



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
АДМИНИСТРАЦИЯ НИЖНЕКАМСКОГО МУНИЦИПАЛЬНОГО РАЙОНА
НИЖНЕКАМСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФГБОУ ВО «КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ»
АО «ТАНЕКО»



ЭКОЛОГИЯ, РЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЕ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

**Материалы Всероссийской
научно-практической конференции**

**19 мая 2017 г.
Нижнекамск**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
АДМИНИСТРАЦИЯ НИЖНЕКАМСКОГО МУНИЦИПАЛЬНОГО РАЙОНА
НИЖНЕКАМСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ(филиал)
ФГБОУ ВО «КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ»
АО «ТАНЕКО»**

**ЭКОЛОГИЯ, РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ
И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
НА ПРЕДПРИЯТИЯХ
НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ**

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
В 2-Х ТОМАХ**

ТОМ 2

**19 МАЯ 2017
НИЖНЕКАМСК**

Э 40 Экология, ресурсосбережение и охрана окружающей среды на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки : материалы Всероссийской научно-практической конференции : в 2-х томах. Т. 2. - Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 2017. – 255 с.

В сборнике рассмотрены актуальные вопросы экологии, охраны окружающей среды и промышленной безопасности на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки. Приведены перспективные разработки энерго- и ресурсосберегающих аппаратов, а также результаты исследований новых материалов и технологий. Представлены задачи промышленной энергетики и энергоэффективности. Проанализированы экономические аспекты природоохранной деятельности.

Редакционная коллегия НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»:

Белова Ирина Михайловна – заведующий редакционно-издательским отделом;

Галеев Эльдар Рафаилович – заместитель директора по научной работе, кандидат технических наук, доцент;

Горбачевский Николай Иванович – заведующий кафедрой электротехники и энергообеспечