

Схема теплообменника и место коррозии показаны на рис. 1. Область коррозии – место, где щелок достигает максимальной температуры перед выходом из теплообменника.

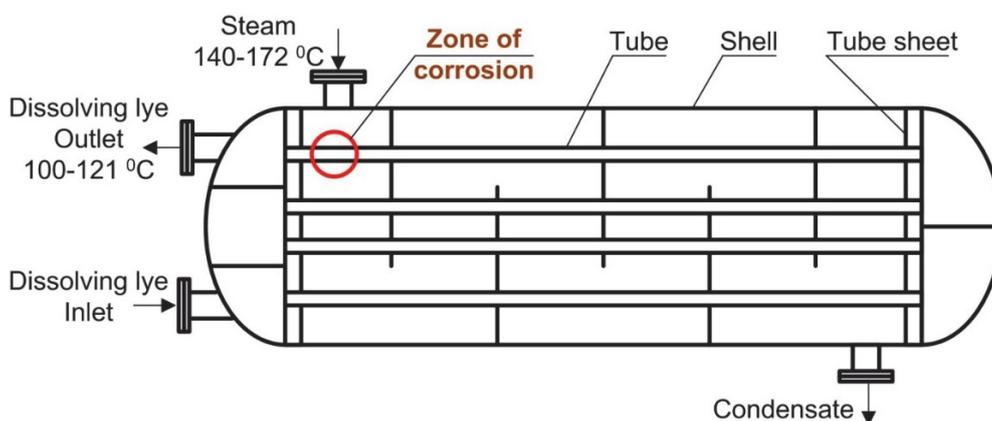


Рисунок 1 – Схема кожухотрубного титанового теплообменника

На рис. 2 показаны фотографии и изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе скорродированных титановых трубок теплообменника, используемого для нагрева растворяющегося щелока. На фотографиях (верхний ряд на рис. 2) показаны сантиметровые отверстия диаметром до 25 мм. По представленным образцам видно, что коррозия начинается с внутренней стороны трубки

Основываясь на нашей предыдущей работе [4], было предположено, что неправильная очистка оборудования в процессе его эксплуатации может быть причиной коррозии. По информации владельца теплообменника, процедура очистки включает в себя только механическое удаление накипи.

Чтобы выяснить, какие вещества вызвали сильную коррозию титановых трубок, были проанализированы продукты коррозии. Элементный анализ показал высокое значение содержания железа

на поверхности металлического титана на незатронутой продуктами коррозии области, что предполагает отложение примесей железа из растворяющегося щелока (например при прохождении его через железосодержащие участки сети). Железо, а также медь (Cu) и цинк (Zn) могут катализировать катодные реакции на металлическом титане. Содержание Fe, Cu и Zn еще в еще больших количествах обнаружены на скорродированной области. Поэтому было предположено, что отложение железа из растворяющегося щелока (за счет возможного выноса из железосодержащих участков сети) на поверхности титана может привести к увеличению выделения водорода. На пораженных коррозией областях наблюдался быстрый процесс растрескивания, проходящий как через оксид, так и через металл, без преобладания межкристаллитной коррозии или коррозионного растрескивания под напряжением. Это предполагает участие водородной хрупкости и внешних напряжений.

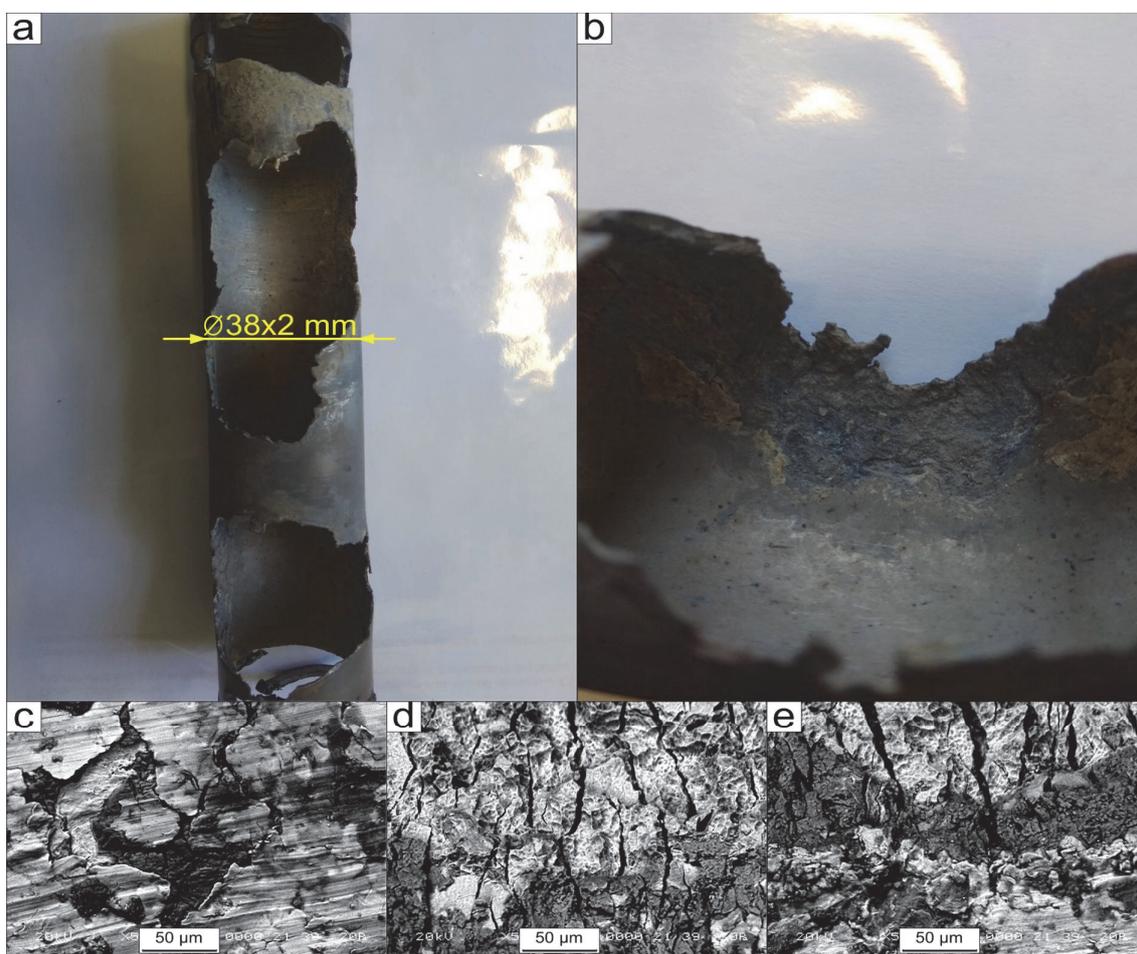


Рисунок 2 – Фотографии (верхний ряд) и снимки СЭМ (нижний ряд), показывающие трещины миллиметрового и микрометрового размера и видимую коррозию

Электрохимические измерения показывают явное влияние температуры с повышенным током коррозии и сниженным сопротивлением переносу заряда уже начиная с 60°C по сравнению с комнатной температурой, однако все еще с равной или более низкой плотностью тока пассивации. Начиная с температуры выше 80°C наблюдается заметное увеличение плотности тока пассивации, сильное уменьшение потенциала питтинга, дальнейшее сильное уменьшение сопротивления переносу заряда. Форма кривой Найквиста для 90°C по сравнению с другими температурами предполагает переход от защитного поверхностного оксида к оксиду с возможной диффузией. Кроме того, наблюдается явный сдвиг кривой потенциодинамической поляризации между 80 и 90°C , что свидетельствует о переходе от пассивного к более активному состоянию коррозии. Сильное влияние температуры выше 80°C предполагает, что разница температур в зоне выхода щелока, подверженной коррозии (место с максимальной температурой труб теплообменника), и остальной части титановых труб с более низкой температурой может играть роль в быстром распространении коррозии. Большая разница температур создает оптимальные условия для разделения на высокотемпературную область, которая может действовать как анод, а вся большая низкотемпературная часть может действовать как катод, ускоряя локализованную коррозию на анодном участке.

В целом, проведенные исследования показывают, что данное серьезное и быстрое коррозионное повреждение в основном было вызвано высокой температурой в пораженной области, разницей температур с непораженными областями, а также быстрым процессом растрескивания, который мог быть ускорен вибрациями, напряжениями вызванными давлением, и водородным охрупчиванием из-за наличия железа, вероятнее всего осаждающегося из растворяющего щелока, а также в некоторой степени из-за наличия Zn и Cu в составе материала труб.

Другими способствующими факторами были переносимые твердые частицы, приводящие к истиранию и трудностям репассивации, а также трещины и нагревание из-за отложений. Как известно, титан в растворах хлоридов при повышенных температурах склонен к щелочной коррозии. Схожий случай описан в статье [5], где такие факторы турбулентного потока, как наличие твердых частиц, перегрев и напряжения, вызванные отложениями / оксидами, были зарегистрированы как важные факторы коррозионного разрушения титанового теплообменника, подверженного воздействию углеводородов в межтрубном пространстве и морской воды в трубном.

Периодический неразрушающий контроль наиболее нагретых участков, более частая очистка от отложений и защита от абразивных

твердых частиц – это предлагаемые меры для продления срока службы данного теплообменного оборудования.

Литература

1. Boyer R, Welsch G, Collings EW. Materials properties handbook: titanium alloys. Materials Park (OH): ASM International; 1994.
2. Chen, F. J., Yao, C., Yang, Z. G. (2014). Failure analysis on abnormal wall thinning of heat-transfer titanium tubes of condensers in nuclear power plant Part I: Corrosion and wear. *Engineering Failure Analysis*, 37, 29–41.
3. Yang, Z. G., Gong, Y., Yuan, J. Z. (2012). Failure analysis of leakage on titanium tubes within heat exchangers in a nuclear power plant. Part I: Electrochemical corrosion.
4. Romanovski, V., Frantskevich, V., Kazlouski, V., Kasach, A., Paspelau, A., Hedberg, Y., Romanovskaia, E. (2020). Inappropriate cleaning treatments of stainless steel AISI 316L caused a corrosion failure of a liquid transporter truck. *Engineering Failure Analysis*, 117, 104938.
5. Covington L. C. (1979). The influence of surface condition and environment on the hydriding of titanium. *Corrosion*, 35(8), 378–382.

УДК 66.021.3

Мытько Д.Ю., Вайтехович П.Е.
(БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЗИГЗАГООБРАЗНОЙ РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРИРОВАННОЙ НАСАДКИ НА ВЕЛИЧИНУ ОТНОСИТЕЛЬНОГО БРЫЗГОУНОСА В МАССООБМЕННЫХ АППАРАТАХ

Определение уноса проводилось на экспериментальной установке с диаметром массообменной колонны – 150 мм. Нами было сконструировано и изготовлено на 3D-принтере по три вида зигзагообразной насадки с длиной стороны ячеечного канала 12 мм, 17 мм, 22 мм. Далее будем использовать их следующие условные обозначения: 3-12; 3-17; 3-22 [1]. Основные пакеты насадки высотой 300 мм были набраны из трех равных секций. Для определения количества унесенной жидкости на расстоянии 500 мм над насадкой устанавливался гравитационный сепаратор с отбойником. В дополнительной серии опытов в структуру насадки вносилось два изменения. Первое заключалось в том, что отдельные ее секции раздвигались с образованием между ними

дополнительного сепарационного пространства высотой 40 мм, а второе отличалось уменьшением общей зоны сепарации до 400 мм.

Варьируемыми параметрами в процессе экспериментов являлись скорость газа и плотность орошения, значения которой q , $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ задавались: $3 \cdot 10^{-3}$; $3,6 \cdot 10^{-3}$ и $4,3 \cdot 10^{-3}$.

Относительная величина брызгоуноса u , $\text{г}/\text{м}^3$ определяется по формуле [2]:

$$u = \frac{m}{\tau \cdot V}$$

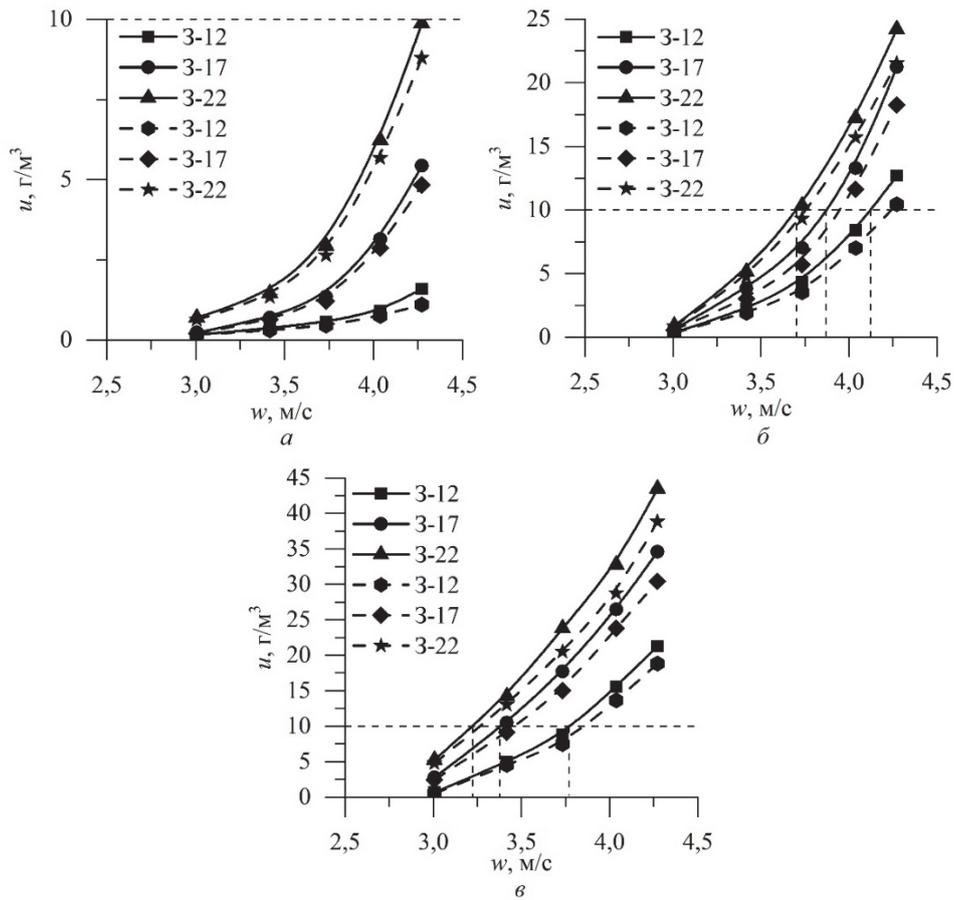
где m – масса жидкости, уловленная сепаратором, г; τ – время, с; V – объемный расход газа, $\text{м}^3/\text{с}$.

Часто при исследовании уноса вводится его максимально допустимая величина. Например, для тарельчатых массообменных аппаратов межтарельчатый унос допускается до 10%. С учетом того, что в литературе по изучению регулярно-структурированных насадок не указан предел по допустимому уносу из насадочного аппарата, то такая величина будет просто недопустима. На наш взгляд в указанных аппаратах можно ограничиться однопроцентным уносом, как граничным для верхнего предела устойчивой работы по скорости газа [3, 4].

На рисунке 1 представлены графические зависимости изменения относительного брызгоуноса жидкости u , $\text{г}/\text{м}^3$ из массообменного аппарата с блоком зигзагообразной регулярно-структурированной насадки от средней скорости газам в колонне w , $\text{м}/\text{с}$. Сплошной линией обозначена зависимость для цельного блока, штриховой – для пакета с дополнительным сепарационным пространством.

Из рисунка 1 (а, б, в) видно, что величина относительного брызгоуноса возрастает с увеличением средней скорости газа в колонне. Причем для всех вариантов насадки его изменение описывается степенной функцией. При уменьшении размера ячейки унос снижается. Объяснение этому может быть дано только после детального изучения пленочного течения жидкости в каналах насадки, которое намечается провести в ближайшей перспективе. Установка насадки с дополнительным сепарационным пространством способствует уменьшению уноса, но не очень значительно.

На рисунке 2 представлены графические зависимости изменения относительного брызгоуноса жидкости u , $\text{г}/\text{м}^3$ из массообменного аппарата с цельным блоком регулярно-структурированной насадки от средней скорости газа w , $\text{м}/\text{с}$, при плотности орошения $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$. Сплошной линией обозначена зависимость для блока с высотой зоны сепарации 500 мм, пунктирной – 400 мм.



**Рисунок 1 – Относительный брызгоунос жидкости при трех плотностях орошения (при $H = 500$ мм):
 $a - 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$; $b - 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$; $v - 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$**

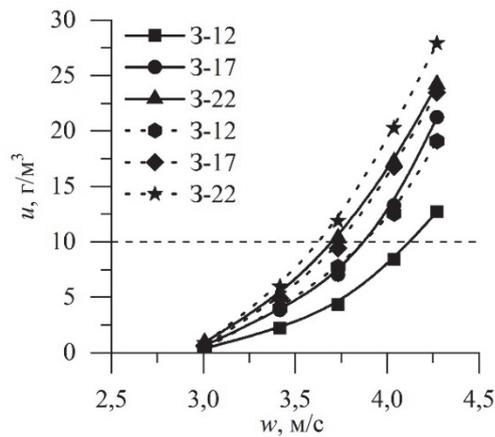


Рисунок 2 – Относительный брызгоунос жидкости при плотности орошения $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$

Из рисунка 2 видно, что при изменении сепарационного пространства над сплошным блоком насадок с 500 до 400 мм величина относительного брызгоуноса возрастает.

Литература

1. Мытько Д. Ю., Вайтехович П. Е. (2021), Гидродинамика и эффективность регулярно-структурированных зигзагообразных насадок, Химическая технология и техника: материалы 85-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), Минск, 2021, С. 56–58.
2. Бальчугов А. В., Шевель С. О., Бадеников А. В. (2020), Применение метода наименьших квадратов для обработки результатов экспериментов по определению брызгоуноса в слое насадки, Высокие технологии, наука и образование: актуальные вопросы, достижения и инновации, Пенза, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», 2020, С. 102–105.
3. Рамм, В.М. (1976), Абсорбция газов, Москва, Химия, 656 с.
4. Каган А. М. (2013), Контактные насадки промышленных тепло-массообменных аппаратов: монография, Казань, Отечество, 454 с.

УДК 621.926

Боровский Д.Н., Козловский В.И., Гребенчук П.С.
(БГТУ)

ПОМОЛ СТЕКЛОБОЯ В МЕЛЬНИЦАХ С ШАРОВОЙ ЗАГРУЗКОЙ

Утилизация и переработка минерального сырья, в частности отходов стекла, является актуальной задачей в различных отраслях промышленности. 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.

Стекло относится к высокоабразивным материалам средней прочности, не меняющим своих свойств с увеличением влажности. По данным предыдущих исследований тонкое измельчение таких материалов целесообразно проводить в мельницах различных конструкций с шаровой загрузкой [1–3].

Целью экспериментальных исследований являлось получение максимального выхода продукта фракцией 40÷100 мкм. Эффективность помола оценивалась по фракционному составу, который был получен

на рассеивающей машине Retsch AS 200 с набором сит от 20 мкм до 2 мм. По полученным данным были построены графики зависимости гранулометрического состава от режимных параметров измельчителей.

Исследования процесса помола стеклобоя проводились в различных типах мельниц, использующих шаровую загрузку, а именно: вибрационная, барабанная шаровая, планетарная [4] и вертикальная центробежно-шаровая мельницы [2]. Данные помольные машины разработаны и изготовлены на кафедре «Машины и аппараты химических и силикатных производств» УО «БГТУ».

Опыты проводились на *вибрационной мельнице* при фиксированной частоте вращения выходного вала 1470 мин^{-1} . При этом продолжительность однократного помола находилась в пределах $2,5 \div 5 \text{ мин}$. с шагом в 2,5 мин. В качестве загрузки использовались стальные цельпесы с размером $70 \times 45 \text{ мм}$.

Требовалось получить готовый продукт с фракционным составом, находящимся в пределах $40 \div 100 \text{ мкм}$. Как видно из графика (рис. 1), с увеличением времени помола остаток на сите 100 мкм снижается, но все же имеет довольно большое значение – порядка 57% и выше.

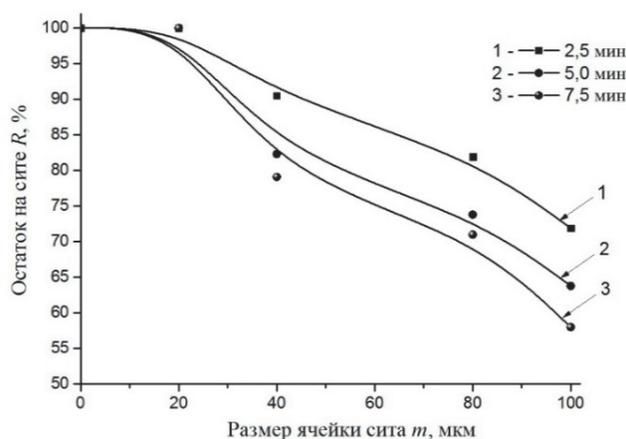


Рисунок 1 – Фракционный состав измельченного стекла при помоле в вибрационной мельнице

В то же время из-за периодической работы мельницы с увеличением времени измельчения происходит и увеличение количества мелкой фракции – менее 40 мкм. Остаток на сите 40 мкм при этом достигает 21%. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о нецелесообразности применения данной мельницы для получения узкой фракции $40 \div 100 \text{ мкм}$ при однократном измельчении.

Следующей помольной машиной была выбрана *барабанная шаровая мельница* периодического действия. Эта конструкция в различных ее вариантах общеизвестна и широко используется во всех отраслях

промышленности, особенно там, где требуется получить тонкий продукт при существенной производительности. В качестве мелющих тел использовались керамические цельпесы с размером 35×20 мм. Время помола составляло 2 часа, после которого в готовом продукте остаток на сите 100 мкм составляет около 80%. Это говорит о том, что необходимо существенно увеличивать время цикла, но при этом производительность мельницы будет снижаться, что для промышленного производства безусловно имеет значение. Поэтому для помола стеклобоя узконаправленного фракционного состава данная мельница также не подходит.

Третьей мельницей с шаровой загрузкой была выбрана *вертикальная центробежно-шаровая мельница с классификатором* [2].

В качестве мелющих тел использовалась комбинированная загрузка стальных шаров диаметром $2,8 \div 18$ мм. Линейная скорость ротора составляла 11,6 м/с, скорость воздушного потока в кольцевом зазоре – 25 м/с, линейная скорость корзины классификатора – 4 м/с.

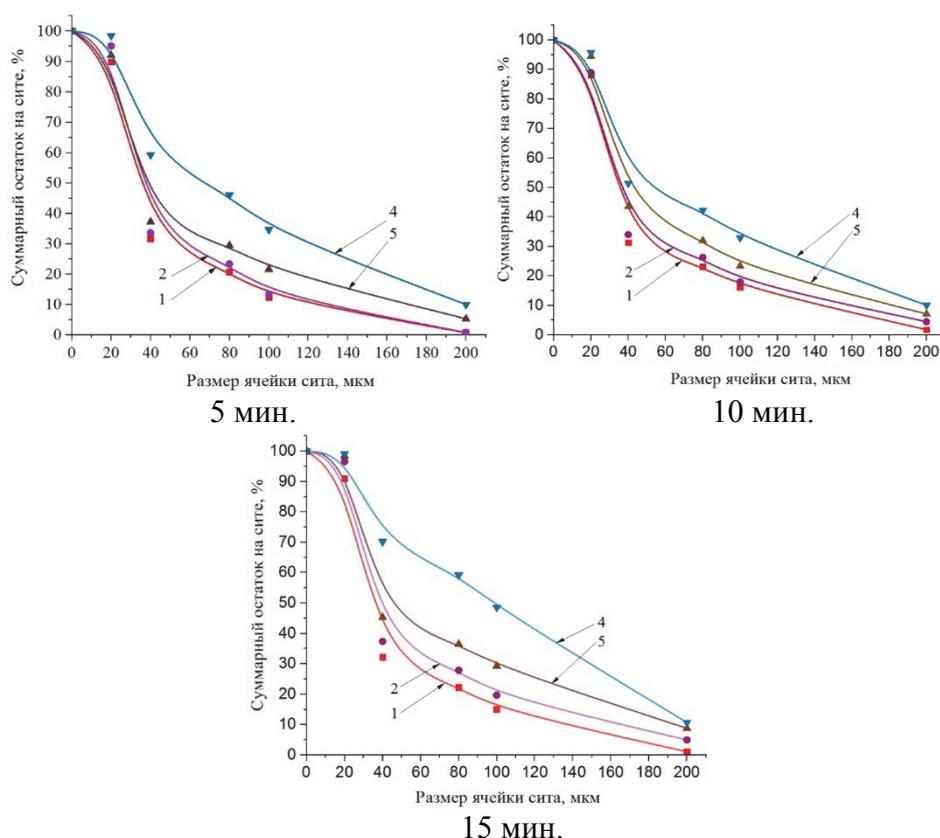
При измельчении на данной мельнице остаток на сите 100 мкм составляет всего 6%. Процентное содержание частиц менее 40 мкм – около 40%. Снизить содержание мелкой фракции в данном помольном агрегате можно, например, за счет уменьшения линейной скорости корзины классификатора. Таким образом, наиболее целесообразно применять для получения готового продукта с размером частиц $40 \div 100$ мкм вертикальную центробежно-шаровую мельницу. Доля годного продукта при этом составляет около 54%.

Четвертой мельницей с шаровой загрузкой в качестве объекта для экспериментальных исследований была выбрана вертикальная планетарная мельница периодического действия [4] с максимальной угловой скоростью стаканов $\omega = 140$ рад/с. Ее основные геометрические параметры помольных стаканов следующие: $D_B = 120$ мм, $L_B = 90$ мм, расстоянием между осями стаканов – 260 мм, $k = 0,24$ и $b = 1,7$. Стаканы заполнялись мелющими телами $d_{ш} = 18$ мм и измельчаемым материалом в различном объемном соотношении.

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. По результатам экспериментов были построены графические зависимости фракционного состава продукта для разных комбинаций начальных параметров (рис. 2).

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 идентична, заметные отличия наблюдаются только при помоле свыше 10 мин.



**Рисунок 2 – Фракционный состав измельченного стекла при помоле на планетарной мельнице периодического действия:
1 – соотношение мелющие тела к материалу 1:1; 2 – 1:0,8; 3 – 1:0,5; 4 – 1:0,3**

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 отсутствие контакта его с мелющими телами и, как следствие, не будет происходить его измельчение.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что для измельчения стеклобоя до крупности частиц в готовом продукте 100 мкм и менее шаровой помол целесообразно использовать и, в частности, одну из наиболее эффективных конструкций в этом сегменте – вертикальную центробежно-шаровую мельницу. Следует отметить, что использование классификационной камеры

при непрерывном режиме работы агрегата предпочтительно. Также полученные результаты экспериментов позволили оценить эффективность процесса измельчения стеклобоя в планетарной мельнице и отмечено, что для достижения наибольшего процента частиц с размером меньше 100 мкм целесообразно применять соотношение мелющие тела к материалу 1:1.

Литература

1. Богданов, В.С. Шаровые барабанные мельницы / В.С. Богданов. – Белгород: БелГТАСМ, 2002. – 258 с.
2. Боровский Д.Н. Тонкое измельчение материалов малотоннажных производств в быстроходных центробежно-шаровых мельницах: автореф. дис. ... к-та. техн. наук: 05.02.13 / Д.Н. Боровский; Бел. гос. технолог. ун-т. – Минск, 2015. – 23 с.
3. 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.
4. Боровский, Д.Н. Тонкое измельчение стеклобоя в планетарной мельнице / Д.Н. Боровский, А.А. Гарабажиу, О.А. Петров, Д.В. Семенов // Вестник ПГУ. Сер. В, Промышленность. Прикладные науки. – 2020. – Новополоцк. – №3. – С. 35–38.

УДК 621.926

Козловский В.И., Петров О.А., Боровский Д.Н.
(БГТУ)

РАСЧЕТ ДИАМЕТРА ВАЛА ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ БИСЕРНОЙ МЕЛЬНИЦЫ

Одним из основных элементов горизонтальной бисерной мельницы (ГБМ) является вал ротора, от параметров которого зависит производительность и ресурс работы оборудования, так как он непосредственно связан со всеми ответственными узлами и деталями. Поэтому правильное конструирование вала и ротора в целом оказывает значительный эффект на работоспособность машины.

Основными параметрами, которые будут оказывать отрицательное воздействие на работоспособность конструкции, являются величина смещения вала (прогиб) от оси вращения на консоли и величина смещения вала в месте установки уплотнения.

Смещения вала приводят к выходу из строя подшипников качения, быстрому износу торцевого уплотнения и нарушению работы динамического сепаратора, при его наличии.

Так как вал ГБМ установлен консольно и относится к быстроходным, то его конструирование начинается с расчета на вибрационную устойчивость, а также жесткость и прочность [3]. В результате чего определяется диаметр вала и величины прогибов в опасных сечениях.

Этот расчет весьма громоздкий и может занимать достаточно много времени. Однако в результате проведенных исследований ГБМ, нами были получены оптимальные параметры работы данных машин. Их подстановка в предложенную методику расчета значительно упрощит подбор оптимального диаметра вала и определение его прогибов в опасных сечениях в зависимости от технологических и геометрических параметров.

Основными параметрами при расчете вала ротора ГБМ (рисунок 1), которые будут влиять на его диаметр и прогибы являются: расстояние между подшипниками (L_n); диаметр дисков (D_d) и их количество (k). Остальные параметры были взяты или рассчитаны из предыдущих исследований ГБМ [1, 2, 4, 5]. Например, частота вращения вала определялась из условия, что оптимальная окружная скорость по кромкам дисков должна быть 10 м/с [4], а расстояние между дисками (L_d) не должно превышать 40 мм [4]. Масса диска рассчитывалась исходя из соотношения значений его диаметра и толщины [1]. Расстояние между подшипниками и торцевым уплотнением (L_y) принималось минимальным – 40 мм, для обеспечения наименьшего прогиба в месте его установки. В качестве измельчаемого материала, как модельная среда, использовался мелкозернистый кварцевый песок, а для расчета мощности затрачиваемой на перемешивание общей массы (шарики, материал и вода) воспользовались формулой [5]:

$$N = 0,616 \pi \rho_c \omega_d^2 r_d^4 k \sqrt{\nu \omega_d}, \quad (1)$$

где ω_d – угловая скорость вращения диска, c^{-1} ; ρ_c – плотность среды, $кг/м^3$; r_d – радиус диска, м; ν – кинематическая вязкость среды, $м^2/с$.

Согласно методики расчета на первом этапе определялся диаметр вала (d_b) и проводилась его проверка на условие виброустойчивости:

Второй этап заключался в определении прогибов вала в месте установки торцевого уплотнения на консоли.

На третьем этапе определялись изгибающие и крутящие моменты и производилась проверка вала на прочность.

По результатам расчетов можно отметить, что при минимально принятом к расчетам количестве дисков 5 шт. и наименьшем их

диаметре 0,1 м, диаметр вала ротора в зависимости от расстояния между подшипниками ($0,15 \text{ м} \leq L_{\text{п}} \leq 0,5 \text{ м}$) варьируется от 16,5 до 21,5 мм. При максимальном количестве дисков 8 шт. и наибольшем их диаметре 0,3 м, величина диаметра вала ротора оказывается в диапазоне 34,5 до 40,5 мм.

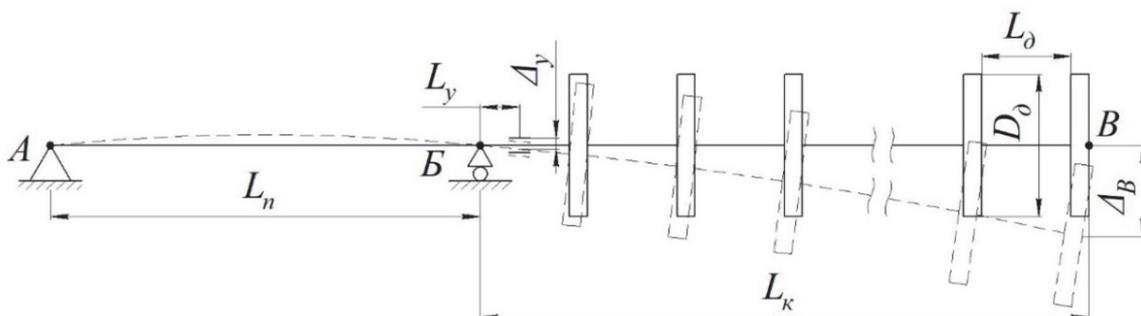


Рисунок 1 – Расчетная схема вала

Увеличение диаметра дисков от 0,1 м до 0,3 м приводит соответственно к возрастанию диаметра вала ротора на 6–8 мм, так как увеличивается его масса. При увеличении количества дисков от 5 до 8 – диаметр возрастает на 8–10 мм, так как удлиняется консоль вала. При увеличении расстояния между подшипниками с 0,15 м до 0,267 м диаметр вала увеличивается на 2,5–4 мм, а с 0,267 м до 0,5 м – на 2–2,5 мм.

Анализ приведенных данных позволил получить общее уравнение зависимости диаметра вала от расстояния между подшипниками для различного количества и диаметров дисков, которое можно записать в виде:

$$d_{\text{в}} = k_1 L_{\text{п}}^3 - k_2 L_{\text{п}}^2 + k_3 L_{\text{п}} + k_4 (\text{при } 0,15 \text{ м} \leq L_{\text{п}} \leq 0,5 \text{ м}), \quad (2)$$

где k_1, k_2, k_3, k_4 – коэффициенты (таблица 1).

Расчет отклонений $\Delta_{\text{в}}$ показал их рост с увеличением количества дисков. Однако на эти отклонения значительное влияние оказывает расстояния между подшипниками. Так, например, при количестве дисков 5 шт. и расстоянии между подшипниками 0,15 м отклонение на консоли составляет 2,1748 мм, а при дальнейшем увеличении расстояния до 0,267 м это значение резко снижается до 0,2823 мм. Последующее возрастание расстояния между подшипниками не приводит к существенному изменению прогиба вала на консоли. Аналогичная картина наблюдается для всех полученных данных.

Что касается прогиба вала в месте установки торцевого уплотнения Δ_y , то здесь также наблюдается значительное уменьшение прогиба при изменении расстояния между подшипниками от 0,15 м до 0,267 м. Однако значение Δ_y с увеличением длины консоли, диаметров дисков

и расстояния между подшипниками не всегда уменьшалось или увеличивалось, иногда оно меняется скачкообразно. Это объясняется тем, что в предыдущих расчетах для каждого случая был получен свой диаметр вала. Исходя из этого, имели место случаи, когда при увеличении длины консоли вала его диаметр тоже увеличивался, и соответственно прогиб Δ_y мог быть равен или меньше, чем у вала с меньшей консолью и диаметром.

Таблица 1. – Значения коэффициентов для уравнения (3)

			Диаметр дисков D_d , м			
			0,1	0,17	0,23	0,3
Количество дисков k , шт.	5	k_1	202,99	197,11	188,4	181,78
		k_2	238,21	231,37	221,16	213,27
		k_3	99,92	96,906	92,539	89,24
		k_4	13,155	11,313	9,5482	7,4404
	6	k_1	205,16	199,96	192,5	190,1
		k_2	240,58	234,54	225,81	222,83
		k_3	101,25	98,573	94,818	93,601
		k_4	16,649	14,419	12,262	9,6745
	7	k_1	207,15	202,62	196,57	199,11
		k_2	242,72	237,48	230,39	233,17
		k_3	102,44	100,1	97,033	98,265
		k_4	20,17	17,557	15,015	11,97
	8	k_1	209,08	205,25	200,75	208,99
		k_2	244,78	240,38	235,11	244,5
		k_3	103,55	101,56	99,273	103,33
		k_4	23,715	20,724	17,807	14,334

Полученные значения Δ_y так же позволяют подобрать торцевое уплотнение для данного вида мельниц. Здесь можно отметить, что при расстоянии между подшипниками 0,15 м отклонения превышают допустимое значение 0,1 мм [3]. Это приводит к установке нестандартного торцевого уплотнения и повышению стоимости мельницы. Но при увеличении расстояния между подшипниками до 0,267 м, отклонения в месте установки уплотнения значительно снижаются и не превышают допустимых значений.

Очевидно, что возрастание диаметра дисков повышает массу ротора, а их количество – увеличивает длину консоли, что ведет к увеличению диаметра вала ротора горизонтальной бисерной мельницы и влияет на прогибы вала на конце консоли и в месте установки уплотнения. Изменение же расстояния между подшипниками в месте установки консольного вала, увеличивает его диаметр в меньшей степени,

но значительно влияет на величину прогибов. Отклонения вала от оси вращения приводят к дополнительной вибрации, биению, неправильной работе и в итоге к преждевременному выходу из строя подшипников качения и элементов довольно дорогостоящего торцевого уплотнения. Используя полученные по предлагаемой методике результаты расчетов и приведенные зависимости, можно связать основные параметры горизонтальной бисерной мельницы для правильного подбора торцевого уплотнения и для рационального ее конструирования в целом.

Литература

1. Индейкин, Е.А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е.А. Индейкин, Л.Н. Лейбзон, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
2. Масунов, Е.Б. Преимущество различных типов отечественного диспергирующего оборудования с мелющими телами / Е.Б. Масунов // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1983. – № 2. – С. 37–39.
3. Михалев, М.Ф. Расчет и конструирование машин и аппаратов химических производств (примеры и задачи): учеб. пособие / М.Ф. Михалев, [и др.] – Л.: Машиностроение, 1984. – 304 с.
4. Козловский, В.И. Влияние конструктивных особенностей шаровой мельницы с мешалкой на ее эффективность / В.И. Козловский, П.Е. Вайтехович // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2015. – № 7. – С. 43–45.
5. Козловский, В.И. Определение энергозатрат на вращение рабочего органа шаровой мельницы с мешалкой / В.И. Козловский, П.Е. Вайтехович // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2016. – № 5–6. – С. 14–17.

УДК 621.926

Мытько Д.Ю., Гребенчук П.С., Петров О.А.
(БГТУ)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ АГЛОМЕРАЦИИ ЧАСТИЦ В ПОЛЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ

Движение как тонкодисперсных частиц, так и агломератов в закрученном газовом потоке может быть описано вторым законом Ньютона. Механизм агломерации моделируется с учетом траектории движения частиц в циклоне и вероятности их столкновения.

Модель агломерации частиц в турбулентных потоках предложена Зоммерфельдом. Автор предполагает, что в Эйлеровом–Лагранжевом

методе все частицы, размер которых больше, чем турбулентные масштабы длины, участвуют в процессе агломерации, и турбулентная инерция и сдвиг являются определяющим механизмом столкновения частиц. Частоту столкновений f_c одной частицы (т. е. $n_{p,i} = 1$) с диаметром $d_{p,i}$ и скоростью $\vec{u}_{p,i}$ со всеми другими частицами с диаметром $d_{p,j}$ и скоростью $\vec{u}_{p,j}$ можно вычислить согласно кинетической теории газов с помощью следующего уравнения

$$f_c = \frac{N_c}{n_{p,i}} = \sum_{j=1}^{N_{class}} \frac{\pi}{4} (d_{p,1} + d_{p,2})^2 \|\vec{u}_{p,1} - \vec{u}_{p,2}\| n_{p,j}. \quad (1)$$

В работах по моделированию в псевдооживленных слоях [2] с концентрацией частиц, аналогичной концентрации в циклонах, показано, что изменением распределения плотности мелких частиц из-за агломерации броуновским движением можно пренебречь по сравнению с соответствующим изменением из-за турбулентности/сдвига (даже для частиц диаметром до 0,2 мкм).

На рисунке представлен алгоритм предлагаемой модели агломерации.

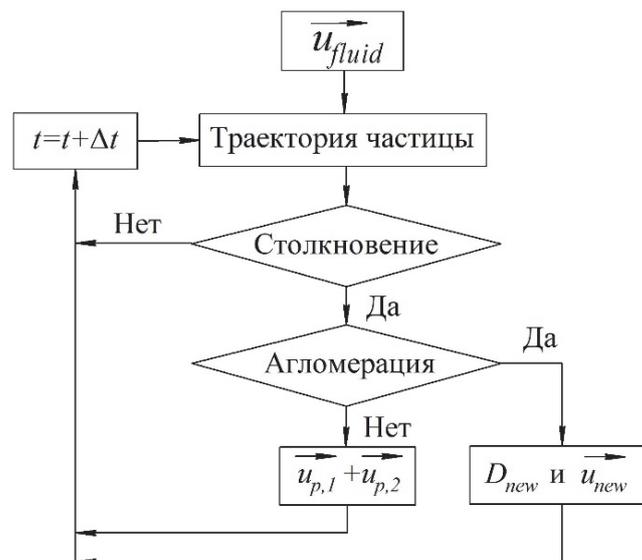


Рисунок – Алгоритм модели агломерации частиц

Одним из первых шагов является то, что модель должна оценить контрольный объем, равный (по размеру и форме) исследуемому циклону. Контрольный объем, используемый в данной модели, имеет тот же объем, но не такую же геометрию, как у реального циклона.

Модель также предполагает, что частицы, которые попадают в циклон, равномерно распределены в кольцевом пространстве между выхлопной трубой и корпусом циклона. По аналогии с моделью Мёзеса

и Лёффлера [3] эффективность сепарации не зависит от осевой координаты, трехмерный расчетный объем может быть заменен двухмерным.

Данные, используемые в модели, расположены в 4 группах: геометрические параметры (геометрия системы), эксплуатационные параметры (рабочие условия, такие как давление, температура, расход газа, и т. д.), параметры частиц (распределение частиц по размерам, плотность и т. д.) и параметры взаимодействия частиц (шаг взаимодействия, время взаимодействия и т.д.). Каждая из этих групп оказывает различное влияние на окончательный результат, но геометрические и эксплуатационные параметры в основном используются для прогнозирования начальной эффективности, в то время как некоторые параметры частиц и их взаимодействия используются для оценки воздействия агломерации на конечную эффективность.

Модель сначала вычисляет скорость газа в расчетном объеме, а затем определяет траекторию каждой отдельной частицы, которая вводится в этот контрольный объем.

Траектория движения и скорость частицы определяются следующим образом

$$\frac{dx_{p,i}^N}{dt} = u_{p,i}^N \quad N = 1 \dots N_{particles}, \quad (2)$$

$$\frac{du_{p,i}^N}{dt} = \frac{3}{4} \frac{\rho c_D}{\rho_p d_p^N} (u_{fluid,i} - u_{p,i}^N) \left\| \vec{u}_{fluid} - \vec{u}_p^N \right\| + g_i \quad N = 1 \dots N_{particles} \quad (3)$$

Коэффициент сопротивления и число Рейнольдса для частиц рассчитываются по следующим уравнениям

$$C_D = \begin{cases} \frac{24}{Re_p} (1.0 + 0.15 Re_p^{0.687}) \\ 0.44 \end{cases}, \quad (4)$$

$$Re_p = \frac{\rho \|\vec{u}_{fluid} - \vec{u}_p\| d_p}{\mu} \quad (5)$$

Решение уравнений (2–5) в заданном поле скоростей газового потока дает определенное поведение частиц в контрольном объеме. Однако в данной модели учитываются случайные турбулентные флуктуации газового потока. Очевидно, что различное заданное поле скоростей газового потока дает разную эффективность сепарации.

Для учета турбулентности газового потока, используя модель Зоммерфельда [1], скорость газового потока пересчитывается каждый шаг в каждом положении согласно уравнению

$$u_{fluid,i}^{n+1} = u_{fluid,i}^n R_{p,i}(\Delta t, \Delta r) + |u_{fluid,i}^n| \sqrt{1 - [R_{p,i}(\Delta t, \Delta r)]^2} \times N(0,1) \quad (6)$$

где $N(0,1)$ – случайное число, полученное стандартным нормальным распределением. Первое слагаемое справа характеризует коррелированную величину, а второй член – случайный вклад в колебания скорости. Корреляционная функция $(R_{p,i}(\Delta t, \Delta r))$ включает лагранжевую и эйлерову составляющие, чтобы учесть пересекающиеся траектории в случае, когда учитывается сила тяжести

$$R_{p,i}(\Delta t, \Delta r) = R_L(\Delta t) \times R_{E,i}(\Delta r), \quad (7)$$

где индекс i обозначает каждое из компонентов x и y . Для лагранжевой автокорреляционной функции используется экспоненциальная формы, как показано в уравнении

$$R_L(\Delta t) = \exp\left(-\frac{\Delta t}{T_L}\right), \quad (8)$$

где T_L – Лагранжевый интегральный временной масштаб.

После получения траекторий частиц в турбулентном потоке для установления, произошло ли столкновение между двумя частицами, используется статистический критерий (вероятность столкновения).

Вероятность столкновения – это количество столкновений в течение временного шага. Она рассчитывается как произведение временного шага Δt и частоты столкновений

$$P_{collision} = \frac{\pi}{4} (d_{p,1} + d_{p,2})^2 \|\vec{u}_{p,1} - \vec{u}_{p,2}\| N_p \Delta t \quad (9)$$

где $d_{p,1}$ и $d_{p,2}$ – диаметры частиц; $\|\vec{u}_{p,1} - \vec{u}_{p,2}\|$ является евклидовой нормой относительной скорости и N_p – число частиц в единице объема.

Модель сравнивает вероятность столкновения со случайным числом $U(0, 1)$, полученным из равномерного распределения, и учитывает, что столкновение возникает, когда $U(0, 1) < P_{collision}$. При отсутствии столкновения каждая частица повторно вводится в следующий временной шаг с ее неизменившейся скоростью.

В модели считается, что агломерат формируется, когда нормальная относительная скорость ($\|\vec{u}_{p,1} - \vec{u}_{p,2}\| \cos\phi$) не больше, чем критическая скорость, которая определяется с учетом только сил Ван дер Вальса. В противном случае модель учитывает сохранение импульса и вычисляет новые скорости двух полученных частиц после взаимодействия. Если происходит агломерация, то модель вычисляет размер нового агломерата, который имеет сферическую форму, и его скорость.

Все частицы вводятся комбинированно, т.е. бинарные взаимодействия анализируются случайным образом на каждом временном шаге, обновляя скорости газового потока и положения частиц. Этот процесс повторяется до тех пор, пока финальное время взаимодействия,

определяемое комбинацией геометрических и эксплуатационных параметров, не будет достигнуто.

Таким образом, данная модель позволит определить траекторию движения частиц на входе в циклон с учетом их взаимодействия в зависимости от скорости потока газа. Она может быть использована в том числе для проектирования новых конструкций циклонов с рециркуляционным контуром.

Литература

1. Sommerfield, M. Validation of a stochastic lagrangial modelling approach for inter-particle collisions in homogeneous isotropic turbulence / M. Sommerfield // International Journal of Multiphase Flow 27 (10) / 2001. – P. 1829–1858.

2. Mao, D. A model for fine particle agglomeration in circulation fluidized bed absorbers / D. Mao, J.R. Edwards, A. Kuznetsov, R. Srivastava // Heat and Mass Transfer 38 / 2002. – 379 p.

3. Mothes, H. About the influence of particle agglomeration on the separation in a gas cyclone / H. Mothes, F. Loffer // Staub Reinhaltung Der Luft 44 / 1984. – P. 9–14.

УДК 621.926

Вайтехович П.Е., Хвесько Г.М.
(БГТУ)

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ВАЛКОВОГО АГРЕГАТА ДЛЯ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Процессы измельчения довольно широко используются в химической промышленности, особенно при производстве минеральных удобрений. А вот в нефтепереработке до недавнего времени они не находили применения. Однако увеличение глубины переработки нефти привело к образованию значительного количества твердых отходов в виде нефтяного кокса. Для дальнейшего использования требуется его тонкое измельчение.

По своим свойствам, прочностным характеристикам нефтяной кокс близок к каменному углю, клинкеру. В этой связи для его помола может использоваться широкая номенклатура измельчающих агрегатов, ударного и раздавливающего действия. Преимущества последних обоснованы в работе [1] авторов данного сообщения. Они заключаются в меньших удельных энергозатратах, абразивном износе и динамических нагрузках.

Среди агрегатов раздавливающего воздействия на измельчаемый материал следует отметить роliko-маятниковую мельницу [2], в которой проявляется комбинированный разрушающий эффект, от сочетания гравитационных и инерционных сил [3]. При этом довольно простой регулировкой параметров мельницы можно изменять величину инерционных сил, a , соответственно, и тонину помола.

Важными параметрами роliko-маятниковых мельниц, как и любых других, являются степень измельчения, производительность, энергозатраты на проведение процесса.

Основная часть мощности в роliko-маятниковой мельнице затрачивается непосредственно на разрушение материала между роlikом и кольцом. Этот процесс характеризуется углом захвата и длиной дуги сектора, по которому ролик контактирует с материалом [2, 3].

Угол захвата, как для всех измельчителей раздавливающего действия, должен быть $\alpha \leq 2 \cdot \varphi$, где φ – угол трения. Специфика роliko-маятниковой мельниц заключается в том, что камера измельчения в ней образуется между двумя дугами окружностей разного диаметра (ролика R_2 и кольца R_1). Угол захвата при этом определяется между касательными, проведенными в точке соприкосновения куса материала с указанными окружностями. От него в данной конструкции измельчителя зависит только максимальный размер куса r , который может затянуться под ролик. В предыдущей работе [3] получено уравнение для его расчета:

$$r^2 - r \cdot (R_2 - R_1) - f^2 \cdot R_1 \cdot R_2 = 0 \quad (1)$$

Один из корней этого уравнения будет искомым размером максимального куса.

Особенность роliko-маятниковой мельницы и ее камеры измельчения заключается еще и в том, что углы захвата и сектора контакта ролика с материалом совсем разные. Последний предлагается [3] определять по формуле:

$$\beta = \arcsin \frac{(R_2 + r) \cdot \sin \alpha}{R_1 - R_2} \quad (2)$$

Подход к определению мощности в данной случае аналогичен как и на преодоление трения качения колеса (ролика) по плоскости. Однако ролик, перекатываясь по кольцу, должен не только преодолевать трение качения, но и разрушать материал, ограниченный сектором с углом β . Будем считать, что суммарная разрушающая сила F_p приложена по центру сектора в точке B с углом $\gamma = \beta/2$ (рис. 1). Центробежная сила $F_{ц}$ направлена вдоль водила и проходит через точку A начала зоны

контакта разрушаемого материала с роликом. В этой связи для разрушения материала центробежная сила должна быть $F_{ц} \geq F_p / \cos \gamma$.

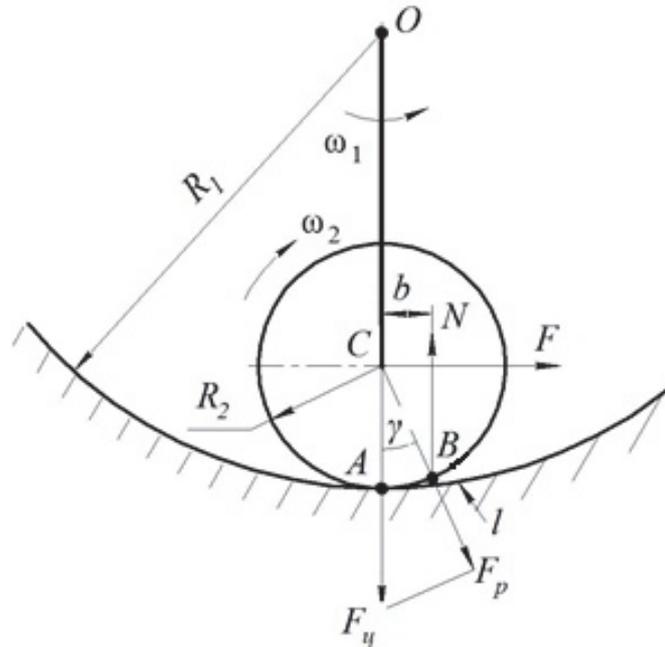


Рисунок 1 – Схема для определения мощности

Для ролика высотой H она равна:

$$F_{ц} = \rho \cdot H \cdot \pi \cdot R_2^2 \cdot \omega_1^2 \cdot (R_1 - R_2), \quad (3)$$

Разрушающее усилие, как произведение напряжения на площадь

$$F_p = \mu \cdot \sigma \cdot H \cdot R_2 \cdot \beta, \quad (4)$$

где μ – коэффициент разрыхления.

С учетом формул (3) и (4) найдем угловую скорость приводного вала ω_1 , при которой обеспечивается разрушение материала

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{\mu \cdot \sigma \cdot \beta}{\rho \cdot \pi \cdot R_2 \cdot (R_1 - R_2) \cdot \cos \gamma}}. \quad (5)$$

Тяговое усилие F на перекачивание ролика с одновременным разрушением материала, определяется из условия равенства тягового момента M_T и момента сопротивления M_c относительно мгновенного центра скоростей A . Это равенство можно записать в виде $F \cdot R_2 = N \cdot b$.

Поскольку $N = F_p \cdot \cos \gamma$, то

$$F = \mu \cdot \sigma \cdot H \cdot R_2 \cdot \beta \cdot \cos \gamma \cdot \sin \gamma, \quad (6)$$

Мощность, затрачиваемая на перемещение ролика $P = F \cdot v_c$

По правилу мгновенного центра $v_c = v_{BC} = \omega_2 \cdot R_2$.

Отсюда мощность

$$P = \mu \cdot \sigma \cdot H \cdot R_2^2 \cdot \omega_2 \cdot \beta \cdot \cos \gamma \cdot \sin \gamma, \quad (7)$$

В роliko-маятниковых мельницах определяющими параметрами чаще всего являются диаметр размольного кольца и частота вращения приводного вала. Переход к ним, по подобию планетарных мельниц [1], можно осуществить через геометрический критерий: $R_2 = k / R_1$, а $\omega_2 = \omega_1 \cdot (1-k)/k$.

С учетом этих выражений получим окончательное уравнение для расчета мощности:

$$P = \mu \cdot \sigma \cdot H \cdot R_1^2 \cdot \omega_1 \cdot k \cdot (1-k) \cdot \beta \cdot z \cdot \cos \gamma \cdot \sin \gamma, \quad (8)$$

где z – количество роликов.

Результаты расчетов по формуле (8) представлены в виде графической зависимости $P = f(k)$ для разных угловых скоростей (рис. 2).

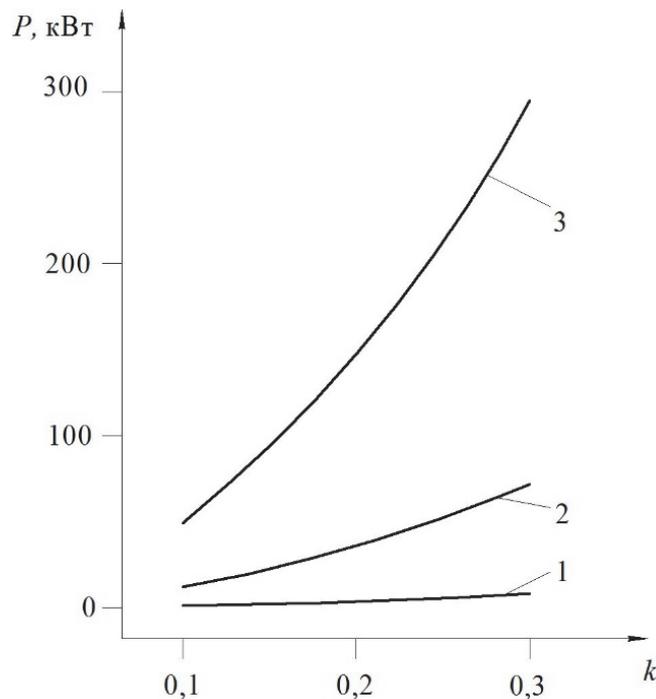


Рисунок 2 – Зависимость мощности на измельчение от геометрического критерия:

1 – $\omega = 5$ рад/с; 2 – $\omega = 15$ рад/с; 3 – $\omega = 30$ рад/с

На графике четко прослеживается повышение мощности при увеличении геометрического критерия, особенно в сочетании с увеличивающейся угловой скоростью. Причем ее изменение происходит нелинейно. Это можно объяснить тем, что увеличение геометрического

критерия эквивалентно увеличению размеров размольного ролика. В свою очередь размеры ролика влияют на величину углов в зоне контакта, входящих в расчетную формулу (8). Расчетные данные по мощности близки по значению к полученным в производственных условиях.

Литература

1. Вайтехович, П.Е. Интенсификация и моделирование процессов диспергирования в поле инерционных сил / П.Е. Вайтехович. – Минск: БГТУ, 2008. – 220 с.

2. Летин, Л.А. Среднеходные и тихоходные мельницы / Л.А. Летин, К.Ф. Роддатис. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.

3. Вайтехович, П.Е. Основные направления и перспективы использования роlikо-маятниковых мельниц / П.Е. Вайтехович // Труды БГТУ. Серия 2. Химические технологии, биотехнология и геоэкология. – 2017. – №1 (199). – С. 203–208.

УДК 631.83.85:66.099.2(045)(476)

Высоцкая Н.А.

(ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения
с Опытным производством»)

Францкевич В.С.

(БГТУ)

ПРИМЕНЕНИЕ БАРАБАННЫХ ГРАНУЛЯТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНОСМЕШАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Во многих отраслях промышленности (химической, металлургической, пищевой, строительных материалов, и др.), а также в сельском хозяйстве широкое применение получили гранулированные материалы [1, 2].

Правильно выбранные методы и условия гранулирования обеспечивают получение готового продукта с требуемыми качественными показателями [2].

НРК – универсальное азотно-фосфорно-калийное минеральное удобрение, содержащее все основные питательные элементы, которые обеспечивают сбалансированное питание растений. Достоинства НРК-удобрения заключаются в том, что они обладают высокими физико-химическими и механическими свойствами.

Гранулирование НРК-удобрений методом окатывания состоит из четырех стадий:

- смешение исходного порошка с частицами ретурра и связующим;
- образование гранул из мелких частиц и дробление комков;
- окатывание и уплотнение гранул;
- упрочнение связей в результате перехода жидкой фазы в твердую.

Линия для получения сложно-смешанного удобрения (рис. 1). Исходные компоненты (мелкозернистый КСI, карбамид, аммофос, суперфосфат, наполнитель), поступающие из загрузочного бункера, при помощи транспортирующих механизмов подаются в промежуточные бункеры, затем – в дозаторы. Компоненты, требующие измельчения, предварительно дробятся в дробилках, и далее транспортирующими устройствами подаются в смеситель, куда также поступает сульфат аммония. Полученная в смесителе влажная шихта поступает в загрузочный патрубок шнекового загрузчика, который подает шихту во внутреннее пространство корпуса барабана-гранулятора, при этом обеспечивая равномерность и однородность потока поступающей влажной шихты.

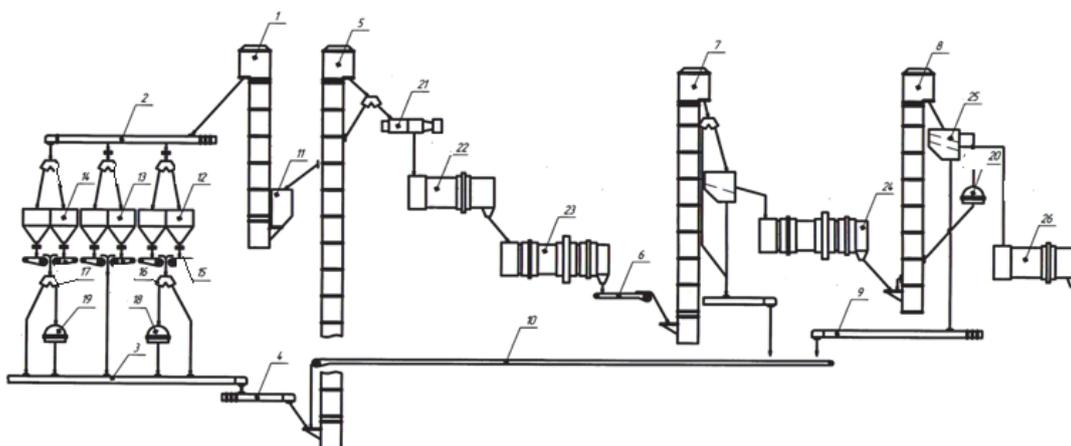


Рисунок 1 – Линия для получения сложно-смешанного удобрения:
 1, 5, 7, 8 – элеваторы; 2, 3, 4, 6, 9, 10 – конвейеры; 11–14 – бункеры;
 15–17 – дозаторы; 18–20 – дробилки; 21 – смеситель;
 22 – барабан-гранулятор; 23 – барабан-сушилка; 24 – барабан-холодильник;
 25 – грохот; 26 – барабан-кондиционер

Заданная производительность барабана-гранулятора обеспечивается углом его наклона в сторону выгрузки, который варьируется в пределах от 1 до 3°, определяя экспериментально оптимальный угол для конкретного гранулометрического состава продукта, и устанавливаются посредством изменения угла наклона опорной платформы. В барабане-грануляторе происходит окатывание исходной шихты, отгранулированная шихта поступает в барабан-сушилку, а затем, при помощи транспортирующих механизмов, – в барабан-холодильник, затем элеватором в грохот. Крупную фракцию измельчают в дробилке. Дробленый

материал вместе с мелкой фракцией в качестве ретурна возвращают в технологический процесс транспортирующими устройствами. Готовый продукт обрабатывается в барабане-кондиционере антислеживателем [2, 3].

Барабанный гранулятор состоит из цилиндрического корпуса, привода, загрузочного и разгрузочного устройства на торцах, форсунок для подачи связующего. Наклон корпуса составляет $1-3^\circ$ к горизонту. Частота вращения барабанного гранулятора – 5–30 об/мин. Гранулятор представляет собой металлический цилиндр, наклоненный в сторону выгрузки (рис. 2). Барабан включает в себя бандаж, которыми опирается на роликовые опоры опорно-упорной станции.

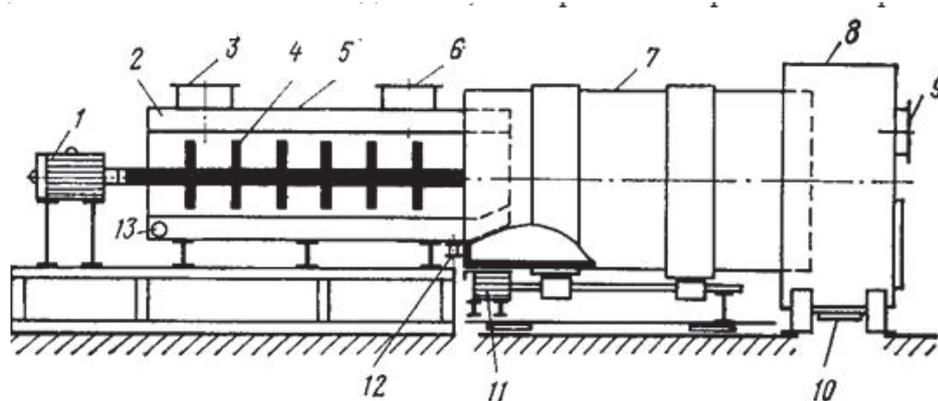


Рисунок 2 – Барабан-гранулятор:

- 1 – привод смесителя; 2 – двойной кожух смесителя;**
- 3 – люк подачи шихты; 4 – лопасти; 5 – смеситель;**
- 6 – отверстие выхода воздуха; 7 – барабан; 8 – камера охлаждения;**
- 9 – люк подачи воздуха; 10 – люк выгрузки гранул; 11 – привод барабана;**
- 12 – труба отвода пара; 13 – труба подачи пара**

Гранулятор состоит из смесителя, барабана для окатывания гранул, камеры охлаждения, привода смесителя и привода барабана. Смеситель имеет двойной кожух, в который через трубу подается пар для подогрева шихты. Отработанный пар отводится через трубу. Через люк в смеситель поступает предварительно смешанная шихта, туда же подается вода или раствор связующего. При помощи лопастей смесителя происходит равномерное перемешивание шихты с водой или раствором связующего. Перемешанная шихта поступает из смесителя в барабан, при вращении которого из шихты образуются гранулы. Гранулы через люк непрерывно выгружаются из гранулятора. Для сушки гранул через люк в камеру охлаждения подается воздух, который «выходит» через отверстие 6.

Получаемые в барабанных грануляторах гранулы проходят сортировку на ситах. Размер отверстий сита соответствует размеру гранул.

Высокая производительность – основное требование, предъявляемое ко всем грануляторам. Она зависит от конструктивных и технологических факторов, а также от свойств материала, подаваемого на грануляцию. Производительность барабанных грануляторов варьируется от 30 до 70 т/ч.

В настоящее время применяют барабаны с гладкой внутренней поверхностью. У таких барабанов есть существенный недостаток – гранулируемый продукт плохо захватывается стенкой и быстро соскальзывает с нее. Этот недостаток можно устранить использованием насадок, которые монтируются на всем пути движения гранулируемого продукта в барабане или на некоторой его части.

Для защиты внутренней стенки от налипания гранулируемого продукта, ее покрывают секциями из резины. При этом используется листовая резина. Резина деформируется при вращении барабана, не позволяя гранулируемому материалу налипать на стенки. Под действием собственного веса и веса резины, при вращении барабана, налипший слой разрушается.

К основным недостаткам барабанных грануляторов относятся:

- низкий коэффициент загрузки,
- широкий фракционный состав гранулята, проскальзывание материала по стенкам барабана,
- невозможность контроля процессом образования гранул.
- гранулы, получаемые в барабанах, отличаются малой прочностью, а также неоднородностью фракционного состава и.

Применение метода окатывания при гранулировании минеральных удобрений позволяет получить однородные гранулы, обладающие правильной шарообразной формой, уменьшить слеживаемость и предотвратить разрушение продукта при транспортировании и внесении в почву. Однако этот процесс на сегодняшний день еще недостаточно изучен и имеет ряд нерешенных проблем. Так, важным параметром проведения гранулирования является продолжительность окатывания, определение которой носит чисто эмпирический характер [4].

Литература

1. Высоцкая, Н.А. Особенности получения NPK-удобрений методом окатывания / Н.А. Высоцкая, В.С. Францкевич // Горная механика и машиностроение. – 2020. – № 4. – С. 79–85.

2. Высоцкая, Н.А. Влагосодержание шихты комплексных удобрений / Н.А. Высоцкая, В.С. Францкевич // Горная механика и машиностроение. – 2021. – № 1. – С. 63–70.

3. Прушак, В.Я. Разработка и внедрение новой технологической линии по производству сложносмешанных NPK-удобрений / В.Я. Прушак, И.М. Заяц, В.И. Новокшонова // Proceedings: XII Национальная конф. с междунар. участием по открытой и подводной добыче полезных ископаемых, Варна, 26–30 июня 2013 г. / Научно-технический Союз по горному делу, геологии и металлургии. – Варна, 2013. – С. 359–362.

4. Сковородников П.В., Черепанова М.В. Особенности процесса гранулирования органоминеральных удобрений методом окатывания // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330. № 9. С. 51–59.

УДК 66.021.3

Ланкин Р.И., Францкевич В.С.
(БГТУ)

Шаповалов Ю.П.
(ООО «Газоочистка инжиниринг»)

ГИДРОДИНАМИКА В АППАРАТАХ С ПОДВИЖНОЙ НАСАДКОЙ

Мокрая очистка – один из эффективных способов удаления загрязнений из газовых потоков. Аппараты мокрого пылеулавливания (скрубберы и абсорберы) просты по конструкции. Широкое распространение в пылеулавливании получили аппараты с подвижной насадкой, несмотря на то, что появились они сравнительно недавно. Аппараты с подвижной насадкой могут работать при различных режимах.

В аппаратах с подвижной насадкой увеличение эффективности процессов массообмена обеспечивается псевдооживленными насадочными телами. Насадки, находящиеся внутри аппарата, удерживаются в подвешенном состоянии потоком газа. Жидкость, орошающая насадку, создает пленку, закрывающую поверхность насадочных тел, или, в более насыщенных режимах, включается в состав барботажного газожидкостного слоя, либо находится в виде струй и капель, распределенных в газе.

Абсорбер разделен поперечными газораспределительными решетками на секции. На решетки помещается насадка из элементов определенной формы. Нижняя решетка называется опорно-распределительной и необходима для предотвращения провала элементов насадочных тел, а верхняя – ограничительная – предотвращает унос насадки за пределы слоя. В аппаратах может находиться несколько секций: в этом случае часть опорных решеток выступает в качестве ограничительных решеток для нижележащих секций.

Для некоторой скорости газа насадка будет находиться в неподвижном состоянии (рисунок 1, *а*). Если при параллельной подаче орошающей жидкости в аппарат увеличивать постепенно расход газа, насадка переходит в псевдооживенное состояние (рисунок 1, *б*). При этом каждой скорости газа соответствует определенная высота псевдооживенного слоя. При дальнейшем увеличении скорости газа в зависимости от начальной высоты неподвижного слоя насадка может прижаться к верхней решетке, при этом создается «плавающий» слой псевдооживенной насадки (рисунок 1, *в*).

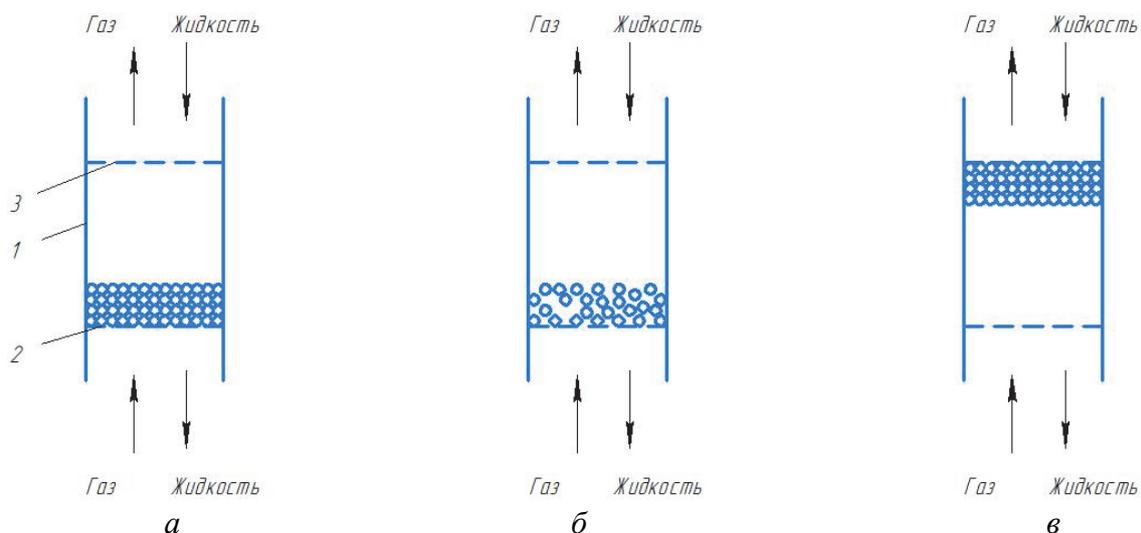


Рисунок 1 – Принцип работы аппарата с подвижной насадкой:
а – критическая скорость псевдооживения выше скорости газа;
б – режим турбулентно-контактного слоя; *в* – режим плавающего слоя

Насадки имеют конфигурации, представленные на рисунке 2.

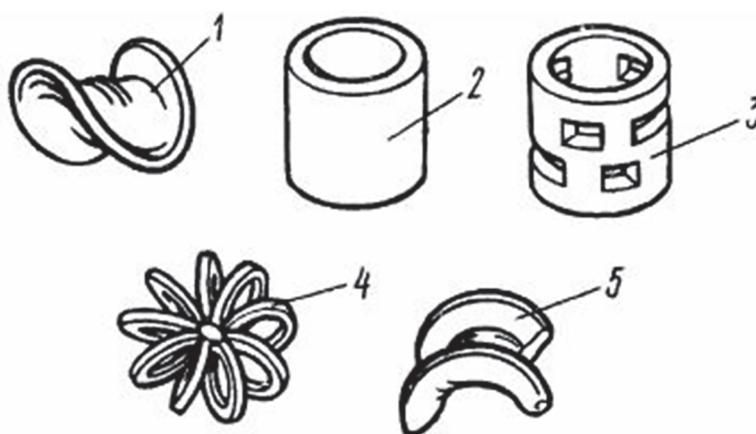


Рисунок 2 – Подвижные насадки:
1 – седло Берля; *2* – кольцо Рашига; *3* – кольцо Палля;
4 – розетка Теллера; *5* – седло «Инталокс»

Для обеспечения свободного перемещения подвижной насадки плотность насадки не должна превышать плотность орошающей жидкости. В качестве орошающей жидкости чаще всего применяется вода, при взаимодействии с которой образуется межфазная поверхность контакта. Подвижная насадка, должна соответствовать следующим характеристикам:

- обладает большой поверхностью в единице объема;
- хорошо смачивается орошающей жидкостью;
- оказывает малое гидравлическое сопротивление газовому потоку;
- равномерно распределяется орошающей жидкостью;
- стойка к химическому воздействию жидкости и газа, движущихся в колонне;
- имеет малый удельный вес;
- обладает высокой механической прочностью;
- имеет невысокую стоимость.

Производство отливок в литейных цехах, теплоизоляционных материалов в строительной отрасли и продукции из полимеров в химической промышленности, а также технологические процессы окраски и пропитки изделий и материалов, сопровождающихся выбросами в атмосферу вентиляционного воздуха, содержащего вредные органические вещества II–IV классов опасности. Объемы вентвыбросов от единицы технологического оборудования составляет от нескольких десятков тысяч до нескольких миллионов кубометров в сутки, а выбросы вредных веществ в атмосферу – десятки и сотни тонн в год [1].

Технически проблема защиты воздушного бассейна промышленных предприятий и населенных пунктов от загрязнения летучими органическими соединениями может решаться с помощью абсорбционно-биохимических установок (АБХУ) (рисунок 3).

Очистка вентвоздуха в АБХУ основана на естественных природных процессах:

- большинство вредных летучих органических соединений хорошо растворимы в технической воде;
- специально селекционированные и адаптированные микроорганизмы способны использовать в качестве источников питания, растворенные в воде органические и некоторые неорганические вещества. В процессе потребления микроорганизмами этих соединений происходит их полная минерализация с образованием воды и углекислого газа.

В скруббере с подвижной шаровой насадкой с помощью водного абсорбента происходит улавливание вредных веществ, а в биореакторе – их нейтрализация. Микроорганизмы вводятся в биореактор один раз перед началом эксплуатации установки в виде концентрированной

биомассы. Циркуляция раствора по замкнутому кругу «скруббер – био-реактор» предотвращает образование производственного стока. АБХУ оснащаются устройством вывода шлама и конденсационных веществ.



Рисунок 3 – Абсорбционно-биохимическая установка

Одной из проблем, выявленной в ходе эксплуатации АБХУ является неравномерное распределение газа в подрешеточном пространстве как по сечению, так и по высоте аппарата, а также образование застойных зон в подвижной насадке. Для решения данной проблемы необходимо проведение комплексных исследований, включающие натурный эксперимент и компьютерное моделирование. Математическое описание гидродинамических процессов, проходящих в подвижной насадке осложнено хаотическим движением насадочных тел. Однако в этом хаосе можно увидеть некоторую закономерность. Данную задачу можно реализовать с помощью компьютерного моделирования, в частности с использованием вычислительной гидродинамики (Computational Fluid Dynamics).

Литература

1. Шаповалов, Ю.П. Абсорбционно-биохимические установки для очистки вентиляционного воздуха от летучих органических соединений / Ю.П. Шаповалов, А.С. Галибус, А.И. Сударев, Е.М. Глушень // Экология производства. Технологии и оборудование. – 2019. – №9. – С. 2–13.

Кобринец В.П., Карпович М.Д.
(БГТУ)

Хаусов И.А.
(Воронежский государственный университет
инженерных технологий)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПО ОСНОВНЫМ КАНАЛАМ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Анализ и синтез систем автоматического управления основан на использовании динамических характеристик. Эти характеристики описывают поведение либо системы управления в целом, либо отдельных ее элементов во время их изменения, т.е. в переходных процессах.

Динамические характеристики задаются в виде:

- а) дифференциальных уравнений или передаточных функций;
- б) кривых изменения выходной величины при возмущающем изменении входной величины, имеющем определенную апериодическую форму;
- в) функций частоты ω , называемых частотными характеристиками.

При невозможности или нецелесообразности использования аналитических методов определения динамические характеристики находят опытным путем.

В этих условиях для такого сложного с точки зрения анализа объекта как ректификационная колонна К-102 динамические характеристики рационально определить опытным путем для сложной системы в целом. Преимущество этого метода заключается в большой достоверности полученных характеристик.

При рассмотрении исследуемой системы, в первую очередь необходимо установить наличие существующих в ней внутренних связей между отдельными входными и выходными величинами.

Каждая исследуемая система имеет m входных величин и n выходных величин. Между входными и выходными величинами существуют внутренние динамические связи, вид которых определяется соответствующими динамическими характеристиками и записывается в виде передаточных функций.

Обозначим динамическую характеристику связи между i -м входом и j -м выходом передаточной функцией W_{ij} . Тогда динамическая система будет иметь $m \times n$ характеристик. Они образуют следующую характеристическую матрицу:

$$W_{ij} = \begin{bmatrix} W_{11} & W_{12} & \dots & W_{1m} \\ W_{21} & W_{22} & \dots & W_{2m} \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ W_{n1} & W_{n2} & \dots & W_{nm} \end{bmatrix}, \quad (1)$$

полностью описывающую все динамические свойства системы.

Структурная схема такой динамической системы показана на рисунке.

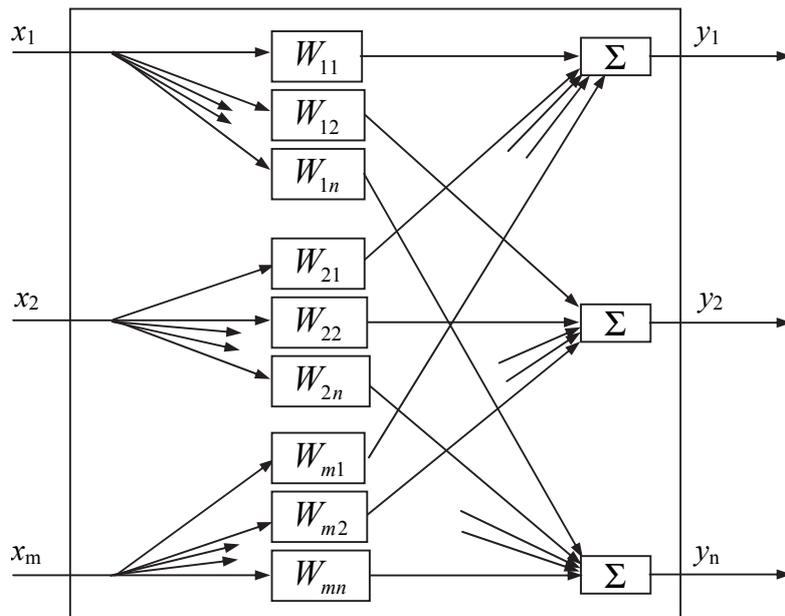


Рисунок – Структурная схема динамической системы

Из приведенной выше схемы видно, что изменение некоторой выходной величины y_j определяется не только входной величиной x_i но и другими входными величинами, это обусловлено наличием внутренних связей. При экспериментальном исследовании динамическая характеристика W_{ij} определяется в результате обработки изменения x_i и y_j на протяжении одного и того же отрезка времени.

В данном случае передаточные функции W_{ij} определяются методами статистической динамики по данным нормальной эксплуатации объекта.

Для определения динамических характеристик по записям, полученным в процессе нормальной эксплуатации исследуемого объекта методом корреляционных функций применяем метод моментов.

Моменты импульсной характеристики вычислим по корреляционным функциям.

Для этой цели использовались экспериментальные данные о параметрах процесса ректификации в колонне К-102, полученные путем непрерывных измерений его параметров в течение 12 часов с дискретностью 23 секунды. Общее количество измерений – 2000 по каждому параметру процесса.

Качество целевых продуктов разделения, представляющих основные фракции – головной погон НК–140°С, боковой погон 140–180°С, боковой погон 180-230°С, боковой погон 230-360°С, нижний (кубовый) продукт – мазут, по температурам их кипения в настоящее время в автоматическом режиме не контролируются. Поэтому в качестве косвенных параметров в некоторой мере, отражающих качество данных фракций, можно принять следующие параметры: температуру верха колонны u_1 (для головного погона) и температуры тарелок, с которых боковые погоны выводятся каждый в свою отпарную колонну (стриппинг-секцию), а именно, температура на 29 тарелке u_2 – соответствует качеству фракции 140–180°С, температура на 17 тарелке u_3 – качеству фракции 180–230°С, температура на 6 тарелке u_4 – качеству фракции 230–360°С, температура низа колонны u_5 – качеству мазута. Данные параметры для колонны К-102 являются выходными регулируемыми величинами.

К основным управляющим параметрам колонны можно отнести расход острого орошения u_1 , расход верхнего циркуляционного орошения u_2 , расход 1 циркуляционного орошения (1ЦО) u_3 , расход второго циркуляционного орошения (2ЦО) u_4 , расход водяного пара в колонну u_5 .

Отбензиненная нефть подается из колонны К101, нагретая в П-100, 101 до определенной температуры, подается в исследуемую колонну по двум трансферным линиям. Поэтому расход нефти x_3 и ее температура x_2 являются вероятностными величинами и их можно отнести к основным возмущающим воздействиям. Также к данной группе параметров можно отнести уровень среды в колонне К-102 x_1 .

Динамические характеристики по каналам управления ректификационной колонны можно представить в виде передаточных функций первого порядка с запаздыванием следующего вида:

$$W_{ij}(p) = \frac{y_{ij}(p)}{x_{ij}(p)} = \frac{k_{ij} e^{-\tau_{ij} p}}{T_{ij} p + 1} \quad (i = \overline{1, n}; j = \overline{1, m}), \quad (2)$$

где $y_{ij}(p)$ – преобразованное по Лапласу значение выходной (регулируемой) величины канала управления; $x_{ij}(p)$ – преобразованное по

Лапласу значение входной (регулирующей, возмущающей) величины; $k_{ij}, \tau_{ij}, T_{ij}$ – соответственно коэффициент передачи, время запаздывания и постоянная времени канала управления по i -ой входной и j -ой выходной переменным.

Согласно применяемому методу моментов зависимость (2) для любого канала может быть представлена в следующем виде:

$$W(p) = \frac{k}{Tp+1} = H_0 - pH_1, \quad (3)$$

где H_0, H_1 – соответственно нулевой и первый моменты импульсной характеристики.

При этом момент H_0 соответствует коэффициенту передачи для данного канала управления, т.е.

$$k = H_0 \quad (4)$$

Из соотношения (3) определим выражение для постоянной времени T .

$$k = (H_0 - pH_1)(Tp+1) \quad (5)$$

$$k = H_0Tp + H_0 - H_1Tp^2 - pH_1 \quad (6)$$

Так как для передаточной функции первого порядка $H_1Tp^2 = 0$ и $k = H_0$, то из уравнения (6) можно получить

$$T = \frac{H_1}{H_0} \quad (7)$$

Значения H_0, H_1 для каждого канала управления определяются по следующим формулам

$$H_0 = \frac{B_0}{A_0} \quad (8)$$

$$H_1 = \frac{B_1}{A_0}, \quad (9)$$

где A_0 – момент нулевого порядка корреляционной функции; B_0, B_1 – соответственно моменты нулевого и первого порядка взаимокорреляционной функции.

По формулам (8), (9) и (7) были рассчитаны параметры k_{ij}, T_{ij} передаточной функции (3) для всех каналов управления. Таким образом, характеристическая матрица (1) для данного объекта управления имеет вид:

$$W_{ij}(p) = \begin{pmatrix} \begin{array}{ccccc} y_1 & y_2 & y_3 & y_4 & y_5 \\ \frac{-0.36676}{1.15p+1} & \frac{3.2351}{0.32p+1} & \frac{-2.1917}{1.47p+1} & \frac{-0.49141}{2.23p+1} & \frac{-2.2527}{1.37p+1} \\ \frac{0.011556}{0.69p+1} & \frac{-0.18761}{1.88p+1} & \frac{0.016438}{0.68p+1} & \frac{-0.00045435}{2.04p+1} & \frac{0.026436}{3.24p+1} \\ \frac{0.0019557}{1.86p+1} & \frac{-0.24339}{1.03p+1} & \frac{-0.027777}{1.9p+1} & \frac{-0.030462}{1.64p+1} & \frac{-0.01529}{2.01p+1} \\ \frac{0.010395}{3.74p+1} & \frac{1.9917}{0.67p+1} & \frac{0.10417}{2.31p+1} & \frac{0.16239}{1.05p+1} & \frac{0.10291}{0.8p+1} \\ \frac{-0.1793}{2.46p+1} & \frac{-27.858}{0.54p+1} & \frac{-1.3252}{1.08p+1} & \frac{-2.5496}{0.27p+1} & \frac{-1.7112}{2.24p+1} \\ \frac{0.012014}{2.65p+1} & \frac{-0.68163}{1.19p+1} & \frac{-0.13121}{0.74p+1} & \frac{-0.1104}{1.14p+1} & \frac{-0.082605}{2.55p+1} \\ \frac{0.020679}{1.1p+1} & \frac{9.0532}{0.78p+1} & \frac{1.8705}{2.99p+1} & \frac{1.6276}{1.54p+1} & \frac{1.6168}{2.32p+1} \\ \frac{-0.0088143}{5.29p+1} & \frac{-2.8502}{1.15p+1} & \frac{-0.16893}{1.76p+1} & \frac{-0.24814}{1.82p+1} & \frac{-0.18611}{3.05p+1} \end{array} & \begin{array}{l} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \\ u_5 \\ x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{array} \end{pmatrix}.$$

По матрице можно определить передаточную функцию по любому каналу управления ($u_i, x_i - y_j$) на пересечении соответствующего i -й строки и j -го столбца матрицы.

Для определения степени связности данной многосвязной системы применена матрица Бристоля. Исходная матрица передаточных коэффициентов $G(0)$ для исследуемой системы имеет вид:

$$G(0) = \begin{bmatrix} -0.36676 & 3.2351 & -2.1917 & -0.49141 & -2.2527 \\ 0.011556 & -0.18761 & 0.016438 & -0.00045435 & 0.026436 \\ 0.0019557 & -0.24339 & -0.027777 & -0.030462 & -0.01529 \\ 0.010395 & 1.9917 & 0.10417 & 0.16239 & 0.10291 \\ -0.1793 & -27.858 & -1.3252 & -2.5496 & -1.7112 \end{bmatrix} \quad (10)$$

Для вычисления матрицы Бристоля матрицу $G(0)$ необходимо привести к нормированному виду, чтобы для всех ее элементов выполнялось условие

$$-1 \leq \lambda_{ij} \leq +1. \quad (11)$$

При этом значение -1 или $+1$ должно соответствовать наибольшему коэффициенту передачи по каналам управления для величины y_i .

Матрица нормированных передаточных коэффициентов имеет вид:

$$G(0)_H = \begin{bmatrix} -1 & 0.11613 & -1 & -0.19274 & -1 \\ 0.03151 & -0.0067347 & 0.0075003 & -0.0001782 & 0.011735 \\ 0.0053325 & -0.0087368 & -0.012674 & -0.011948 & -0.0067873 \\ 0.028342 & 0.071494 & 0.047528 & 0.06369 & 0.045685 \\ -0.48887 & -1 & -0.60464 & -1 & -0.7596 \end{bmatrix}. \quad (12)$$

Проведено вычисление матрицы Бристоля, которая имеет вид:

$$\Lambda = \begin{bmatrix} 1 & 0.0036592 & -0.0053325 & -0.0054625 & 0.48887 \\ 0.0036592 & 4.5356e-005 & -6.5529e-005 & -1.274e-005 & -0.011735 \\ -0.0053325 & -6.5529e-005 & 0.00016062 & -0.00056785 & 0.0041039 \\ -0.0054625 & -1.274e-005 & -0.00056785 & 0.0040565 & -0.045685 \\ 0.48887 & -0.011735 & 0.0041039 & -0.045685 & 0.57699 \end{bmatrix}. \quad (13)$$

Анализ матриц $G(0)_H$ и Λ показывает, что довольно затруднительно выделить контуры регулирования (т.е. пары с $u_i - y_j$), так как имеются очень сильные взаимосвязи между переменными. Поэтому для эффективного управления такими объектами необходимо применение систем многосвязного регулирования.

Решение всех вышеприведенных задач по определению статистических и динамических характеристик объекта проводилось с использованием специализированного пакета программ Matlab и его приложений.

УДК 655.52-529

Кобринец В.П., Карпович М.Д.
(БГТУ)

Рассылкин А.
(Таллиннский технический университет)

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ

Совершенствование процесса управления ректификации в колонне К-102 должно обеспечить лучшее значение определенного критерия – целевой функции – при определенных ограничениях.

Выбор целевой функции – наиболее ответственный этап в формулировании задач оптимизации. Целевую функцию требуется выбирать исходя из конкретных специфических условий. Например, при производстве видов продукции, временно дефицитных, целевой функцией будет максимальное количество продукции; при энергоемком производстве целевой функцией будет минимизация расхода энергии.

Если к нескольким показателям производства предъявляются двойственные требования, то необходимо оценить степень важности конфликтующих показателей. В качестве целевой функции выбирается наиболее важный из них, а на все остальные показатели накладываются ограничения.

Установка ЛК-6У №2 обладает главными признаками сложной системы:

а) в ней присутствуют подсистемы с целевыми функциями, подчиненными общей целевой функции всей системы. Продуктивность работы каждого технологического аппарата определяется его типом, основными показателями его работы. Оптимизация этих показателей должна решаться не самостоятельно, а по целевой функции, подчиненной задаче оптимизации высшей подсистемы. Каждый технологический аппарат установки, в том числе и колонну К-102, следует рассматривать как подсистему, имеющую свои целевые функции, подчиненные задаче оптимизации целевой функции установки, в которую они входят;

б) присутствует большое число связей внутри каждой подсистемы и между подсистемами. Для целей оптимизации процесса управления необходимо собирать информацию о значениях многочисленных параметров, характеризующих состояние процесса.

Процесс первичной переработки нефти является головным в цепочке технологических процессов НПЗ и относится к числу сложных технологических процессов, характеризующихся непрерывностью протекания массообменных процессов, большой единичной мощностью, большим числом связанных между собой технологических параметров. Это объясняет целесообразность управления такого рода процессами с использованием математических методов и средств вычислительной техники.

Одной из важнейших задач в области нефтепереработки является более продуктивное использование нефти для производства моторных топлив. Это относится к более полному извлечению из нефти потенциала светлых нефтепродуктов. Возможный отбор суммы светлых нефтепродуктов зависит не только от качества нефти. Он также является функцией вырабатываемого ассортимента нефтепродуктов, так как для одновременного приготовления бензина, разных сортов бензина, разных сортов керосина и дизельных топлив, требуются одни и те же фракции нефти. Следовательно с увеличением или уменьшением отбора бензина, керосина, зимнего дизельного топлива соответственно уменьшается или увеличивается потенциал суммы светлых нефтепродуктов за счет возможного вовлечения в дизельное топливо летнего таких высококипящих фракций нефти, как 350–370°C.

Одним из определяющих факторов для достижения этой цели является оптимальное управление процессом первичной переработки нефти в колонне К-102. Связано это с повышенными требованиями к стабилизации качества получаемых в колонне фракций и качества нефтепродуктов, значительными изменениями качества подаваемого

сырья на установку, необходимостью оперативного решения задач по управлению установкой при изменении плановых заданий на отборы нефтепродуктов.

В процессе эксплуатации объекта целевые функции могут изменяться в зависимости от изменяющейся постановки задачи оптимизации. При этом для разработки алгоритма оптимизации необходимо определять зависимость выбранной целевой функции от значений параметров процесса, возмущающих и управляющих воздействий и составлять программы расчета оптимальных значений режимных параметров процесса.

При ректификации многокомпонентной смеси возмущающими воздействиями являются расход F_p , состав x_p и энергетическое состояние сырья q , управляющими воздействиями являются расход пара V и отбор дистиллятов F_{n+1} .

Задача оптимизации многокомпонентной смеси сформулирована в следующем виде. Необходимо определить управляющие воздействия F_{n+1}^* и V^* , минимизирующие целевую функцию Q , при производительности не ниже заданной, себестоимости проведения процесса не выше заданной и соблюдении ограничений по качеству продукции, гидродинамической обстановке на контактных устройствах и условиях физической реализуемости.

Запишем общую задачу оптимизации МКР:

$$\begin{aligned} \min Q(F_p, x_p, q, V, F_{n+1}) = Q(F_p, x_p, q, V^*, F_{n+1}^*) \\ V, F_{n+1} \in \mathcal{U} \end{aligned} \quad (11)$$

при соблюдении ограничений

а) по качеству целевых продуктов

$$\left. \begin{aligned} x_{n+1,j}^3 &\leq x_{n+1,j}(F_p, x_p, q, V, F_{n+1}) \\ \forall_j &\in M_1 \\ x_{n+1,j}^3 &\geq x_{n+1,j}(F_p, x_p, q, V, F_{n+1}) \\ \forall_j &\in M_2 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$$\left. \begin{aligned} x_{0,j}^3 &\geq x_{0,j}(F_p, x_p, q, V, F_{n+1}) \\ \forall_j &\in M_3 \\ x_{0,j}^3 &\leq x_{0,j}(F_p, x_p, q, V, F_{n+1}) \\ \forall_j &\in M_4 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

б) по гидродинамической обстановке на контактных устройствах

$$\begin{aligned} V_{\max}(L) \leq V \leq V_{\min}(L) \\ L_{\min} \leq L \leq L_{\max} \end{aligned} \quad (14)$$

в) по производительности по целевым продуктам и затратам на их производство

$$F_{n+1}^3 \leq F_{n+1}(F_p, x_p, q, V, F_{n+1}) \quad (15)$$

или

$$F_0^3 \leq F_0(F_p, x_p, q, V, F_{n+1}) \quad (16)$$

$$c^3 \geq c(F_p, x_p, q, V, F_{n+1}) \quad (17)$$

г) по условиям физической реализуемости

$$\left. \begin{aligned} 0 < F_{n+1} < F_p \\ F_p^{\min} \leq F_p \leq F_p^{\max} \\ 0 < x_{ij} < 1 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Аналогично изложенному выше назовем область Y , где выполняются ограничения (12)–(13), допустимой, а $F_{n+1}^*, V^* \in U$, которым соответствует экстремум целевой функции Q^* – оптимальными.

Постановка и решение некоторых типовых задач оптимизации установок нефтехимического комплекса заключается в следующем.

Задача I. При заданном векторе возмущающих воздействий (F_p, x_p, q) минимизировать энергозатраты на производство единицы целевого продукта (в рассматриваемом случае – дистиллята)

$$\min Q = \min_{V, F_{n+1} \in U} \left[\frac{1}{F_{n+1}} (\beta_1 V + \beta_2) \right] = \frac{1}{F_{n+1}^*} (\beta_1 V^* + \beta_2) \quad (19)$$

при производительности не менее заданной, выполнении ограничений по концентрациям компонентов в продуктах, заданных неравенствами (12), (17), и условиям физической реализуемости (18).

Относительно множества допустимых значений управляющих воздействий U предполагается (в задачах I и II), что оно не является пустым, т. е. допустимая область не является вырожденной, что проверяют при исследовании статической характеристики объекта.

Задача II. При заданном векторе возмущающих воздействий максимизировать производительность установки по выходу целевого продукта (здесь дистиллята)

$$\max_{V, F_{n+1} \in U} F_{n+1} = F_{n+1}^* \quad (20)$$

при себестоимости не выше заданной (17), выполнении ограничения по концентрации компонентов в продуктах и условий физической реализуемости.

Анализ известных систем управления процессом ППН показал, что используемые в них методы управления неэффективны при высокочастотных возмущениях по качеству нефти, так как используемые при этом модели и принципы управления ориентированы на восстановление кривой истинных температур кипения (ИТК) нефти по результатам ректификации или при помощи лабораторного контроля. Требуется не менее 5 ч, что приводит к снижению оперативности управления. При частых изменениях качества нефти это вызывает существенные потери светлых продуктов.

В анализируемой системе для обеспечения оперативности управления может быть предусмотрено восстановление кривой ИТК нефти по косвенным показателям (плотности d_4^{20} , температуре застывания t_3 , вязкости ν_{20}).

Для установления зависимости между этими показателями и ИТК в условиях ОАО МНПЗ были использованы данные лабораторных анализов о процентах выкипания при различных температурах разгонки нефти.

После обработки данных с помощью аппарата множественной регрессии были получены уравнения регрессии, имеющие высокие коэффициенты множественной корреляции (в линейном варианте).

$$Y_1 = -1351.1709 + 1.6245X_1 - 1.0549X_2 - 0.8861X_3 \quad (11)$$

$$Y_2 = -729.0468 + 0.8650X_1 - 0.0422X_2 - 0.0354X_3 \quad (12)$$

$$Y_3 = 4160.2190 - 4.8101X_1 - 0.2532X_2 - 0.2127X_3 \quad (13)$$

$$Y_4 = 13393.3431 - 15.5696X_1 + 0.7595X_2 - 0.8620X_3 \quad (14)$$

Значения указанных косвенных показателей используются для расчета точек кривой ИТК нефти, при этом восстановление качества нефти требует не более 1 ч, что позволяет существенно улучшить оперативность управления. Расчетные точки кривой ИТК далее используются при идентификации структуры математических моделей процесса.

Таким образом, эквивалентная замена кривой ИТК нефти d_4^{20} , t_3 и v_{20} позволяет осуществлять оперативный контроль изменения качества сырья, а, следовательно, и повышать эффективность управления процессом ППН при высокочастотных возмущениях по качеству нефти.

Для идентификации параметров моделей процесса по данным пассивного эксперимента могут быть применены алгоритмы смещенного оценивания, основной идеей которого является отказ от традиционного требования регрессионного анализа – требования несмещенности.

При решении задачи оптимизации учитываются обратные связи, возникающие при использовании подогрева нефти отводимыми потоками. Необходимость такого подхода обуславливается тем, что колебания температуры сырья на выходе теплообменников сильно влияют на режим работы колонны отбензинивания К-101 и сложной колонны К-102.

Основная задача сводится к максимизации отбора светлых продуктов и формулируется как

$$y = \sum_{i \in I_c} \left(\sum_{j=1}^{p_i} \beta_{ij} u_j + \sum_{j=1}^{q_i} \gamma_{ij} K_j \right) \rightarrow \max \quad (15)$$

при

$$\begin{aligned} \underline{u}_j &\leq u_j \leq \bar{u}_j, u_j \in \bar{P}_{\dot{a}\dot{o}}, \\ \underline{Z}_s &\leq Z_s(\bar{P}_{\dot{a}\dot{o}}, \bar{K}_H) \leq Z_s, S = \bar{1}, \bar{k}_c, \end{aligned} \quad (16)$$

где I_c – множество светлых продуктов (бензин, керосин и дизельное топливо); p_i и q_i – соответственно количество управляющих воздействий и показателей качества нефти в моделях; u_j – управляющие воздействия (температуры 1-го и 2-го перетоков из К-102 в стриппинги, температуры левого и правого потоков на выходе из печи П-101, температуры низа и верха К-102), на которые накладываются позиционные ограничения; K_j – показатели качества нефти; β_{ij} и γ_{ij} – коэффициенты регрессии; Z_s – показатели качества светлых продуктов (температуры начала и конца кипения, вспышки и застывания), которые имеют вид регрессионных моделей; \bar{P}_{am} – вектор режима атмосферной части установки ППН; \bar{K}_H – вектор показателей качества нефти; k_c – количество показателей качества светлых продуктов.

Благодаря использованию линейного описания процесса для решения задачи оптимизации оказалось возможным использовать метод линейного программирования (ЛП). Когда в модели, используемой в задаче оптимизации, имеется показатель качества нефти, его текущее

значение умножается на соответствующий коэффициент и результат суммируется со свободным членом, т. е. корректируется свободный член модели:

$$\gamma_{0i}^* = K_j \gamma_{ij} + \gamma_{0i}, \quad (17)$$

где γ_{0i} – свободный член уравнения регрессии без учета качества нефти. Затем формируется массив ограничений и решается задача оптимизации.

УДК 681.5

Бакаленко В.И., Дейнека Т.А.
(БГТУ)

УМЕНЬШЕНИЕ ПОГРЕШНОСТИ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ

Ранее, в работе [1] рассматривался способ применения микроконтроллера для уменьшения инерционности термометров, что может быть использовано, например, для измерения температуры двух смешивающихся потоков, имеющих разные температуры. В этом случае показания термометра, имеющего постоянную времени, превышающую десятки секунд, могут существенно отличаться от действительной температуры. Одним из ограничений применения рассмотренного метода является существенное увеличение дисперсии погрешности, которая пропорциональна отношению постоянной времени модели (T) к интервалу опроса (Δt). Очевидным путем уменьшения погрешности является увеличение Δt , но в этом случае возрастает инерционность устройства.

Входящий в состав средства измерений температуры микроконтроллер позволяет не только выполнять расчет в соответствии с [1], но и реализовывать эффективные цифровые фильтры для уменьшения дисперсии погрешности.

При выборе типа фильтра обращалось внимание на простоту его реализации микроконтроллером малой мощности с использованием данных за ограниченное количество тактов измерения (3–5).

Хорошие результаты для устранения импульсных помех дает применение медианного фильтра, но он имеет малую эффективность при помехах, характерных для датчиков.

Фильтр скользящего среднего с окном в три значения уменьшает помехи в 3 раза. Увеличение окна приводит к возрастанию задержки, а помехи уменьшаются не так быстро.

Существенно уменьшить помехи можно с помощью рекурсивного фильтра:

$$y_i = y_{i-1} \cdot k + x_i \cdot (1 - k), \quad (1)$$

где k – параметр фильтра, изменяющийся от 0 до 1.

С уменьшением k , снижаются помехи, но при этом растет запаздывание. Поэтому существуют различные модификации фильтра, позволяющие изменять значения k в зависимости от характеристик сигнала.

В данной работе предлагается изменять параметр k следующим образом. Перед началом измерений экспериментально определяется дисперсия помех, значение которой является порогом для корректировки.

Если измеряемая температура (выход датчика) изменяется за интервал измерений на величину, большую 3σ , k принимает значение, равное k_{\max} , в противном случае – уменьшается до k_{\min} . k_{\max} и k_{\min} выбираются в зависимости от характера изменения измеряемого параметра.

При значениях k_{\max} и k_{\min} 0,5 и 0,05 соответственно, $T/\Delta\tau = 20$, изменениях температуры в пределах $\pm 3\sigma$ помехи на выходе фильтра (1) и становятся равными помехам на выходе термометра (см. рисунок).

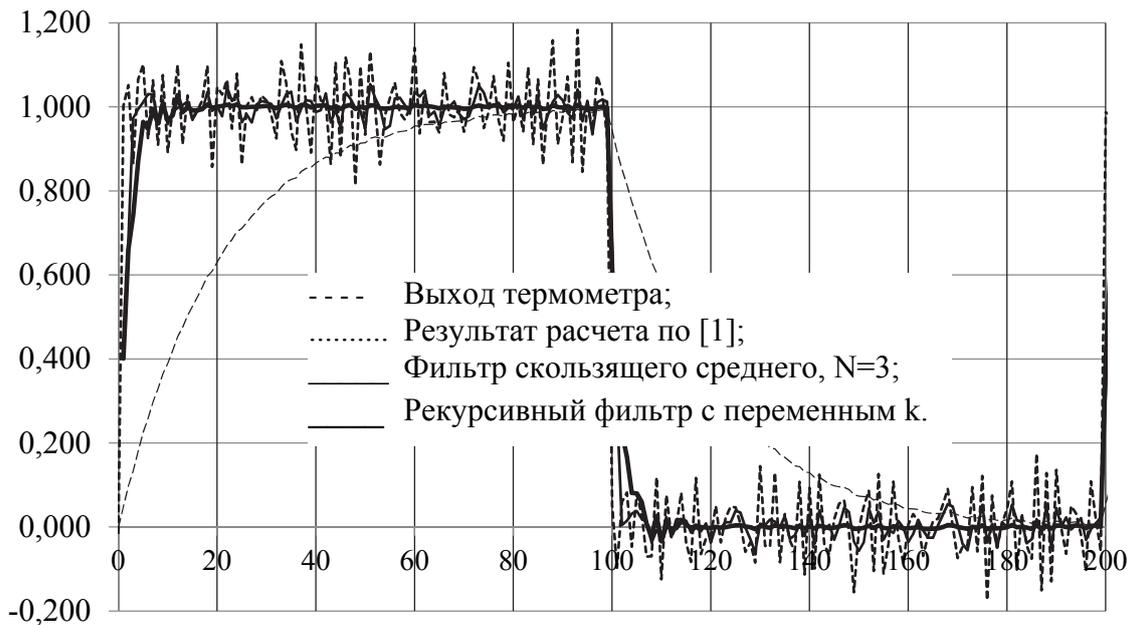


Рисунок – Результаты моделирования работы фильтров скользящего среднего и рекурсивного фильтра с переменным k

Литература

1. Бакаленко В.И., Карпович Д.С. Улучшение динамических характеристик термометров // 84-я научно-техническая конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ. Секция химической технологии и техники. – Минск, 2020. – С. 287–289.

Санько А.Д.
(ОАО «Беларуськалий»)
Францкевич В.С.
(БГТУ)

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКЦИИ ПЕСКОВОЙ НАСАДКИ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГИДРОЦИКЛОНОВ

Гидроциклоны применяют: для классификации материалов по крупности (классификаторы); отделения избытка воды и шламов от зернистого материала (сгустители); обогащения полезных ископаемых по плотности, в том числе в тяжёлых жидкостях или утяжелённых тонкозернистых минеральных суспензиях (сепараторы); очистки жидкости от твёрдых частиц (осветлители). Впервые гидроциклоны использованы в 1939 на углеобогатительной фабрике в Нидерландах, в СССР – в начале 50-х гг. Благодаря несложной конструкции, малым размерам, простоте эксплуатации и высокой эффективности гидроциклоны находят широкое применение в различных областях промышленности, в том числе в качестве классификаторов и сепараторов в горнорудной, как осветлители в химической и нефтехимической промышленности, гидрометаллургии. В последнем качестве гидроциклоны используют также для регенерации и очистки глинистого раствора от выбуренной породы (в процессе бурения нефтяных и газовых скважин), а также в технологических операциях, связанных с эксплуатацией нефтяных скважин и с внутрипромысловым сбором и транспортом нефти.

В процессе гидроциклонирования плотность пульпы увеличивается в направлении стенок и вниз по спирали, а величина и направление действия сил зависят от координаты точки их приложения. Под действием центробежных сил тяжелые и крупные частицы концентрируются у стенок, а мелкие у центральной части гидроциклона и выносятся в сливной патрубок. Крупные частицы сползают под действием сил тяжести по стенкам гидроциклона и разгружаются через песковую насадку (10–50% от подачи).

Необходимость совершенствования процесса гидроциклонирования продиктована наличием устаревших методов расчета и выбора оборудования, не учитывающих современных тенденций по оптимизации технологических процессов, повышению эффективности работы оборудования, снижению себестоимости конечного продукта, снижению потерь полезного концентрата, комплексному освоению минеральных ресурсов.

На ОАО «Беларуськалий» в гидроциклонах для сгущения суспензий используются конические нерегулируемые насадки с гладкой

внутренней поверхностью и гладкой конической поверхностью разгрузочного отверстия (рис. 1).



Рисунок 1 – Песковая насадка

Недостатками таких насадок являются низкая степень сгущения и обезвоживания песков, выделенных из суспензии, большие потери полезного компонента с песками, низкое извлечение полезного компонента в концентрат.

Цель работы – повышение эффективности сгущения. Поставленная цель достигается путем подбора песковой насадки, с определенным диаметром для получения заданного продукта.

Размер насадки для выпуска сгущенного продукта является одним из основных конструктивных параметров, оказывающих наибольшее влияние на работу гидроциклона. С уменьшением диаметра песковой насадки увеличивается содержание твердого в сгущенном продукте. Граничный размер разделения при сгущении до 500–600 г/л остается постоянным; при дальнейшем увеличении степени сгущения размер граничного зерна разделения также увеличивается. Таким образом, с помощью песковой насадки для выпуска сгущенного продукта можно регулировать чистоту слива. Размер насадки по существу является единственным параметром, изменяя который, можно регулировать работу гидроциклона в промышленных условиях. Однако чрезмерное уменьшение диаметра песковой насадки может привести к его забиванию. Слишком большое увеличение диаметра пескового насадка также нежелательно, т. к. в этом случае разделение в гидроциклоне прекращается. Поэтому наибольший размер насадка для выпуска сгущенного продукта должен быть меньше диаметра сливного стакана.

Изменение диаметра песковой насадки при работе гидроциклонов в открытых циклах мало сказывается на производительности. С уменьшением диаметра песковой насадки наблюдаются следующие закономерности:

а) до некоторого предела увеличивается содержание твердого в песках; содержание твердого зависит от его крупности и плотности. Для тяжелых и крупных материалов содержание твердого в песках гидроциклона может достигать 80–85%. Дальнейшее уменьшение диаметра песковой насадки по сравнению с тем, при котором был достигнут предел содержания твердого в песках, не вызывает изменения последнего. При очень малых диаметрах песковых насадок гидроциклон забивается песками;

б) увеличивается крупность слива;

в) увеличивается выход слива и соответственно уменьшается выход песков;

г) повышается до максимума, а затем понижается эффективность классификации.

Если в сливе гидроциклона при нормальной нагрузке содержатся взвешенные частицы крупнее заданного размера и при этом получают сгущенный продукт с большим содержанием твердой фазы, необходимо увеличить размер нижнего насадка и, наоборот, если сгущенный продукт слишком разбавлен, размер нижнего насадка следует уменьшить. К уменьшению нижнего насадка необходимо прибегнуть и в том случае, если нужно повысить крупность частиц в сливе. Неполомки в работе гидроциклона связаны, в основном, с их зашламовкой. Если прекращается выдача сгущенного продукта, а слив продолжает идти, и манометр, установленный на питающем патрубке, показывает прежнее давление на входе, значит нижний насадок зашламовался.

При диаметрах песковых насадок, превышающих диаметр сливного патрубка, нарушается работа гидроциклона и питание (большая его часть или целиком) разгружается через песковую насадку. Диаметр песковой насадки подбирается экспериментально, исходя из заданных показателей работы гидроциклона. Рекомендуемое отношение диаметра песковой насадки к диаметру сливного патрубка колеблется в среднем 0,15–1.

Экспериментальные исследования проводились на четырех песковых насадках с диаметрами 95 мм, 97 мм, 100 мм и 105 мм с постоянной длиной 200 мм. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Анализ результатов показал, что с увеличением диаметра насадки, получали более концентрированную суспензию, из-за чего происходили поломки, так как происходило налипание на стенки и забиваемость, вызывая разрушение трубопровода и самого гидроциклона.

Уменьшение диаметра приводило к образованию большого количества низко концентрированного слива, что не соответствовало заданным параметрам, так как по технологическому регламенту производства требовалось отношение продукта $0,7 \div 0,9$.

Таблица 1 – Результаты экспериментальных исследований

Номер опыта	Диаметр насадки мм	Длина насадки l, мм	Производительность Q м ³ /ч	Слив %	Пески %	Пульпа
Насадка №1	95	200	990	66,3	33,7	$0,63 \div 0,81$
Насадка №2	100	200	990	70,1	29,9	$0,7 \div 0,9$
Насадка №3	105	200	990	79,0	21,0	$0,78 \div 0,99$
Насадка №4	97	200	990	68,3	31,7	$0,68 \div 0,87$

Наилучшие показатели обеспечила насадка №2, использование которой приведет к повышению эффективности разделения и увеличению плотности песков.

Литература

1. Поваров, А.И. Гидроциклоны на обогатительных фабриках / А.И. Поваров. – М.: Недра, 1978. 232 с.
2. Башаров, М.М. Устройство и расчет гидроциклонов / М.М. Башаров, О.А. Сергеева. – Казань: Вестфалика, 2012. 92 с.
3. Топоров О.А. Новое поколение гидроциклонов: высокая эффективность при малых затратах // Горный журнал. – 2005. – №2. С. 65–66.

УДК 66.023.02

Финогенов Т.А.

(БГТУ)

Крищанович С.Д.

(БГУИР)

ПРЕДСКАЗАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ЦИКЛОНА С ПОМОЩЬЮ НЕЙРОСЕТИ

Циклоны – это воздухоочистители, используемые в химической промышленности для очистки газов от взвешенных частиц (пыли). Универсальность, низкая стоимость и эффективность делают их наиболее распространенными промышленными пылеуловителями.

Однако в настоящее время существует проблема расчёта основных показателей их эффективности, таких как диаметр частиц, улавливаемых в циклоне с эффективностью 50% d_{50} и коэффициент гидравлического сопротивления ξ . Аналитические и эмпирические зависимости часто не дают точного результата, а погрешность расчетов может составлять несколько десятков процентов. Также, не существует универсальной формулы для расчёта этих показателей, то есть для каждого интервала переменных применяется своя отдельная формула, что делает процесс моделирования новый циклонов крайне неэффективным и неточным.

Для решения данной проблемы нами была разработана нейросеть, которая на основании представленных геометрических параметров циклона (реального либо проектируемого), предсказывает значения его показателей эффективности (d_{50} и ξ). Преимуществами данного метода являются простота использования, относительно высокая точность и возможность предсказания d_{50} и ξ в любом интервале его геометрических параметров.

Данная нейронная сеть обучалась по модели Feed Forward (FF). Это искусственная многослойная нейронная сеть, в которой сигнал распространяется строго от входного слоя к выходному, проходя при этом через несколько скрытых слоев нейронов. В обратном направлении сигнал не распространяется.

Выбор данной модели нейросети обусловлен наибольшей эффективностью её обучения при небольшом массиве исходных данных. Также нейросети данного типа наиболее эффективно себя показывают при поиске неявных математических зависимостей.

Число слоев, при котором погрешность предсказания нейросети была минимальной составило 11/30/60/30/2. Упрощенная модель разработанной нейросети представлена на рисунке 1.

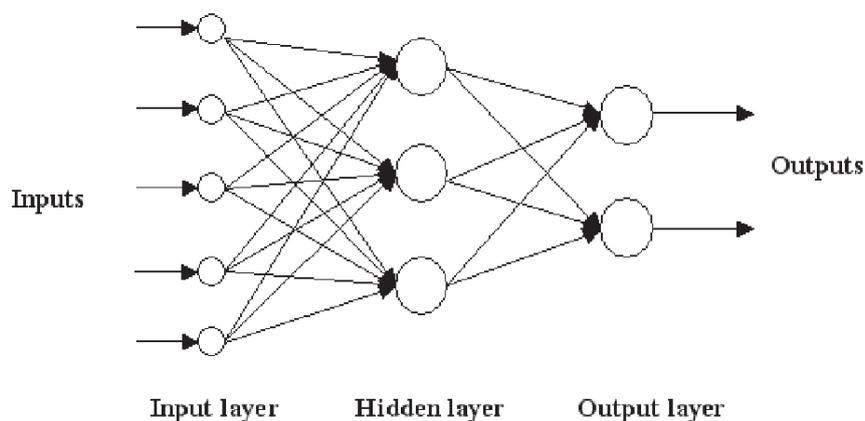


Рисунок 1 – Модель нейросети

Для обучения нейронной сети был взят массив данных, представленный в таблице 1.

Таблица 1 – Данные, используемые для обучения и проверки работы нейросети [1], [2]

	ЦН-24	ЦН-15у	ЦН-15	ЦН-11	СДК-ЦН-33	СК-ЦН-34	СЦН-40	ВЦНИИОТ	УЦ-38	РИСИ
α	24	15	15	11	0			0	0	0
D_E/D	0,59				0,334	0,34	0,4	0,5	0,38	0,5
a/D	1,11	0,66	0,66	0,48	0,535	0,515	0,38	1	0,25	0,5
b/D	0,2				0,264	0,214	0,16	0,25	0,25	0,25
b_F/D	0,26							0,25	0,56	0,25
D_O/D	0,3-0,4				0,334	0,229	0,2	0,1	0,18–0,21	1
L/D	0,6						0,5	0,6	1,3	0,93
H_{CYL}/D	2,11	1,51	2,26	2,08	0,535	0,515	1,6	2	0,8	1–1,33
H_{CON}/D	1,75	1,5	2,0	2,0	3,0	2,11	1,6	3	2,3	1–1,33
H_E/D	2,11	1,5	1,74	1,56	0,735	0,715	0,48	2,1	0,5	1
H/D	4,26	3,31	4,56	4,38	3,735	2,825	3,3	5,2	2,97	3,7–4,83
$ab/0,785D^2$	0,283	0,168	0,168	0,122	0,18	0,14	0,077	0,318	0,241	0,1528
$d_{50}, \text{ мкм}$	8,5	6	4,5	3,65	2,31	1,95	1,26	3,74	2,22	2,6
ξ	75	165	155	245	520	1050	1100	85	1640	237

Примечание:

α – угол наклона в-ходного патрубка циклона; D_E – внутренний диаметр выхлопной трубы; D_O – внутренний диаметр пылевыпускного отверстия; a – высота входного патрубка; b_F – ширина передней части входного патрубка (на входе в него газа); b – ширина задней части входного патрубка (на выходе из него в корпус); l – длина входного патрубка; H_{CYL} – высота цилиндрической части; H_{CON} – высота конической части; H_E – высота выхлопной трубы; H – общая высота циклона. Значения d_{50} в таблице соответствуют следующим условиям: $w = 3,5 \text{ м/с}$; $D = 0,6 \text{ м}$; плотность частиц 1930 кг/м^3 ; динамическая вязкость газа $22,2 \cdot 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Для обучения нейросети были взяты средние значения данных, представленных в виде промежутка.

Значения предсказанных величин, а также погрешность предсказания, представлены в Таблице 2.

Таблица 2 – Данные, полученные с помощью нейросети

Циклон		Значения d_{50} , мкм	Погрешность определения d_{50} , %	Значения ξ	Погрешность определения ξ , %
Циклоны обучения	ЦН-24	8.36	1.76	76.9	2.66
	ЦН-15у	5.90	1.67	164	0.042
	ЦН-11	3.53	3.2	244	0.204
	СДК-ЦН-33	2.33	0.86	521	0.258
	СК-ЦН-34	1.96	0.51	1063	1,13
	СЦН-40	0.869	3.44	1106	0.560
Циклоны проверки	ЦН-15	4.71	4.82	176	13.99
	УЦ-38	2.33	5.29	2086	27.2
	РИСИ	2.63	1.32	290	22.3

В ходе проведения исследования было установлено, что точность предсказания значений для d_{50} составила более, чем 95% для всех циклонов, тогда как точность предсказания ξ начинается примерно от 70%. Такая погрешность обусловлена малым количеством данных для обучения нейросети и большим варьированием значений ξ для разных циклонов (от 75 до 1640).

Подводя итоги, можно отметить, что точность предсказания нейросети уже на такой малой выборке позволяет её использование для эффективного моделирования циклонов на основании предсказанных значений d_{50} . При этом увеличение массива данных для обучения нейросети будет повышать точность ее прогнозирования. Ещё одним плюсом является её универсальность. Разработанный код позволяет обучить нейросеть таким образом, чтобы предсказывать показатели эффективности и других аппаратов при наличии их геометрических параметров.

Литература

1. Лазарев, В.А. Циклоны и вихревые пылеуловители: Справочник. – 2е изд., перераб. и доп. – Нижний Новгород, 2006. – 320 с.
2. Ruzhov V. Improvement of the calculation method of cyclone dust collectors/ V. Ruzhov//Technology audit and production reserves – № 4/3(48), 2019. – P. 20–25.

**ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ДЛЯ РАСЧЁТА
ДИАМЕТРА ЧАСТИЦ ПЫЛИ, УЛАВЛИВАЕМЫХ В ЦИКЛОНАХ НА 50%**

Основным параметром, определяющим эффективность циклонов и используемым для ее расчета является параметр d_{50} – диаметр частиц пыли, улавливаемых на 50% [1]. Находят его обычно опытным путем. Однако при проектировании новых циклонов, тем более повышенной эффективности, необходимо учитывать влияние различных конструктивных параметров на d_{50} .

Разными исследователями предложен ряд зависимостей, связывающих d_{50} и размеры циклона [2–5]. В табл. 1 представлены результаты расчета d_{50} по найденным методикам для циклонов НИИОГаз (ЦН-24, ЦН-15у, ЦН-15, ЦН-11, СЦН-40, СДК-ЦН-33, СК-ЦН-34), в том числе наиболее распространенным в отечественной промышленности, а также отклонение их (в процентах) от опытных значений d_{50} [1] для данных циклонов.

Таблица 1 – Опытные и расчетные значения d_{50} , а также их отклонение друг от друга

N	Опыт	Барт		Лаплл		Иозия и Лейт		Риетема		ММ	
		d_{50} , мкм	d50, мкм	%	d50, мкм	%	d50, мкм	%	d50, мкм	%	d50, мкм
1	8,50	10,21	20,1	7,71	9,2	7,08	16,8	3,27	61,5	9,97	17,3
2	6,00	6,75	12,5	5,27	12,2	5,82	3,1	2,50	58,4	6,29	4,8
3	4,50	5,42	20,4	4,39	2,5	4,99	11,0	2,17	51,9	5,03	11,7
4	3,65	4,07	11,6	3,28	10,2	4,35	19,2	1,76	51,8	3,62	0,8
5	2,31	2,83	22,5	5,94	157,3	2,57	11,2	1,30	43,8	2,75	19,0
6	1,95	2,77	41,8	5,27	170,3	2,77	42,2	1,06	45,6	2,66	36,2
7	1	1,76	76,3	2,35	134,9	1,64	64,2	0,92	7,6	1,60	60,2
Σ			29,3		70,9		24,0		45,8		21,4

Примечание. Столбец N: 1 – ЦН-24, 2 – ЦН-15у, 3 – ЦН-15, 4 – ЦН-11, 5 – СДК-ЦН-33, 6 – СК-ЦН-34, 7 – СЦН-40; Σ – среднее по всем циклонам отклонение

Согласно модели, предложенной Бартом [2, 3, 5], величина d_{50} определяется на основании равенства действующих на частицу пыли

центробежной силы, направленной к периферии, и силы воздействия со стороны газа, стремящейся увлечь частицу в очищенный приосевой поток. Данный баланс сил составляется для воображаемой цилиндрической контрольной поверхности, образуемой продолжением стенки выхлопной трубы вниз до стенки конуса циклона.

Полученное в результате выражение имеет вид:

$$d_{50} = \sqrt{\frac{9\mu V_{rCS} D_0}{V_{\theta CS}^2 \rho_p}}, \quad (1)$$

где μ – вязкость газа, Па·с; V_{rCS} – радиальная скорость газа через контрольную поверхность, м/с; D_0 – диаметр выхлопной трубы циклона, м; ρ_p – плотность частиц, кг/м³; $V_{\theta CS}$ – тангенциальная скорость газа на контрольной поверхности, м/с.

$$V_{\theta CS} = \frac{\pi R_{in} R_x V_x}{aba + \pi f R_{in} H_{CS}}$$

где R_{in} – радиус положения центра входного патрубка, м; R_x – радиус выхлопной трубы, м; V_x – средняя осевая скорость, м/с; H_{CS} – длина контрольной поверхности, м; a – отношение момента количества движения газа в центре входе и газа, движущегося вдоль стенки; a – высота входного патрубка, м; b – ширина входного патрубка, м; f – общий коэффициент трения.

Величина V_{rCS} определяется делением объёмного расхода газа через циклон на площадь контрольной поверхности.

Модель Иозии и Лейта [2], как и модель Барта основана на теории т.н. равновесной орбиты, где достигается баланс действующих на частицу пыли сил:

$$d_{50} = \sqrt{\frac{9\mu Q}{\pi V_{\theta max}^2 Z_0 \rho_p}} \quad (2)$$

где $V_{\theta max}$ – максимальная тангенциальная скорость газа в циклоне, м/с; Z_0 – высота контрольной поверхности, м; Q – расход воздуха через циклон, м³/с.

В этой модели тангенциальная скорость $V_{\theta max}$ на контрольной поверхности соответствует максимальной и рассчитывается по эмпирическому уравнению:

$$V_{\theta max} = 6.1 V_{in} \{ (A/D^2)^{-0.61} (D_0/D)^{-0.74} (H/D)^{-0.33} \}$$

где A – площадь поперечного сечения входа потока в циклон, м²; V_{in} – скорость газа на входе, м/с; D – диаметр корпуса циклона, м; H – общая высота циклона, м.

Метод Мушелькнауца (ММ) [4, 5] также основан на модели равновесной орбиты:

$$d_{50} = \sqrt{\frac{9\mu(0.9Q)}{\pi V_{\theta CS}^2(\rho_p - \rho)(H-S)}} \quad (3)$$

где H – общая высота циклона, м; ρ – плотность газа, кг/м³; S – высота внутренней части выхлопной трубы, м.

Величина $V_{\theta CS}$ в данном случае рассчитывается так:

$$V_{\theta CS} = \frac{\left(\frac{R}{R_x}\right)}{1 + \frac{f A_R \sqrt{\frac{R}{R_x}}}{2Q}}$$

где R – радиус циклона, м; A_R – общая внутренняя площадь стенок циклона, создающая сопротивление трения; f – общий коэффициент трения (рассчитывается в этой модели по зависимостям, также отличным от предложенных Бартом).

Согласно Лапплу [3] пыль, попадающая в циклон, равномерно распределяется по входному отверстию, а частицы, которые успеют переместиться к стенке на расстояние, равное половине ширины входного отверстия, улавливаются с эффективностью 50%. Время пребывания частиц определяется числом оборотов N , которые газовый поток совершает в циклоне. Исходя из этого, Лаплл получил следующее выражение для расчета d_{50} :

$$d_{50} = \sqrt{\frac{9\mu b}{2\pi N V_{in}(\rho_p - \rho)}} \quad (4)$$

где b – ширина входного патрубка, м.

Хотя Лаплл рекомендовал экспериментальное определение N , для различных конструкций циклонов часто используется следующее выражение:

$$N = \frac{1}{a} \left[L_c + \frac{Z_c}{2} \right]$$

где a – высота входного патрубка циклона, м; L_c – высота цилиндрической части корпуса циклона, м; Z_c – высота конической части корпуса циклона, м.

Ритема [4] предположил, что профиль тангенциальной скорости газа не изменяется с осевым положением при неизменном радиусе, а d_{50}

также представляет собой размер частицы, которая улавливается из исходного положения в середине отверстия для входа газа.

Однако модель Ритемы связывает величину d_{50} с гидравлическим сопротивлением циклона ΔP :

$$d_{50} = \sqrt{\frac{9\mu\rho Q}{\pi Z_0(\rho_p - \rho)\Delta P}} \quad (5)$$

Следовательно, для использования модели необходимо спрогнозировать и гидравлические потери в циклоне. Расчет d_{50} по ней (таблица 1) был выполнен с использованием опытного значения коэффициента гидравлического сопротивления [1].

В целом лучшую сходимость с опытными данными (около 19% – таблица 1) показал метод Мушелькнауца. При этом наибольшая погрешность, как и при использовании других моделей, наблюдается для высокоэффективных циклонов СЦН-40, СДК-ЦН-33 и СК-ЦН-34, отличительной особенностью которых является относительно малый диаметр выхлопной трубы (0,4; 0,33 и 0,34 диаметра циклона соответственно). У циклонов серии ЦН относительный диаметр выхлопной трубы составляет 0,59. Отличием циклонов СЦН-40, СДК-ЦН-33 и СК-ЦН-34 является также спиральный входной патрубок. Метод Мушелькнауца может быть использован для анализа влияния различных факторов на эффективность при проектировании новых, более эффективных циклонов, но, как и другие модели, не гарантирует высокой точности аналитического определения величины d_{50} .

Литература

1. Лазарев, В.А. Циклоны и вихревые пылеуловители: Справочник. – 2е изд., перераб. и доп. – Нижний Новгород, 2006. – 320 с.
2. Elsayed, K. Analysis and Optimization of Cyclone Separators Geometry Using RANS and LES Methodologies / K. Elsayed, // 2011 Department of Mechanical Engineering, Vrije Universiteit Brussel Pleinlaan 2, B-1050 Brussels, Belgium
3. John Dirgo & David Leith (1985) Cyclone Collection Efficiency: Comparison of Experimental Results with Theoretical Predictions, *Aerosol Science and Technology*, 4:4, 401–415.
4. Hoffmann A. C. and Stein L. E. Gas cyclones and swirl tubes: Principle, Design and Operation. Springer, 2nd edition, 2008.
5. Funk, P. A., and Baker, K. D., "Dust Cyclone Technology – A Literature Review," *The Journal of Cotton Science*, Vol. 17, pp. 40–51, (2013).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ЦИКЛОННОГО ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЯ ПО ЕГО ГЕОМЕТРИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ

Энергетические затраты на очистку газа в циклонных пылеуловителях определяются их гидравлическим сопротивлением, которое в свою очередь зависит от коэффициента сопротивления ξ [1]. Этот коэффициент зависит от конструкции циклона и стандартно определяется опытным путем, причем его величина существенно различается для разных типов циклонов, варьируясь, например, для отечественных циклонов от десятков до нескольких тысяч [1]. Для оптимизации конструкции циклона и поиска путей снижения энергозатрат в нем на очистку газа требуется знание взаимосвязи размеров циклона и ξ . Был выполнен поиск в научной литературе и анализ таких зависимостей. Ниже приведены найденные соотношения [2–5] и оценка их точности (таблица 1) при сравнении с опытными значениями коэффициента сопротивления для ряда широко применяемых в промышленности циклонов.

Таблица 1 – Расчетные значения коэффициента гидравлического сопротивления ξ для разных типов циклонов, а также их отклонения от опытных значений (ξ_0) и среднее общее отклонение

N	ξ_0	ξ_1		ξ_2		ξ_3		ξ_4		ξ_5		ξ_6		ξ_7		ξ_8	
		ξ	%	ξ	%	ξ	%	ξ	%								
1	5,99	5,69	5	5,62	6	3,39	43	6,19	3	13,3	121	10,1	69	11,2	87	6,04	1
2	4,66	3,39	27	4,38	6	1,14	76	3,43	26	7,9	69	5,08	9	7,2	55	3,59	23
3	4,38	3,39	23	3,94	10	1,07	76	3,24	26	7,9	80	5,08	16	5,94	36	3,59	18
4	3,66	2,46	33	3,36	8	0,52	86	2,31	37	5,7	57	3,78	3	4,34	19	2,61	29
5	16,8	14,3	15	15,2	10	17,7	5	10,4	38	20,3	21	20,4	22	26,2	56	12	29
6	20,7	10,6	49	13,8	33	9,95	52	8,47	59	15,3	26	12,6	39	24,5	19	9	57
7	6,59	1,64	75	6,21	6	0,95	86	2,29	65	6,08	8	3,96	40	5,81	12	3,58	46
Σ			32		11		60		36		55		28		40		29

Примечание. В столбце N циклоны: 1 – ЦН-24; 2 – ЦН-15у; 3 – ЦН-15; 4 – ЦН-11; 5 – СДК-ЦН-33; 6 – СК-ЦН-34; 7 – СЦН-40. Σ – среднее отклонение расчетных и опытных значений.

Соотношения для расчета ξ_1 – Александра, ξ_2 – Стейрманда, Иозии и Лейта, ξ_3 – Барта, ξ_4 – Мушелькнауца и Камрока, ξ_5 – Шеперда и Лапла, ξ_6 – Казала, Мартинеса-Бенета и Валенсии, ξ_7 – Кукера, ξ_8 – Дирго; ξ_0 – опытные значения [1].

Предложенные различными исследователями зависимости можно разделить на две группы: теоретические зависимости, полученные на основе анализа движения газового потока в циклоне и связанных с этим гидравлических потерь, и чисто эмпирические, полученные путем обработки экспериментальных данных по гидравлическому сопротивлению различных циклонов. К первой группе можно отнести модели Александра, Стейрманда, Барта, Мушелькнауца и Камрока. Ко второй группе: уравнения Шеперда и Лапла, Казала, Мартинеса-Бенета и Валенсии, Кукера, Дирго.

Модель Александра [2,4] предполагает следующую зависимость ξ от размеров циклона:

$$\xi=4,62 \cdot \left(\frac{b_f \cdot a}{D \cdot D_E}\right) \cdot \left[\left(\left(\frac{D}{D_E}\right)^{2\pi} - 1\right) \cdot \left(\frac{1-n}{n}\right) + f_g \cdot \left(\frac{D}{D_E}\right)^{2 \cdot n}\right], \quad (1)$$

где a – высота входного патрубка, м; b_f – ширина входного патрубка (в расчетах принята ширина на входе в него газа), м; D – диаметр циклона, м; D_E – внутренний диаметр выхлопной трубы, м;

$$n=1-(0,067 \cdot D^{0,14}) \cdot \left(\frac{T}{283}\right)^{0,8}, \quad (2)$$

где T – температура, К.

$$f_g=0,8 \left[\frac{1}{n \cdot (1-n)} \cdot \left(\frac{4-2^{2 \cdot n}}{3}\right) - \left(\frac{1-n}{n}\right) \right] + 0,2 \cdot \left[(2^{2 \cdot n} - 1) \cdot \left(\frac{1-n}{n}\right) + 1,5 \cdot (2^{2 \cdot n}) \right] \quad (3)$$

Согласно модели Стейрманда, доработанной в компактной форме Иозией и Лейтом [2]:

$$\xi=1+2 \cdot q^2 \cdot \left(\frac{2 \cdot (D-b_f)}{D_E} - 1\right) + 2 \cdot \left(\frac{4 \cdot a b_f}{\pi \cdot D_E^2}\right)^2 \quad (4)$$

Величина q :

$$q = \frac{-\left(\frac{D_E}{2 \cdot (D-b_f)}\right)^{0,5} + \left(\frac{D_E}{2 \cdot (D-b_f)} + \frac{4 \cdot A_R \cdot G}{S}\right)^{0,5}}{\frac{2 \cdot A_R \cdot G}{S}}, \quad (5)$$

где A_R – общая внутренняя площадь стенок циклона, включая стенки крышки, цилиндрической, конической частей и выхлопной трубы [3]; $G = \lambda/2$ (λ – коэффициент трения, принимаемый обычно равным 0,005) [2,3].

$$A_R = \frac{\pi \cdot (D^2 - D_E^2)}{4} + \pi \cdot D \cdot H_{CYL} + \pi \cdot D_E \cdot a + \frac{\pi \cdot (D + D_O)}{2} \cdot \left((H - H_{CYL})^2 + \left(\frac{D - D_O}{2} \right)^2 \right)^{0,5} \quad (6)$$

где H – общая высота циклона, м; H_{CYL} – высота цилиндрической части, м; D_O – внутренний диаметр пылевывпускного отверстия, м;

Согласно Барту [2,3,4] потери давления в циклоне имеют место, в первую очередь, в результате трения со стенками циклона и необратимых потерь внутри приосевого вихревого потока, причем последние обычно доминируют:

$$\xi = \left(\frac{b_f \cdot a}{\pi \cdot D_E^2 / 4} \right)^2 \cdot (\xi_b + \xi_e), \quad (7)$$

где ξ_b – потери в корпусе циклона; ξ_e – потери в выхлопной трубе.

$$\xi_b = \frac{D_E}{D} \cdot \left(\frac{1}{\left((v_{ze}/v_{te}) - ((H - H_E)/0,5 \cdot D_E) \cdot \lambda \right)^2} - \left(\frac{v_{te}}{v_{ze}} \right)^2 \right), \quad (8)$$

где H_E – высота выхлопной трубы, м; v_{ze} – осевая скорость газа в выхлопной трубе, м/с; v_{te} – тангенциальная скорость газа на радиусе, равном радиусу выхлопной трубы, м/с; λ – коэффициент трения.

$$\xi_e = K \cdot \left(\frac{v_{te}}{v_{ze}} \right)^{3/4} + \left(\frac{v_{te}}{v_{ze}} \right)^2, \quad (9)$$

где K – эмпирическая константа, принимает значения 3,41 ÷ 4,4.

Схожий подход использовали Мушелькнауц с Камроком [2–4]:

$$\xi = \frac{b_f \cdot a}{\pi \cdot D_E^2 / 4} \cdot (\xi_b + \xi_e) \quad (10)$$

Потери в корпусе циклона [3,4]:

$$\xi_b = \lambda \cdot \frac{S}{0,9 \cdot Q} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot (v_{tw} \cdot v_{te})^{1,5}, \quad (11)$$

где Q – расход газа, м³/с; ρ – плотность газа, кг/м³; v_{tw} – скорость вблизи стенки, м/с.

Потери в выхлопной трубе:

$$\xi_e = 2 + 3 \cdot \left(\frac{v_{te}}{v_{ze}} \right)^{3/4} + \left(\frac{v_{te}}{v_{ze}} \right)^2 \quad (12)$$

Чисто эмпирические модели, основанные на обработке экспериментальных данных:

– Шеперда и Лапла [2–4]:

$$\xi = 16 \frac{b_f \cdot a}{D_E^2} \quad (13)$$

– Казала, Мартинеса-Бенета, Валенсии [2–4]:

$$\xi = 11,3 \cdot \left(\frac{b_f \cdot a}{D_E^2} \right)^2 + 2,3 \quad (14)$$

– Кукера [5]:

$$\xi = 9,47 \cdot \left(\frac{S}{D_E^2} \right) \quad (15)$$

– Дирго [3,5]:

$$\xi = 20 \cdot \left(\frac{S}{D_E^2} \right) \cdot \left(\frac{H_E/D}{(H/D) \cdot (H_{CYL}/D) \cdot (D_O/D)} \right)^{1/3} \quad (16)$$

Общим для выражений (13)–(15) является то, что они содержат только соотношение площадей входного патрубка и выхлопной трубы. Это, очевидно, свидетельствует о превалирующем влиянии именно их размеров на сопротивление циклона. В отличие от моделей первой группы эти соотношения, однако, не включают коэффициент трения, а значит могут дать большую погрешность для циклонов с повышенной шероховатостью стенки, например из-за огнеупорной футеровки.

Значительно лучшую по сравнению с другими моделями точность со средним отклонением от опытных значений около 11% показал метод Стейрманда, Иозии и Лейта. Совместно с имеющимися в научной литературе уравнениями, связывающими эффективность очистки (или диаметр частиц пыли, улавливаемых на 50%) с геометрическими параметрами циклона, дынные зависимости могут использоваться при проектировании новых, более энергоэффективных конструкций циклонов.

Литература

1. Лазарев, В.А. Циклоны и вихревые пылеуловители: Справочник. – 2е изд., перераб. и доп. – Нижний Новгород, 2006. – 320 с.
2. A. C. Hoffmann and L. E. Stein. Gas cyclones and swirl tubes: Principle, Design and Operation. Springer, 2nd edition, 2008.
3. Analysis and Optimization of Cyclone Separators Geometry Using RANS and LES Methodologies, Khairy Elsayed 2011.

4. CFB cyclones at high temperature: Operational results and design assessment Raf Dewil, Jan Baeyens, Bart Caerts, 2008.

5. Effect of cyclone inlet velocity and vortex finder height on coarse wheat bran dust separation Abdel-Hadi, M. A. Misr J. Ag. Eng., July 2014–24.

УДК 621.357.7

**Кузнецов Я.Г., Карзан С.Н.,
Зиневич Д.В., Жилинский В.В.**
(БГТУ)
Кузей А.М.
(ФТИ НАН Беларуси)

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ

В настоящее время электрохимическое цинковое с пассивацией покрытие является наиболее используемым для защиты стали от коррозии. Цинк имеет более электроотрицательный потенциал в коррозионной среде, чем железо, поэтому при небольшом повреждении цинкового покрытия сталь не будет подвергаться коррозионному разрушению из-за протекторного эффекта. Однако сами цинковые покрытия подвержены быстрому разрушению в коррозионной среде и требуют пассивации в хроматных электролитах, что создает экологические проблемы при массовом производстве. Более того, на нанесение цинковых покрытий ежегодно расходуется до 50% всего добываемого цинка. Цинковые покрытия также значительно уступают в защитном действии кадмиевым покрытиям в условиях тропического климата.

Одна из основных задач современного гальванического производства – разработка технологий получения антикоррозионных покрытий на основе сплавов цинка с защитными свойствами кадмия. Для улучшения эксплуатационных свойств цинковые покрытия легируют никелем, железом, кобальтом, хромом, молибденом и оловом. Электролитические покрытия из цинковых сплавов обладают повышенной коррозионной стойкостью, чем чистые цинковые покрытия [1].

Цинк-никелевое покрытие применяется как альтернатива кадмиевым покрытиям. Сплав цинк-никель более термо- и коррозионностоек, чем гальванический цинк. Он обладает высокой твердостью и приятным матовым или полублестящим внешним видом. В зависимости от процентного содержания никеля в сплаве меняются и свойства

покрытия. При содержании никеля менее 10% покрытие слабоустойчиво в солевых средах, в то время как при содержании его более 25% – абсолютно устойчиво и может полностью заменить кадмий [1–2]. Однако в этом случае оно перестает быть анодным к стали и продолжает защищать только механически.

В работе покрытия сплавом цинк-никель наносили из электролитов, представленных в таблице 1. Толщина покрытия составляла 10 мкм. Плотность тока изменялась от 1 до 4 А/дм².

Таблица 1 – Составы электролитов для нанесения сплава цинк-никель

Компонент	Номер электролита / Концентрация, г/л			
	1	2	3	4
ZnCl ₂	70			
NiCl ₂	70			
NH ₄ Cl	130			
Добавка А 4	–	50	–	50
Добавка В	–	–	5	5

Рентгенофазовые исследования покрытий из сплава цинк-никель показали, что в электролите при малых плотностях тока осадки в основном состоят из интерметаллида Ni₅Zn₂₁ (γ-фаза). С увеличением плотности тока появляются кристаллические фазы никеля и твердый раствор никеля в интерметаллическом соединении. Такой фазовый состав покрытия из сплава приводит к увеличению его микротвердости в 1,2 раза по сравнению с цинковыми покрытиями (рис. 1).

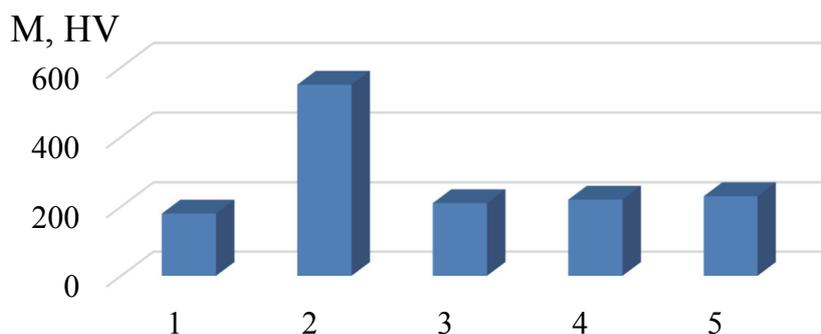


Рисунок 1 – Микротвердость гальванических покрытий:
 1 – цинк [1], 2 – никель [1], 3 – цинк-никель из электролита 1,
 4 – цинк-никель из электролита 2, 5 – цинк-никель из электролита 3,
 6 – цинк-никель из электролита

Коррозионные испытания цинк-никелевых покрытий, полученных из разработанных электролитов 1–3, проводили в камере солевого тумана (3 мас.% NaCl) с автоматическим регулированием температуры

(38°C) по ГОСТ 9.308–85. Для сравнения использовали покрытия с кадмием, цинком и цинк-никелевое покрытие, нанесенное из электролита, используемого в промышленности [1]. Коррозионную стойкость оценивали по продолжительности испытаний до появления коррозии покрытия, а защитную способность – до появления следов коррозии стали.

Результаты испытаний приведены на рис. 2.

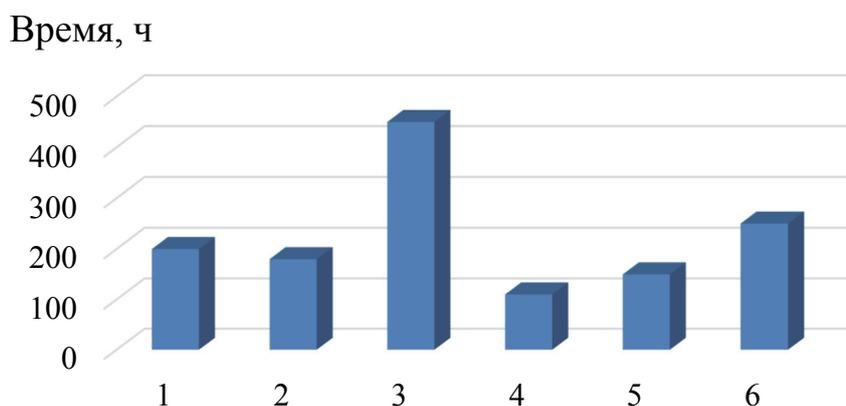


Рисунок 2 – Результаты коррозионных испытаний покрытий по ГОСТ 9.308-85 в камере соляного тумана (до появления следов «красной коррозии»:

- 1 – цинк-никель с пассивацией [1], 2 – цинк-цинк-никель с пассивацией [1], 3 – кадмий с пассивацией [1], 4 – цинк-никель из электролита 1, 5 – цинк-никель из электролита 4, 6 – цинк-никель из электролита 4 с пассивацией**

Покрытия сплавом цинк-никель обладают декоративным внешним видом. Морфология покрытий ровная, имеет небольшую волнистость без острых граней.

Таким образом, цинк-никелевые покрытия, полученные из разработанного электролита 4, обладают повышенной микротвердостью, а по коррозионной стойкости они сопоставимы с кадмиевыми покрытиями. Фазовый состав полученных покрытий цинк-никель представляет собой твердый раствор интерметаллида Ni_5Zn_{21} (γ -фаза) в цинке.

Литература

1. Проскуркин, Е.В. Цинкование / Е.В. Проскуркин, В.А. Попович, А.Т. Мороз. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.
2. Рябчикова А.В. Перспективные использования цинк-никелевых сплавов, осажденных в полиэтиленполиаминовом электролите / Рябчикова А.В. // Технология и организация производства.– 1974. – № 1. – С. 50–51.

**ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МАССООБМЕННЫХ ТАРЕЛОК
СО СТАЦИОНАРНЫМИ КЛАПАНАМИ**

Клапанные тарелки массообменных аппаратов в традиционном исполнении имеют подвижные клапаны [1]. В настоящее время активно производятся и используются тарелки со стационарными клапанами [2–4]. Они по сравнению с тарелками с подвижными клапанами проще, дешевле, малочувствительны к загрязнениям. Информация о гидравлическом сопротивлении тарелок со стационарными клапанами в открытых источниках представлена в основном на качественном уровне. Поэтому при разработке аппаратов с данными контактными устройствами необходимо выполнять исследования их гидродинамических характеристик.

На первом этапе эксперимента нами исследовано гидравлическое сопротивление сухих тарелок ΔP , Па, в зависимости от скорости газа в расчете на полное их сечение w , м/с. Тарелки имели различное относительное свободное сечение $f_{св}$, м²/м². Они были оснащены стационарными прямоугольными клапанами размером 20 на 10 мм с высотой отверстий для выхода газа 5 мм.

По опытным данным для сухих тарелок были рассчитаны значения их коэффициента сопротивления ξ :

$$\xi = \frac{2\Delta P f_{св}^2}{\rho w^2}, \quad (1)$$

где ρ – плотность газа (воздуха), кг/м³.

Графики зависимостей $\xi = f(Re_y)$ представлены на рисунке 1 (Re_y – число Рейнольдса для потока газа в отверстиях клапанов). Значения Re_y рассчитывались по формуле:

$$Re_y = \frac{w d_o \rho}{\mu f_{св}}, \quad (2)$$

где d_o – эквивалентный диаметр отверстий для выхода газа, м; μ – динамическая вязкость газа, Па·с.

Из графиков на рисунке 1 видно, что ξ тарелок со стационарными клапанами в значительной мере зависит как от $f_{св}$, так и от Re_y .

У ситчатых тарелок увеличение $f_{св}$ приводит к снижению ξ [5]. У исследованных тарелок увеличение $f_{св}$ влечет увеличение ξ . Это объясняется

возрастающими потерями энергии встречных струй газа при более плотном размещении клапанов на тарелке. Выявлено, что при увеличении Re_y от 5000 до 7000 наблюдается снижение ξ , а затем в диапазоне Re_y от 7000 до 13000 ξ увеличивается примерно на 10 %. Указанное, по-видимому, обусловлено изменением режимов течения и взаимодействия струй газа. Для расчетов гидравлического сопротивления тарелок со стационарными клапанами рекомендуем принимать ξ : при $f_{св} = 0,05 \text{ м}^2/\text{м}^2$ – 1,8; при $f_{св} = 0,10 \text{ м}^2/\text{м}^2$ – 2,0; при $f_{св} = 0,20 \text{ м}^2/\text{м}^2$ – 2,4.

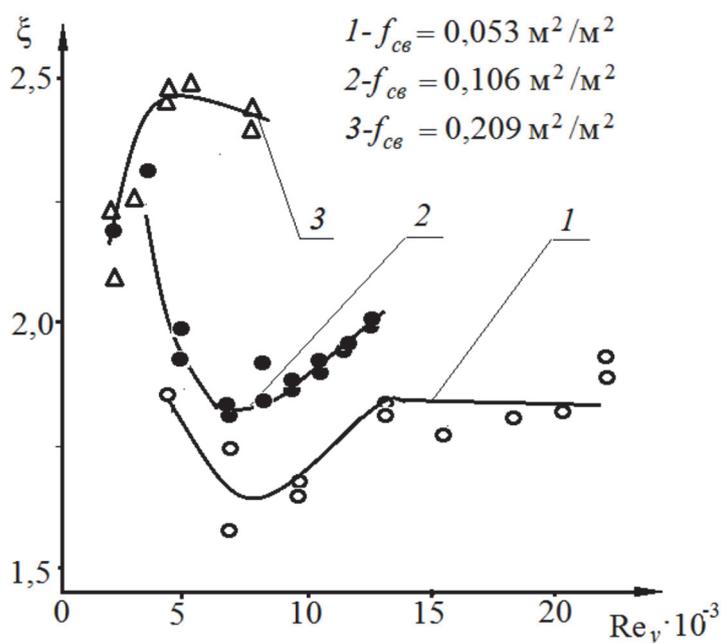


Рисунок 1 – Зависимость $\xi = f(Re_y)$ для сухих тарелок со стационарными клапанами

В ходе экспериментальных исследований орошаемых тарелок со стационарными клапанами проводились опыты по определению их гидравлического сопротивления при различных нагрузках по газу и жидкости и высоте сливного порога. В ходе эксперимента использовались тарелки с теми же значениями $f_{св}$, что и при испытании сухих тарелок. Высота сливного порога $h_{пер}$ составляла при различных исполнениях опытных тарелок 0,025, 0,040 и 0,050 м при его длине $L_{пер} = 0,180 \text{ м}$.

Нагрузка по жидкости на перелив q_L в различных сериях проведения опытов равнялась 0,0003, 0,0006, 0,0012 и 0,0027 $\text{м}^3/(\text{м} \cdot \text{с})$. Нагрузка по газу определялась значением F -фактора (фактора газовой нагрузки) F_s , которое в ходе опытов варьировалось от 0,8 до 3,2 $\text{Па}^{0,5}$. Величина q_L и вычислялась по формуле:

$$q_L = \frac{Q_L}{L_{\text{пер}}}, \quad (3)$$

где Q_L – объемный расход жидкости через тарелку, $\text{м}^3/\text{с}$.

Значение F_s определялось по зависимости:

$$F_s = w\sqrt{\rho_G} = \frac{Q_G}{S}\sqrt{\rho_G}, \quad (4)$$

где ρ_G – плотность газа, $\text{кг}/\text{м}^3$; Q_G – объемный расход газа через тарелку, $\text{м}^3/\text{с}$; S – площадь поперечного сечения тарелки, м^2 .

Исследования показали, что наилучшие параметры работы, характеризующиеся величиной диапазона устойчивой работы, имеют тарелки с $f_{\text{св}} = 0,053 \text{ м}^2/\text{м}^2$ и $f_{\text{св}} = 0,106 \text{ м}^2/\text{м}^2$ при значениях высоты сливной планки 0,04 и 0,05 м.

На рисунках 3 и 4 приведены для указанных выше орошаемых тарелок зависимости их гидравлического сопротивления $\Delta P_{\text{ор}}$, Па, от F -фактора при $h_{\text{пер}} = 0,04$ м.

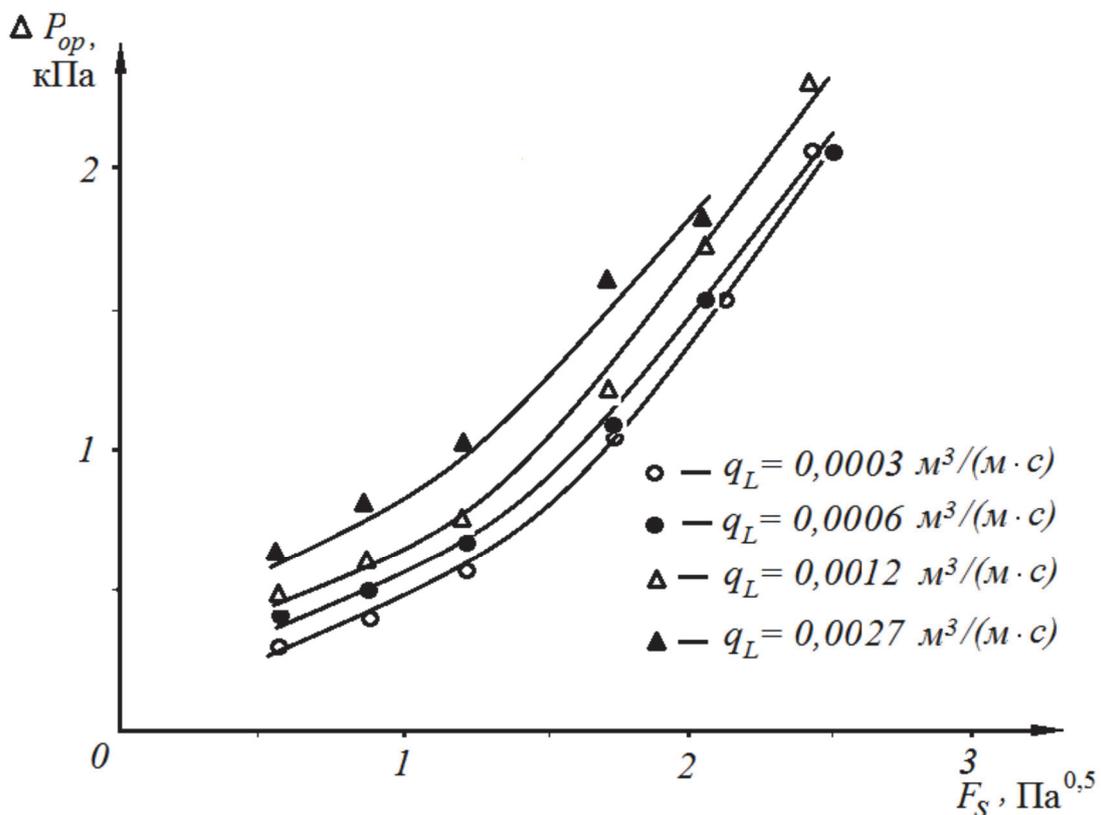


Рисунок 2 – Зависимость гидравлического сопротивления орошаемой тарелки со стационарными клапанами $\Delta P_{\text{ор}}$ от значения F -фактора при $f_{\text{св}} = 0,053 \text{ м}^2/\text{м}^2$ и $h_{\text{пер}} = 0,040$ м

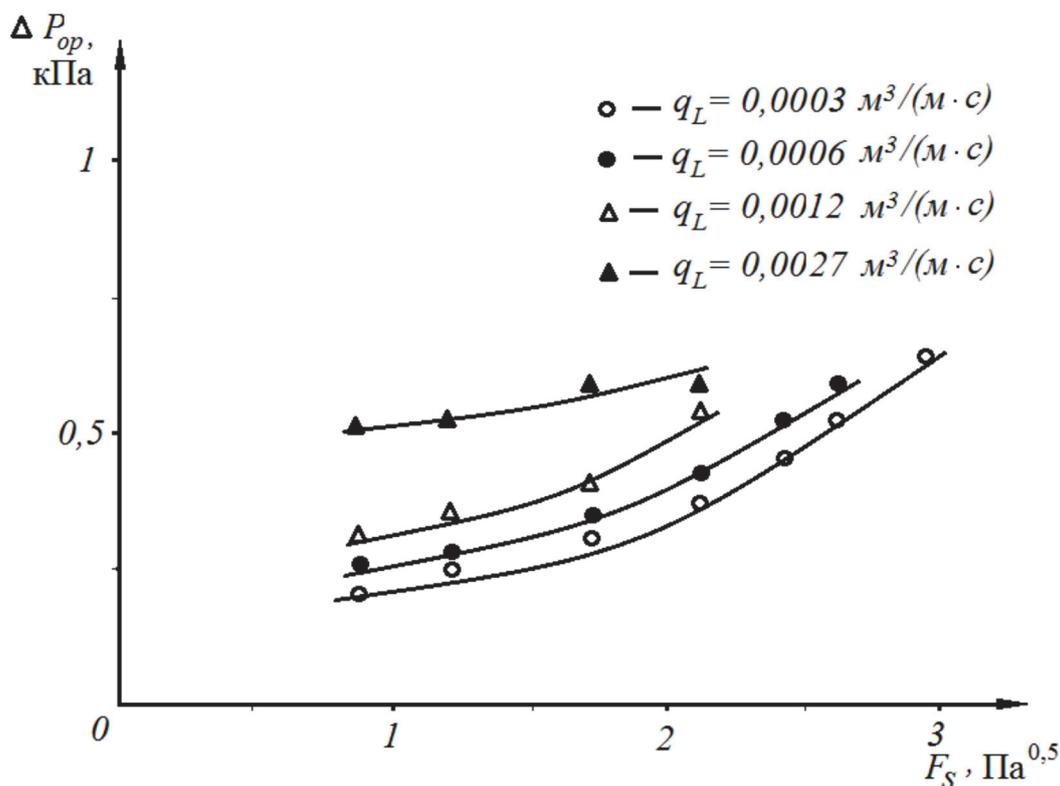


Рисунок 3 – Зависимость гидравлического сопротивления орошаемой тарелки со стационарными клапанами $\Delta P_{ор}$ от значения F -фактора при $f_{св} = 0,106 \text{ м}^2/\text{м}^2$ и $h_{пер} = 0,040 \text{ м}$

Предварительные расчеты и их анализ показали, что при равных прочих условиях гидравлическое сопротивление орошаемых тарелок со стационарными клапанами не превышает гидравлическое сопротивление орошаемых ситчатых тарелок. Однако для тарелок со стационарными клапанами диапазон устойчивой работы может достигать пяти, что значительно выше, чем у ситчатых.

Литература

1. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – М.: Химия, 1973.
2. Клапанные тарелки EDV [Электронный ресурс] – Режим доступа: www.bts.net.ua/column/edv. – Дата доступа: 12.02.2020.
3. Колонное оборудование [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www/ingehim.ru/files/colonnoe--oborudovanie.pdf>. – Дата доступа: 14.02.2020.
4. Тарелки для переноса массы [Электронный ресурс] – Режим доступа: www.rubbersealing.com/trays-Ru.html. – Дата доступа: 12.02.2020.
5. Рамм, В. М. Абсорбция газов / В. М. Рамм. – М.: Химия, 1976.

Олиферович Н.М., Гринюк Д.А.,
Оробей И.О., Фокин Т. П.
(БГТУ)

ПОСТРОЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ СИСТЕМ ИДЕНТИФИКАЦИИ ДИНАМИКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ УПРАВЛЕНИЯ

Современные производства невозможно представить без глубокого уровня автоматизации. При построении эффективных систем автоматизации из основных задач является построение их моделей, т.е. отображение в какой-либо форме свойств, закономерностей, физико-химических характеристик, которые характерны для данного объекта [1]. В сильно упрощенном виде это можно представить как на рис. 1.

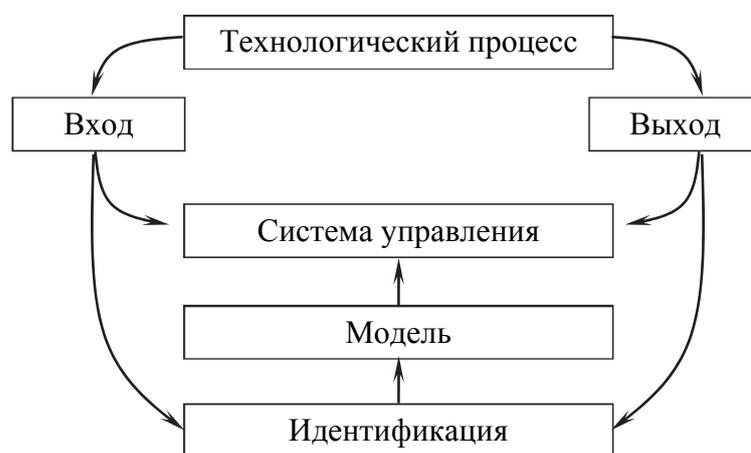


Рисунок 1 – Один из распространенных вариантов построения современных систем управления

Модель объекта, которая адекватно отображает статические и динамические связи между входными и выходными параметрами объекта, позволяет, в свою очередь, найти наиболее точные настройки регуляторов для построения системы управления с заданными требованиями.

Анализ характеристик процессов и взаимосвязей между переменными имеет первостепенное значение при прогнозировании, управлении, мониторинге, проектировании и внедрении инноваций в технологические системы. Ключевым шагом в этом анализе является разработка математического описания изучаемого процесса, известного как модель. При разработке моделей обычно используются два противоположных подхода: теоретический (из первых принципов) подход, основанный на фундаментальных законах материи и энергии,

и эмпирический подход, основанный на анализе наблюдений (экспериментальных или оперативных) данных. Последний подход является весьма практичной альтернативой первому и широко используется, поскольку большинство процессов слишком сложны, чтобы их можно было понять на фундаментальном уровне. Наблюдения потенциально несут в себе огромное количество информации, которая в остальном остается неясной для подхода, основанного на первых принципах. Предмет идентификации системы связан со средствами и методами изучения технологической системы с помощью наблюдаемых экспериментальных данных, в первую очередь для разработки подходящего (математического) описания этой системы.

Идентификация объектов управления относится к категории обратной задачи системного анализа, при которой по заданным входным и выходным сигналам требуется определить вид и параметры математической модели, которая наиболее точно отражает взаимосвязь входных и выходных параметров процесса.

Задача идентификации модели объекта в общем случае включает три стадии: выбор структуры модели (структурная идентификация), определение критериев подобия модели и объекта, параметрическая идентификация.

На сегодняшний день существует большое количество методов параметрической и непараметрической идентификации. Выбор конкретного подхода к решению задачи, должен учитывать особенности техпроцесса, условия функционирования объекта, способ проведения эксперимента (тестирования), вид получаемой модели и т.д. Так, по способу проведения эксперимента, методы идентификации можно поделить на активные и пассивные. В первом случае, на вход объекта подается специально сформированное воздействие. Для линейных объектов на практике применяют в основном ступенчатое воздействие, либо периодический сигнал прямоугольной формы. Широкое распространение так же получили и частотные методы, при котором на вход системы подается гармонический сигнал [2–5]. Достоинством активной идентификации является отсутствие жестких требований к первоначальной информации об объекте.

Пассивные методы применяются для объектов на основании анализа нормальной работы системы. Параметры модели определяют по результатам статистической обработки полученной информации о поведении выходных параметров объекта при естественном изменении входных. Преимущество такого подхода обусловлено возможностью их применения в условиях нормально функционирующего объекта, т.е. для реальных технологических процессов. Следует так же отметить, что по сравнению с активной идентификацией данный подход будет иметь более низкую точность.

В зависимости от характера анализируемого сигнала применяют либо детерминированные, либо статистические методы обработки данных. Детерминированные методы используют только для активной идентификации, когда входные и выходные сигналы имеют детерминированную форму. При этом, для реальных технологических объектов, данные сигналы могут быть сильно «зашумлены», что приводит к необходимости дополнительно проводить сглаживание сигналов.

Так же следует учитывать, что не все методы идентификации применимы для исследования динамических свойств объектов. Важной особенностью является возможность проведения сравнения полученной модели с объектом. Есть три универсальных факта идентификации, касающихся точности и прецизионности идентифицированных моделей, которые также обеспечивают ориентиры для идентификации [1]:

1. Как правило, невозможно построить точную модель на основе данных с конечной выборкой. Любая модель, оцененная на основе данных, содержащих ошибки, никогда не может быть точной. Более важным фактором является несоответствие модели и процесса (любой процесс обычно более сложен, чем предполагаемая математическая модель). Неправильная спецификация структуры модели обычно приводит к систематическим ошибкам в оценках и прогнозах модели. Технически такие оценки и прогнозы называются предвзятыми. Общие усилия при оценке заключаются в получении несмещенных оценок, но этого можно достичь только при «правильном» описании структуры модели, правильном выборе метода оценки и во многих ситуациях только с помощью бесконечных (очень больших) наблюдений. Когда последнее достигается, модель называется асимптотически несмещенной.

2. Как правило, невозможно оценить точную модель на основе данных с конечной выборкой. Это связано с тем, что одна запись данных является лишь одной из нескольких возможных записей данных для одного и того же эксперимента. Повторение эксперимента дает численно другой набор показаний. Причиной такой вариабельности данных в разных сериях экспериментов является случайность помех и шум измерений.

3. Точность и прецизионность оптимально идентифицированной модели, среди других факторов, в решающей степени зависит от типа входного сигнала (возбуждение и форма, причем последнее справедливо для нелинейных систем) и отношения полезный сигнал- шум, достигнутый в эксперименте. Качество окончательной модели зависит от того, насколько информативны данные. Информационная метрика Фишера играет фундаментальную роль в этом отношении. Следовательно, важной задачей при идентификации является структура входов. Проблема заключается в том, что для правильного проектирования входных

данных требуется достаточное знание системы и уровня неопределенностей, что и является целью самого проектирования входных данных. Таким образом, идентификация – это неизбежное итеративное упражнение.

С учетом данных факторов, а также увеличения параметров контроля на технологических объектах в последнее время нашли широкое применения для подмены «исследователя» применения нечетких, нейронных и гибридных систем. Специфика данных систем в общем случае помогает принять решения по адекватности структуры модели и найденным параметрам [5].

Литература

1. Principles of system identification : theory and practice. Tangirala, Arun K., Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015. p. 881.

2. Oliferovich N., Hryniuk D., Orobei I. Harmonic identification of technological objects in real time // 2016 Open Conference of Electrical, Electronic and Information Sciences (eStream 2016), Vilnius, Lithuania, 21 April 2016, – pp. 1–4.

3. Oliferovich N., Hryniuk D., Orobei I. The use of harmonic identification algorithms to air heat exchanger // 2017 Open Conference of Electrical, Electronic and Information Sciences (eStream) April 2017, p. 1–5.

4. Д. А. Гринюк Д. А., Н. М. Олиферович, И. О. Оробей Алгоритмы гармонической идентификации для технологических объектов и их апробация на тепловом объекте. // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. – Минск : БГТУ, 2017. – № 2 (200). – С. 76–81.

5. Boutalis Y., Theodoridis D., Kottas T., Christodoulou M. A. System identification and adaptive control: theory and applications of the neurofuzzy and fuzzy cognitive network models. // Springer, Heidelberg, P. 312.

УДК 655.52-529

**Гринюк Д.А., Олиферович Н.М.,
Сухорукова И.Г., Роленок Д.И.**
(БГТУ)

ЭФФЕКТИВНОЕ ПОДАВЛЕНИЕ ПОМЕХ В СИСТЕМАХ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Вопросам усовершенствованного управления при автоматизации технологических процессов сейчас уделяется большое внимание. Техническая база позволяет имплементировать теоретические решения теории управления любой сложности. Однако наложение физических

ограничений и свойства реальных объектов, каналов измерения и управления не всегда приводит к повышению эффективности.

Инвариантные системы управления позволяют уменьшить влияние внешних возмущений на процесс протекания технологического управления. Наиболее они эффективны при использовании в сочетании с регулятором обратной связи.

Вариантами построения системы могут быть структуры на рис. 1. Расчетные формулы компенсаторов для них будут следующие:

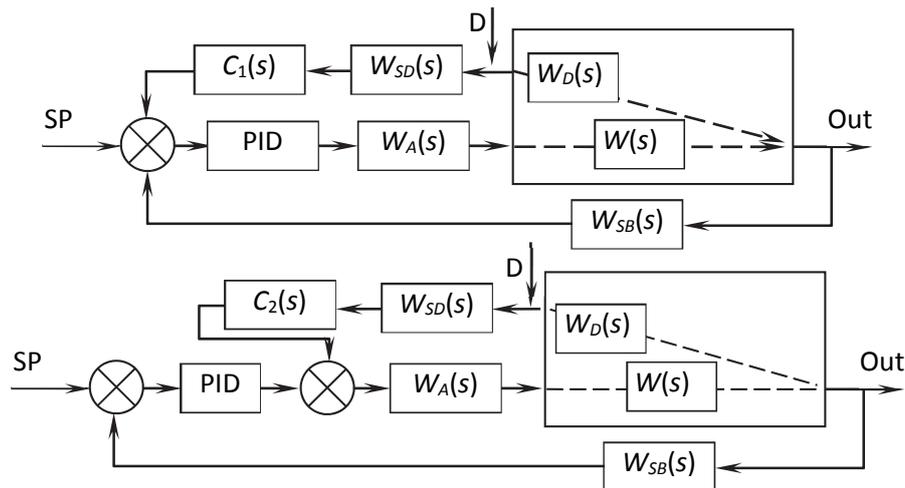


Рисунок 1 – Инвариантные систем.

$C(s)$ – компенсатора; $W_{SD}(s)$ – контроль возмущения;
D – возмущение; $W_D(s)$ – передаточная функция канала возмущения;
 $W(s)$ – передаточная функция основного канала; **SP** – сигнал задания;
PID – регулятора обратной связи; $W_A(s)$ – исполнительный механизм;
 $W_{SB}(s)$ – контроль основного параметра; **Out** – выход

$$C_1(s) = \frac{W_D(s)}{W(s) W_A(s) PID W_{SD}(s)}; \quad (1)$$

$$C_2(s) = \frac{W_D(s)}{W(s) W_A(s) W_{SD}(s)}. \quad (2)$$

Структура рис. 1 а, несмотря на теоретический эквивалент рис. 1 б, обладает следующими недостатками: любое возмущение имеет шумовую составляющую, что может привести к колебанию выходного параметра; ненулевое математическое ожидания канала возмущения фактически изменит сигнала задания; вариации параметров динамики будет способствовать разбалансу проектируемой системы; современные системы используют ПИД с автоподстройкой, что потребует и автоматическое изменение параметров компенсатора.

Общей проблемой построение компенсаторов является их реализуемость [1]. Наличие запаздывания, более высокие порядок числителя чем знаменателя и т.д. приводит к необходимости прибегать к приближенным решения даже на этапе математического моделирования.

Еще одна проблема – это реализация расчетных формул в технических средствах управления. Поэтому, при построении большинства компенсаторов для систем управления технологическими процессами, можно рекомендовать ограничиться передаточными функциями первого порядка:

$$C_A = k; C_{LP} = \frac{k}{T_S + 1}; C_{HP} = \frac{ks}{T_S + 1}; C_{FP} = k \frac{T_1 s \pm 1}{T_2 s + 1}, \quad (3)$$

где C_A – просто усилительное звено; C_{LP} – фильтр низкой частоты; C_{HP} – фильтр высокой частоты; C_{FP} – форсирующее звено.

Численные значения компенсаторов могут быть получены или путем математического аппарата приближенных решений [3] или математического моделирования путем минимизации интегральных критериев качества [4-5]. Хорошие результаты можно получить путем анализ спектра реальных возмущений.

В качестве примера можно рассмотреть, например структуру (рис. 2), которая было получена для системы стабилизации температуры при сушке текстолитовых плат. Управление осуществляется путем регулирования частоты оборотов двигателя, с которого и осуществляется теплосъем. В качестве возмущающего фактора выступала температура воздуха.

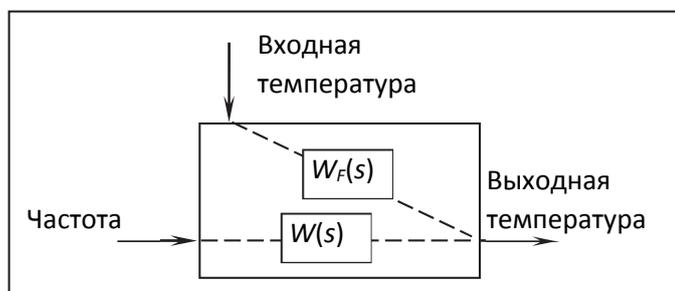


Рисунок 2 – Структурная схема управления процессом сушки

Расчет по формуле (2) привел к следующему виду компенсатора

$$W_k = \frac{0,02936(5707s^2 + 334,1s + 1)}{0,7296s^2 + 16,05s + 1}. \quad (4)$$

Данная передаточная функция практически не пригодна для использования в прикладных решениях. Вторые производные вместе с всегда присутствующими шумами в измерительном тракте будут

приводить к большим отклонениям выходного параметра. Поэтому была произведена процедура понижения параметров.

Исходя и вида компенсатора, были проверены три варианта компенсатора. Как и должно следовать из анализа формулы (4), лучшее качество позволяет получить компенсатор – форсирующее звено (3). Графики переходных процессов (рис. 3) показывают, что форсирующее звено только незначительно уступает решению с полной компенсацией.

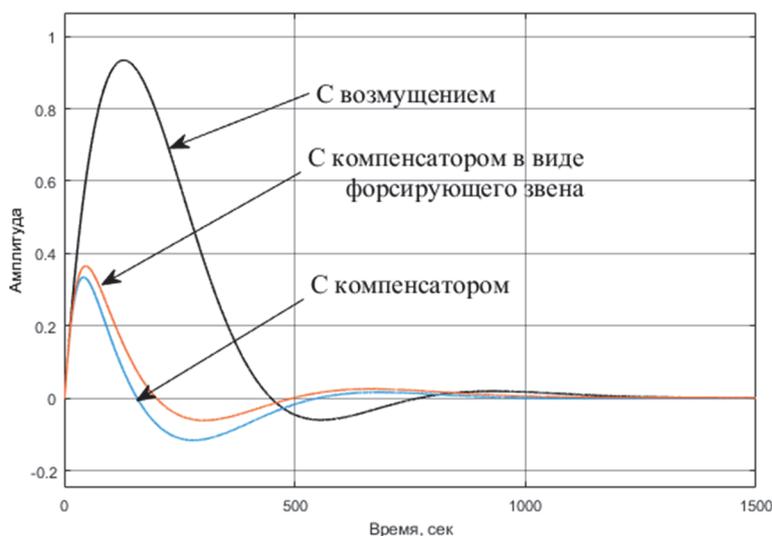


Рисунок 3 – Сравнение переходных процессов

Настройка параметров компенсатора производилась путем минимизации интегрального критерия [4].

$$\int_0^{tf} |e| dt \rightarrow \min \quad (4)$$

где e – значение выходного параметра; tf – время выходного процесса, фактически время моделирования.

Предложенный алгоритм, настроек компенсаторов является универсальный, и может быть использован для широкого класса объектов. В системах управления широко используются электрические привода управления клапанами, которые всегда содержат нелинейности. Управление двигателями настроено на фактически перемещение клапана к новому положению с постоянной скоростью. Данная нелинейность накладывает существенные ограничения на возможность эффективной реализации процесса формирования резких фронтов для компенсации возмущений.

Следует отметить еще один аспект, реальные возмущения, которые действуют на объекты правления, редко представляют собой воздействия, которые используются при имитационном моделировании в математических пакетах. Нелинейные свойства, которые в той или иной

степени присутствуют всем объектам управления, предполагают свои варианты оптимальных компенсаторов. Поэтому, получение априорных данных о существующих возмущениях, является первоочередной задачей для нахождения «идеального» компенсатора. Использование интегральных критериев для настройки компенсаторов при имитационном моделировании реальных объектов позволяет учесть многие аспекты для качественного регулирования.

Литература

1. Карпович, Д. С. Особенности проектирования системы управления гиросtabilизированного опорно-поворотного устройства / Д. С. Карпович, И. О. Оробей, В. В. Сарока // Тезисы докладов 81-й научно-технической конференции, Минск, 1–12 февраля 2017 г. Минск: БГТУ, 2017. С. 78.

2. Автоматическое управление в химической промышленности / под ред. Е. Г. Дудникова. – М.: Химия, 1987. – 368 с.

3. Дорф Р., Бишоп Р. Современные системы управления. пер. с англ. Б. И. Копылова. М.: Лаборатория базовых знаний, 2002. 832 с.

4. Гринюк Д.А., Оробей И.О., Кузьмицкий И.Ф. Численное исследование алгоритмов уменьшения интегрального насыщения // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. 2005. Вып. XIII. С.140–143.

5. D. Hryniuk, I. Suhorukova, N. Oliferovich and I. Orobei, "Complex tuning of the PID controller according to integral criteria," 2018 Open Conference of Electrical, Electronic and Information Sciences (eStream), Vilnius, 2018, pp. 1–4, doi: 10.1109/eStream.2018.8394117.

УДК 621.3

Дягилева Н.С.

(филиал БГТУ Белорусский государственный
колледж промышленности строительных материалов)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖСИСТЕМНЫХ ПЕРЕТОКОВ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ С ЦЕЛЬЮ МИНИМИЗАЦИИ ЗАТРАТ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОМ КОМПЛЕКСЕ

Тарифы на электроэнергию и плата за электропотребление. Промышленные предприятия должны осуществлять расчеты за электроэнергию с энергоснабжающей организацией за расчетный период (месяц, квартал, год). Для промышленных потребителей применяются одно- и двухставочные тарифы на электроэнергию.

Одноставочные тарифы представляют собой установленную цену одного потребленного киловатт-часа электроэнергии. При использовании одноставочных тарифов плату за электроэнергию, потребленную за расчетный период, подсчитывают по выражению

$$\Pi_3 = W \cdot b,$$

где W – количество потребленной электроэнергии, кВт·ч; b – тарифная ставка за 1 кВт·ч р / (кВт·ч).

Одноставочные тарифы устанавливаются для промышленных потребителей с присоединенной мощностью менее 750 кВ·А.

Двухставочные тарифы применяются к промышленным и приравненным к ним потребителям с присоединенной мощностью 750 кВ·А и более. Эти тарифы предусматривают основную плату (за договорную или фактическую величину наибольшей получасовой совмещенной активной мощности, потребляемой в часы максимальных нагрузок энергосистемы) и дополнительную плату (за фактическое количество потребленной активной энергии) за расчетный период.

Для потребителей, не имеющих расчетной автоматизированной системы контроля и учета электроэнергии, применяется двухставочный тариф, состоящий из платы за 1 кВт заявленной потребителем наибольшей активной мощности P_{\max} . При этом плата за электроэнергию подсчитывается по выражению

$$\Pi_3 = aP_{\max} \cdot bW,$$

где a – плата за 1 кВт заявленной максимальной мощности (основная ставка тарифа); b – плата за 1 кВт·ч активной электроэнергии (дополнительная ставка тарифа).

Потребитель, имеющий расчетную автоматизированную систему контроля и управления энергопотреблением и рассчитывающийся за электропотребление по двухставочному тарифу по согласованию с энергоснабжающей организацией, вправе выбрать для себя один из двух видов тарифа:

- двухставочный с основной платой за фактическую величину наибольшей потребляемой активной мощности;
- двухставочно-дифференцированный с основной платой за фактическую величину наибольшей потребляемой активной мощности.

При применении двухставочного тарифа плата за потребленную электрическую мощность и энергию за расчетный период рассчитывается по следующей формуле:

$$\Pi_3 = a \cdot P_{\phi \max} + b \cdot W,$$

где $P_{\phi \max}$ – фактическая максимальная потребляемая мощность предприятия в часы максимальных нагрузок энергосистемы, кВт.

Учет и контроль потребляемой активной мощности и электроэнергии на промышленных предприятиях в нефтехимическом комплексе. Учет электроэнергии на промышленных предприятиях подразделяется на расчетный (коммерческий) и технический (контрольный).

Расчетный учет электроэнергии предназначен для учета выработанной, а также отпущенной потребителям электроэнергии для денежного расчета за нее. Данный вид учета должен осуществляться статическими электронными счетчиками электроэнергии прямого или трансформаторного включения с цифровым интерфейсом.

Расчетные счетчики электроэнергии рекомендуется устанавливать на границе раздела (по балансовой принадлежности) электрических сетей электроснабжающей организации и предприятия. Допускается установка приборов учета в пункте приема электроэнергии. В этом случае потребитель оплачивает потери электроэнергии в питающей линии. Возможные места установки приборов расчетного учета показаны на рис. 1.

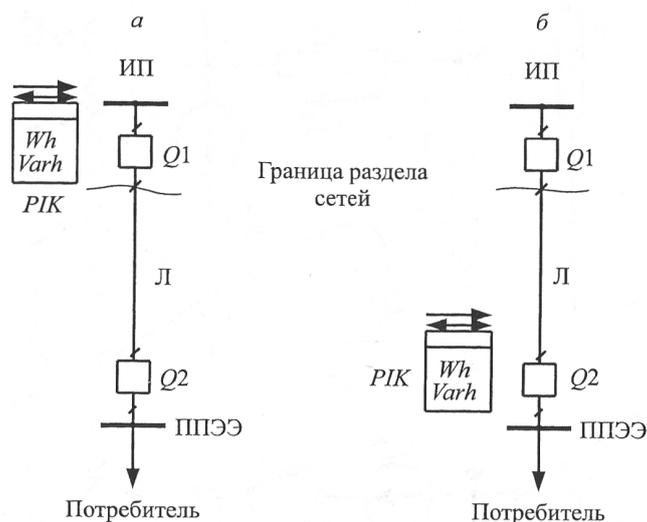


Рисунок 1 – Места установки электрических счетчиков расчетного учета:

a — рекомендуемое; *б* — допускаемое;
PIK — счетчик активной и реактивной энергии;
Q1, Q2 — выключатели

Учет потребления реактивной мощности и электроэнергии производится на промышленных предприятиях с присоединенной мощностью 100 кВ·А и выше или со среднемесячным потреблением активной электроэнергии по одной питающей линии (в одной точке учета) более 30 000 кВт·ч.

Учет активной и при необходимости реактивной электроэнергии на промышленных предприятиях должен производиться с помощью статических трехфазных счетчиков прямого или трансформаторного включения. При использовании для расчета за электроэнергию дифференцированных по зонам суток тарифов должны применяться соответствующие многотарифные счетчики.

Средства технического учета электроэнергии на предприятиях устанавливаются на:

- питающих линиях предприятия, если расчетный учет ведется по счетчикам, установленным на источниках питания энергосистемы;
- линиях, питающих внутривоздушные ТП, и на всех линиях к электроприемникам выше 1 кВ;
- низшей стороне трансформаторов внутривоздушных ТП и отходящих линиях напряжением до 1 кВ.

Автоматизация учета электропотребления. На объектах промышленных и приравненных к ним потребителей с присоединенной мощностью 750 кВт и более должны создаваться расчетные АСКУЭ. Если потребитель имеет лишь один силовой трансформатор, то в качестве расчетной АСКУЭ допускается применять электронный программируемый многотарифный счетчик активной энергии, осуществляющий фиксацию величин наибольшей получасовой активной мощности, потребляемой в утренние и вечерние часы максимальных нагрузок энергосистемы, и осуществляющий отдельный учет потребляемой активной энергии в тарифных зонах суток.

Большинство промышленных предприятий имеют два и более питающих ввода, на которых устанавливаются расчетные счетчики электроэнергии. Для определения совмещенной нагрузки в часы максимума энергосистемы необходимы специальные суммирующие устройства.

В качестве иллюстрации на рис. 2 показана упрощенная принципиальная схема автоматизации учета электроэнергии для предприятия, получающего питание по двум вводам.

На вводах установлены расчетные счетчики *PIK 1* и *PIK2*, являющиеся датчиками приращения энергии для вычислительного устройства (ВУ) системы учета. Информация об электропотреблении представляется в виде импульсов, вырабатываемых электронными счетчиками. От счетчиков к ВУ информация передается по специальным каналам связи, которыми являются двухпроводные линии. На выходе каналов частота импульсов прямо пропорциональна измеряемой мощности и энергии. Некоторые системы учета допускают подключение к персональным компьютерам (ПК). В этом случае иллюстративная схема автоматизированной системы учета электроэнергии имеет вид, показанный на рис. 3.

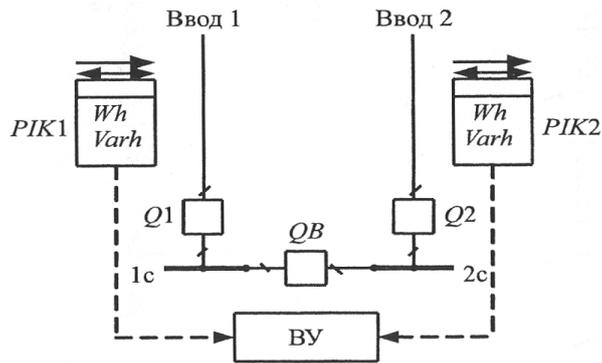


Рисунок 2 – Принципиальная схема автоматизации учета электроэнергии

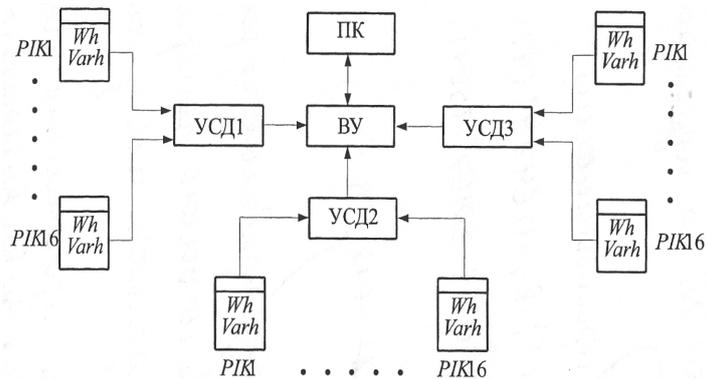


Рисунок 3 – Упрощенная структурная схема автоматизированной системы учета электроэнергии

В системах автоматизированного учета подсчет получаемых импульсов, представление их в значениях мощности и энергии, распределение измеренных параметров по тарифным зонам, организация текущего времени и даты, поддержка точности хода внутренних часов и другие функции выполняются аппаратурой и программным обеспечением микропроцессора ВУ.

Литература

1. ЭСКО – Электронный журнал энергосервисной компании “Экологические Системы”, Электроэнергетика Беларуси, №5, май, 2012.
2. Радоман Н.В., Александров О.И. Минимизация дефицита мощности в объединенной энергосистеме / Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов: материалы Междунар. науч.- техн. конф., Минск, 17 – 18 мая 2012 г. – Минск: БГТУ. – 2012 г. – С. 127 – 129.
3. US Energy Information Administration, International Energy Statistics, 1997 – 2008. <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=2&pid=2&aid=9&cid=AR,AM,AU,AJ,BO,BE,BR,BU,CA,CH,EZ,DA,EN,FI,FR,GM,HU,IC,EI,IS,IT,JA,KZ,KG,LG,LH,MD,NL,NO,PL,RS,SW,TI,UP,UK,US,UZ,VE,&syid=1996&eyid=2008&unit=BKWH>

НОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ ПОЛЬЗОВАТЕЛЬСКОГО ИНТЕРФЕЙСА ERP-СИСТЕМ

В настоящее время осуществляется появление интеллектуальных ERP-продуктов (i-ERP), главной задачей которых является поддержка процессов цифровой трансформации производств благодаря использованию облачных и мобильных технологий, предикативной аналитики, машинного обучения и углубленной автоматизации бизнес-процессов на их основе. Это обусловлено тем, что традиционные ERP-системы сильно адаптированы к потребностям конкретных организаций и производств и не позволяют быстро ввести новые переменные/показатели или произвести изменение без остановки системы. Приводит это к тому, что обычно приходится тратить огромное количество времени и ресурсов на переобучение моделей управления.

В работе рассмотрены изменения в пользовательском интерфейсе i-ERP-систем, с учетом достижений в области обработки естественного языка на основе методов глубокого обучения, т.е. обучения многоуровневых («глубоких») нейронных сетей на больших объемах данных. Эти задачи могут включать в себя: формирование ответов на вопросы; анализ эмоциональной окраски высказываний диспетчеров и операторов при эксплуатации производственных процессов; нахождение текста, соответствующего изображению (генерацию подписи к входному изображению); машинный перевод; распознавание речи; морфологическую разметку; извлечение сущностей. Эти механизмы начинают реализовываться в i-ERP с целью улучшения пользовательских интерфейсов и автоматизированной обработки информации.

Так как ключевое требование производства, как к традиционным ERP-системам, так и i-ERP-системам, заключается в их способности оперативно поддерживать изменения, то проведен анализ программных продуктов ERP-систем относительно возможностей применимости элементов искусственного интеллекта в их пользовательском интерфейсе: SAP Business One, Syspro ERP, Microsoft Dynamics, Oracle NetSuite и WorkDay ERP. Данный анализ показал, что их использование требует продуманной дифференциации и учета специфики эксплуатации, однако является важным компонентом для создания формирования и гибкого интеллектуального производства.

ГЕОМЕХАНИКА ГЛУБОКИХ ПОДЗЕМНЫХ СООРУЖЕНИЙ

На сегодняшний день информационные технологии и вычислительные средства достигли уровня развития, который позволяет решать сложнейшие задачи с учётом максимального количества факторов, процессов и явлений, влияющих на рассматриваемые системы. Данное обстоятельство позволяет не только расширить границы классов задач, поддающихся решению, но и значительно увеличить достоверность получаемых результатов. Развитие технологий численного моделирования позволяет, в числе прочего, значительно продвинуть понимание процессов, происходящих в породных массивах при горной добыче. Особенно актуальной представляется проблема численного моделирования геомеханических процессов, поскольку в геомеханике каждая задача является по сути уникальной, вследствие специфических исходных данных (горно-геологические и горнотехнические условия).

В докладе рассматриваются примеры решения некоторых уникальных задач геомеханики подземных сооружений на базе использования современных численных методов. В частности, затронуты следующие проблемы:

- выбор/построение критериев предельного состояния подрабатываемых массивов горных пород;
- построение реологических моделей для исследования долговременного геомеханического состояния геотехнических подземных сооружений;
- особенности моделирования геомеханических процессов, протекающих в окрестности подземных сооружений на умеренных и больших глубинах.

Проблема выбора критериев предельного состояния подрабатываемых массивов горных пород изучается исследователями уже не один десяток лет [1], однако выработать универсальный критерий, который бы позволял оценивать прочность породных массивов для широкого диапазона задач подземной геомеханики не удастся. Сегодня существует множество критериев предельного состояния, каждый из которых позволяет оценить прочность массива при тех или иных условиях [2]. Некоторые критерии теоретически позволяют оценивать прочность горных пород с высокой степенью достоверности, однако такие критерии

зачастую включают в себя большое количество экспериментальных параметров, что делает их практическое применение затруднительным. Это связано с тем, что на практике не всегда есть возможность провести уникальные экспериментальные исследования с большим количеством образцов горных пород. Другим существенным недостатком существующих критериев предельного состояния является тот факт, что все они выведены на основании лабораторных испытаний, проводимых на небольших образцах. Таким образом, упомянутые критерии игнорируют масштабный фактор и могут давать некорректные оценки прочности породных массивов при решении реальных задач в реальных условиях.

В докладе предлагается универсальный алгоритм оценки прочности массивов горных пород. Основная идея данного алгоритма заключается в том, что до выполнения оценки состояния массивов горных пород, следует оценить тип напряженно-деформированного состояния, в котором находятся те или иные участки рассматриваемой области массива. Сделать это можно, например, построив распределение коэффициента Надаи-Лоде [3]:

$$\mu = \frac{2(\sigma_2 - \sigma_3)}{\sigma_1 - \sigma_3} - 1 \quad (1)$$

После этого для оценки прочности рассматриваемого массива горных пород в различных областях следует применять те критерии предельного состояния, для которых базовыми являются те же физические процессы и явления, которые имеют место в данном участке породного массива. Так, в областях обобщенного сжатия следует применять, например, критерии максимальных сжимающих напряжений и деформаций, в областях обобщенного растяжения – критерии максимальных растягивающих напряжений и деформаций, а в областях обобщенного сдвига – критерий Кулона-Мора, Друкера-Прагера или Хука-Брауна. При наличии достаточного количества экспериментальных данных можно дополнительно использовать эмпирические критерии.

Далее, на основании полученных оценок, следует выделить области вероятного предельного состояния (нарушения сплошности/разрушения) породной толщи. Если в какой-либо области предельное состояние массива прогнозируется как возможное по нескольким критериям, то вероятность разрушения пород в такой области выше. После выделения в массиве зон вероятного предельного состояния следует уточнить данные области при помощи критериев запредельного деформирования. В качестве такого критерия предлагается использовать модифицированный критерий Кулона-Мора [3]:

$$|\sigma_1 - (2\lambda + 1)\sigma_3 + E^*\varepsilon^*| \leq \sigma_c \quad (2)$$

где ε^* – деформация разрушения, E^* – модуль Юнга на ниспадающей ветви диаграммы деформирования.

Таким образом, описанный алгоритм позволяет получить вероятностные оценки прочности подрабатываемых породных массивов на основании системы критериев предельного состояния с учётом физических особенностей каждой конкретной задачи. Реализация данного алгоритма при помощи аналитических методов весьма трудозатратна и не всегда даже возможна, поэтому его исполнение предлагается выполнять путем проведения серии численных экспериментов.

Говоря об оценке прочности подрабатываемых породных массивов нельзя не отметить, что основной интерес представляет оценка длительной прочности и долговечности подземных сооружений. В отличие от случая расчета мгновенной прочности для изучения поведения породных массивов в течение продолжительного временного интервала нельзя ограничиваться «простейшими» математическими моделями поведения горных пород, такими как закон упругости Гука и модель Кулона-Мора. При рассмотрении длительных промежутков времени значительное влияние на поведение породных масс оказывают реологические эффекты, что обуславливает необходимость корректного выбора реологических моделей поведения подрабатываемых массивов горных пород.

В докладе рассматривается ряд реологических моделей, основанных на наследственной теории ползучести и обсуждаются алгоритмы и особенности их численной реализации. Сравнительный анализ некоторых моделей представлен, например, в нашей работе [4]. Показано, что для практического использования наиболее целесообразно применение модели, учитывающей, как неустановившуюся, так и установившуюся стадии ползучести породного массива [4]:

$$\varepsilon(t) = C_1\sigma_{eqv}^{c_2}t^{c_3} + C_4\sigma_{eqv}^{c_5}t \quad (3)$$

где $\varepsilon(t)$ – деформация в момент времени t , $C_1 - C_5$ реологические константы пород, σ_{eqv} – эквивалентные напряжения по Мизесу.

Приводятся примеры применения предложенного алгоритма оценки прочности и долговечности породных массивов к решению сложных прикладных задач. В частности, рассматриваются задачи о прочности и долговечности породного массива в окрестности подземных сооружений на большой и умеренной глубинах.

Замечание. Большой считаем глубину, на которой собственный вес пород превышает их предел прочности. В противном случае глубина считается умеренной.

Классификация глубин является ключевым фактором при решении данной задачи, поскольку «механика» процессов, происходящих на больших и умеренных глубинах, значительно отличается. Данное различие моделируется при помощи различных схем учёта бокового горного давления. Боковое давление на умеренных глубинах рассчитывается по известной формуле Динника, а на больших глубинах принимается равным литостатическому.

В результате модельных исследований показано различие в геомеханическом поведении породного массива в окрестности выработок, расположенных на умеренных и больших глубинах. Данный факт является важным и обуславливает, например, разные подходы к использованию мер охраны и крепления выработок.

Литература

1. Фисенко Г. Л. Предельное состояние горных пород вокруг выработок. М.: Недра, 1976. 272 с.
2. Васильев Л. М., Васильев Д. Л., Малич Н. Г., Ангеловский А. А. Механика образования форм разрушения образцов горных пород при их сжатии: Монография. – Днепро, ИМА-пресс. – 2018. – 176 с.
3. Журавков, М.А. Математическое моделирование деформационных процессов в твердых деформируемых средах (на примере задач механики горных пород и массивов) / М.А.Журавков. – Мн., БГУ, 2002. – 456 с.
4. Zhuravkov M.A., Hvesenya S.S., Lapatsin S.N., 2020 Durability analysis of underground structures based on various creep models of the enclosing salt rock massif. E3S Web of Conferences. Vol. 201, 03007.

Содержание

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ	III
Приветственное слово Заместителя Премьер-министра Республики Беларусь, председателя попечительского совета БГТУ <i>Ю.В. Назарова</i>	III
<i>Войтов И.В.</i> Подготовка высококвалифицированных кадров и проведение научных исследований белорусским государственным технологическим университетом для предприятий нефтегазохимического комплекса	V
Приветственное слово заместителя Председателя Постоянного Комитета Союзного государства <i>А.А. Кубрина</i>	X
Приветственное слово Председателя Белорусского государственного концерна по нефти и химии <i>А.А. Рыбакова</i>	XI
Приветственное слово Первого заместителя Министра образования Республики Беларусь <i>И.А. Старовойтовой</i>	XII
Приветственное слово Председателя Постоянной комиссии по промышленности, топливно-энергетическому комплексу, транспорту и связи Палаты представителей Национального собрания Республики Беларусь <i>И.С. Комаровского</i>	XIII
Приветственное слово Руководителя аппарата Национальной академии наук Беларуси, заместителя руководителя Международной ассоциации академий наук, академика <i>П.А. Витязя</i>	XV
<i>Рахманов С.К.</i> Экспертно-аналитическое обеспечение развития общества по инновационному механизму	XVI
Приветственное слово Посла Пакистана в Республике Беларусь <i>Sajjad Haider Khan</i>	XVIII
<i>Франклин Амирес Араке.</i> Трансформация и развитие мирового энергетического рынка.....	XX
Приветственное слово Чрезвычайного и Полномочного Посла Российской Федерации в Республике Беларусь <i>Е.В. Лукьянова</i>	XXI
<i>Матвеевко Ю.В., Игнатович Ж.В., Докучаев В.Н., Вовк В.И., Костюкевич В.В., Ольховик В.К., Рогачев А.А., Агабеков В.Е.</i> Новые огнестойкие композиционные материалы на основе полиоксадиазольных полимеров.....	XXIII
<i>Костюкевич В.В.</i> Перспективные направления развития предприятия	XXVI
<i>Близнёв Р.П.</i> Взаимодействие науки и производства.....	XXXIII

<i>Эркаев А.У., Тоиров З.К., Кучаров Б.Х.</i> Основные научные направления деятельности ученых ташкентского химико-технологического института в области технологии минеральных удобрений и неорганических веществ	xxxvi
Приветственное слово начальника ИТЦ ОАО «Белшина» <i>С.Н. Каюшикова</i>	XL
<i>Прушак В.Я.</i> Развитие горного научно-производственного центра в солигорско-любанском промышленном регионе.....	XLII
СЕКЦИЯ I. ПЕРСПЕКТИВЫ, СТРАТЕГИЯ РАЗВИТИЯ И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ..	1
<i>Жагфаров Ф.Г., Кодряну Н.П.</i> Моделирование установок паровой конверсии природного газа и пиролиза метана с целью получения водорода	1
<i>Гайле А.А., Ахмад М., Воробьева А.Р.</i> Экстракционная очистка тяжелого газойля устанровки замедленного коксования N-метилпирролидоном.....	4
<i>Гайле А.А., Ахмад М., Воробьева А.Р., Камешков А.В.</i> Экстракционная очистка газойля висбрекинга N,N-диметилформамидом	8
<i>Рыбалов Э.А.</i> Разработка метода оценки уровня опасности нефтяных и газовых скважин, находящихся в консервации и ликвидации на объектах нефтегазодобычи	11
<i>Ольферович А.Б., Старостенко К.В.</i> Перспективные направления создания новых материалов	13
<i>Камилов О.О., Кадиров Б.М., Кадиров Х.И., Турабджанов С.М.</i> Новые композиции ингибиторов коррозии и солеотложения.....	15
<i>Камилов О.О., Кадиров Б.М., Кадиров Х.И., Турабджанов С. М.</i> Разработка и исследование свойства новых ингибиторов солеотложений	18
<i>Таджиева Г.А., Бадриддинова Ф.М.</i> Комплексный растворитель для удаления асфальтосмолистые и парафинистые отложений.....	21
<i>Таджиева Г.А., Бадриддинова Ф.М.</i> Состав растворителя для удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений.....	24
<i>Бутаев Х.Ш.</i> Новые кислородсодержащие антидетонаторы для повышения октанового числа бензинов.....	26
<i>Готто З.А., Шевчук В.В.</i> Регулирование стадии получения каинита в технологии производства сульфата калия	29
<i>Осипова Е.О., Позняк Н.И., Шевчук В.В.</i> Использование нефтяных масел при флотационной переработке сильвинитовых руд	31

<i>Готто З.А., Шевчук В.В.</i> Регулирование синтеза шенита	35
<i>Кузёмкин Д.В., Юсевич А.И., Шишаков Е.П., Дубоделова Е.В., Ковалевский А.С., Акимов А.В., Гончар А.Н.</i> Синтез карбамидоформальдегидных смол с пониженным содержанием формальдегида	40
<i>Хакимов А.Р., Крючков М.В., Жагфаров Ф.Г.</i> Регенерация катализаторов дегидрирования низших алканов ИМ-2201 с использованием золь-гель технологии	44
<i>Карпинчик Е.В., Агабеков В.Е., Южик Л.И.</i> Нанодисперсные катализаторы гидрирования «тяжёлых» нефтяных остатков в присутствии компонентов растительного происхождения	45
<i>Шрубок А. О., Грушова Е.И., Юсевич А.И., Степанович Ю.А.</i> Нефтяные битумные вяжущие: проблемы и перспективы	47
<i>Хаппи Вако Б. Ж., Шрубок А. О.</i> Структурные особенности порошков полиэтилентерефталата, полученных из полимерных отходов	51
<i>Зязюля У.В., Приставка Е.С., Ивановский В.В.</i> Роль межотраслевой кооперации в процессе кластеризации промышленности Республики Беларусь.....	55
<i>Матвеевко Ю.В., Игнатович Ж.В., Петушок В.Г., Галиновский Н.А., Агабеков В.Е.</i> Разработка технологии получения динатриевой соли азобензойной кислоты.....	58
СЕКЦИЯ II. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ.....	61
<i>Крутько Э.Т., Вишневский К.В., Струк В.А.</i> Химическая модификация полиамидов для улучшения эксплуатационных покрытий на их основе композиционный материал для триботехнических покрытий	61
<i>Чикунская В. М., Огородников В.А., Щербина Л.А.</i> Исследование сорбции ионов Zn^{2+} из растворов различных концентраций в динамическом режиме	67
<i>Антонов А.С., Авдейчик С.В., Струк В.А., Лесун А.Н.</i> Диффузионные технологии в материаловедении полимерных нанокompозитов.....	71
<i>Щербина Л.А., Курневич Ю.М., Шабловская В.В., Руденок Я.Ю.</i> Синтез волокнообразующих терсополимеров акрилонитрила в присутствии наноразмерных модификаторов	75
<i>Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р.</i> Влияние модифицированной резиновой крошки на свойства эластомерных композиций.....	78

<i>Лапекин Н.И., Брестер А.Е., Шестаков А.А., Лазаренко Н.С., Баннов А.Г.</i> Исследование газочувствительных свойств углеродных нанотрубок к диоксиду азота	82
<i>Яблонская Е.И., Прокопчук Н.Р.</i> Применение дегидратированного касторового масла в качестве биосырья для алкидно-стирольных пленкообразователей	86
<i>Скаскевич А.А., Судан А.</i> Особенности формирования структуры полимерных изделий на основе углепластиков, полученных методом FFF-печати.....	88
<i>Hedi Ben Ahmed.</i> Development of synergetic additive systems for thermal stabilization of water-soluble polymers in the frame of eor application	92
<i>Матвеев Ю.В., Игнатович Ж.В., Докучаев В.Н., Вовк В.И., Костюкевич В.В., Ольховик В.К., Рогачев А.А., Агабеков В.Е.</i> Новые огнестойкие композиционные материалы на основе полиоксадиазольных полимеров.....	93
<i>Потапчик А. Н.</i> Экспресс-метод оценки антикоррозионных свойств и расчета срока службы лакокрасочных покрытий.....	96
<i>Прокопчук Н.Р., Макаревич О.О., Клюев А.Ю.</i> Эпоксидные лакокрасочные покрытия с применением нового лесохимического сырья в качестве отвердителя	100
<i>Попов М.В., Баннов А.Г., Курмашов П.Б., Вишневский К.В.</i> Каталитическая установка для процесса получения водорода каталитическим разложением метана.....	102
<i>Прокопчук Н.Р., Ленартович Л.А., Вишневская Т.А., Можейко Ю. М.</i> Наномодификация полиэтилентерефталата.....	104
<i>Боброва В.В., Долинская Р.М., Касперович А.В., Гугович С.А.</i> Модифицирование эластомерных композиций радиационным облучением.....	107
<i>Ващенко Ю.Н., Хитун В.А., Долинская Р.М.</i> Комозиционные активаторы вулканизации с использованием эфиров жирных кислот для карбоцепных эластомеров	109
<i>Прокопчук Н. Р., Клюев А. Ю., Лаптик И. О., Сырков А.Г.</i> Повышение теплостойкости модельного состава для точного литья ультрадисперсным синтетическим алмазом	111
<i>Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Касперович А.В., Фарафонов В.Н., Ефремов С.А. Антипов А.Ф.</i> Инновационный наполнитель эластомеров на основе растительного сырья.....	113
<i>Богдевич Д.И., Рагожкин Н.С., Валько Н.Г., Касперович А.В.</i> Влияние ультрафиолетового и рентгеновского излучения на структуру и свойства акриловых полимеров	116

<i>Книга В.А., Валько Н.Г. Касперович А.В., Барашко О.Г.</i> Влияние ультрафиолетового и рентгеновского излучения на прочность при разрыве эластомеров	118
<i>Барашко О.Г., Касперович А.В.</i> Новые тенденции при проектировании пользовательского интерфейса ERP-систем	120
<i>Широкова Е.С., Шилов И.Б., Новикова А.Д., Рыкова А.Д., Данилова А.О., Касперович А.В.</i> Получение смесевых термоэластопластов с использованием регенерата	121
<i>Прокопчук Н.Р., Крутько Э.Т., Мартинкевич А.А., Глоба А.И., Якимцова Л.Б.</i> Перспективные термостойкие полимеры. синтез. свойства. применение	123
<i>Люштык А.Ю., Каюшников С.Н., Грабко Ю.В., Цветкова Е.И., Прокопович Я.М., Шашок Ж.С., Усс Е.П., Кротова О.А., Лешкевич А.В.</i> Свойства эластомерных композиций с высокодисперсным кремнекислотным наполнителем	125
<i>Шашок Ж.С., Усс Е.П., Кротова О.А., Лешкевич А.В., Карманова О.В., Тихомиров С.Г.</i> Технические свойства эластомерных композиций с добавками бутилового регенерата	127
<i>Усс Е.П., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Вишневский К.В., Клюев А.Ю.</i> Технологические свойства эластомерных композиций с канифолесодержащими добавками	130
<i>Савицкая Т.Ю., Вишневский К.В.</i> Использование метода ГПХ для оценки молекулярно-массовых характеристик НК различных производителей.....	133
СЕКЦИЯ III. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ.....	
<i>Дернович А.В., Войтов И.В., Вишневский К.В.</i> Переработка нефтешламов. Комплексный подход к проблеме	136
<i>Булавка Ю.А. Стальмах Д.В.</i> Использование отходов топливно-энергетического комплекса в производстве битумных мастик	145
<i>Шевчук В. В., Сумич А. И., Лобкович О. Н., Медведева Н. Д., Сак К. В., Лунай Ю. В.</i> Применение сорбционных материалов для получения очищенного раствора хлорида магния.....	149
<i>Ивановский В.В.</i> Роль экономики замкнутого цикла в развитии цепочек добавленной стоимости химической промышленности.....	152
<i>Мейлиева Л.К., Давлятова З.М., Кадиров Х.И.</i> Ингибирующий коррозию состав на основе продуктов переработки отходов полиэтилентерефталата	156

<i>Позняк Н.И., Осипова Е.О., Шевчук В.В.</i> Очистка полигали- товой руды от хлорида натрия.....	159
<i>Цыганов А.Р., Машерова Н.П., Курило И.И., Панасюгин А.С., Павловский Н.Д.</i> Обезвреживание паров смесевых растворителей адсорбционно-каталитическим методом.....	162
<i>Цыганов А.Р., Машерова Н.П., Курило И.И., Панасюгин А.С., Павловский Н.Д.</i> Использование адсорбционно-каталитического метода для нейтрализации паров производных бензола.....	168
<i>Панасюгин А.С., Цыганов А.Р., Машерова Н.П.</i> Очистка за- масленных сточных вод гальванических производств.....	171
<i>Аллаёров Н.Б., Ваноев Х.М., Дормешкин О.Б.</i> Источники об- разования и качественно-количественный состав сточных вод навоийского горно-металлургического комбината.....	177
<i>Войтов И.В., Дернович А.В.</i> Продукция гидролизного произ- водства – потенциальное сырье органического.....	181
<i>Аврутин О.А., Иванов С.А., Войтов И.В.</i> Мембранные техно- логии и оборудование для очистки сточных вод.....	188
<i>Войтов И.В., Марицун В.Н., Наркевич И.П., Иофик Б.Ш.</i> Об углеродном налоге.....	191
<i>Иофик Б.Ш., Войтов И.В., Чесновицкий К.Г.</i> Перспективы углеродного регулирования.....	193

СЕКЦИЯ IV. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ. ПОВЫ- ШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕПЛООБМЕННОЙ АППАРАТУРЫ ХИ- МИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. ЦИФРОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ.....

<i>Павлечко В.Н.</i> Границы первого участка лопастей в каналах радиально-осевой турбины.....	197
<i>Францкевич В.С., Поспелов А.В., Романовский В.И.</i> Коррозия титановых трубок теплообменного аппарата.....	201
<i>Мытько Д.Ю., Вайтехович П.Е.</i> Влияние геометрических параметров зигзагообразной регулярной структурированной насадки на величину относительного брызгоуноса в массооб- менных аппаратах.....	205
<i>Боровский Д.Н., Козловский В.И., Гребенчук П.С.</i> Помол стеклобоя в мельницах с шаровой загрузкой.....	208
<i>Козловский В.И., Петров О.А., Боровский Д.Н.</i> Расчет диа- метра вала горизонтальной бисерной мельницы.....	212
<i>Мытько Д.Ю., Гребенчук П.С., Петров О.А.</i> Математическое описание агломерации частиц в поле центробежных сил.....	216
<i>Вайтехович П.Е., Хвесько Г.М.</i> Оценка параметров валково- го агрегата для измельчения отходов нефтепереработки.....	220

<i>Высоцкая Н.А., Францкевич В.С.</i> Применение барабанных грануляторов для получения сложносмешанных минеральных удобрений.....	224
<i>Ланкин Р.И., Францкевич В.С., Шаповалов Ю.П.</i> В аппаратах с подвижной насадкой	228
<i>Кобринец В.П., Карпович М.Д., Хаусов И.А.</i> Определение статических и динамических характеристик по основным каналам управления процесса первичной переработки нефти	232
<i>Кобринец В.П., Карпович М.Д., Рассылкин А.</i> Оптимизация процесса ректификации	237
<i>Бакаленко В.И., Дейнека Т.А.</i> Уменьшение погрешности средств измерений.....	243
<i>Санько А.Д., Францкевич В.С.</i> Влияние конструкции песковой насадки на производительность и эффективность гидроциклонов	245
<i>Финогенов Т.А., Крищанович С.Д.</i> Предсказание эффективности работы циклона с помощью нейросети.....	248
<i>Бобр С.Л., Кузьмин В.В.</i> Применение аналитических зависимостей для расчёта диаметра частиц пыли, улавливаемых в циклонах на 50%.....	252
<i>Мошкова А.О., Кузьмин В.В.</i> Определение коэффициента гидравлического сопротивления циклонного пылеуловителя по его геометрическим параметрам.....	256
<i>Кузнецов Я.Г., Карзан С.Н., Зиневич Д.В., Жилинский В.В., Кузей А.М.</i> Формирование и исследование антикоррозионных покрытий на основе электрохимического сплава цинк-никель	260
<i>Калишук Д.Г., Саевич Н.П.</i> Гидравлическое сопротивление массообменных тарелок со стационарными клапанами	263
<i>Олиферович Н.М., Гринюк Д.А., Оробей И.О., Фокин Т.П.</i> Построение современных систем идентификации динамики промышленных объектов управления.....	267
<i>Гринюк Д.А., Олиферович Н.М., Сухорукова И.Г., Роленок Д.И.</i> Эффективное подавление помех в системах регулирования.....	270
<i>Дягилева Н.С.</i> Исследование межсистемных перетоков электроэнергии с целью минимизации затрат в нефтехимическом комплексе	274
<i>Барашко О.Г., Касперович А.В.</i> Новые тенденции при проектировании пользовательского интерфейса ERP-систем	279
<i>Журавков М.А., Лопатин С.Н.</i> Геомеханика глубоких подземных сооружений	280

Научное издание

НЕФТЕХИМИЯ – 2021

Материалы
IV Международного научно-технического
и инвестиционного форума
по химическим технологиям
и нефтегазопереработке

В авторской редакции
Ответственный за выпуск *К. В. Вишневский*
Компьютерная верстка *А. А. Селиванова, Д. С. Жих*
Дизайн обложки *П. П. Падалец*

Подписано в печать 19.11.2021. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 19,53. Уч.-изд. л. 19,76.
Тираж 100 экз. Заказ 367.

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.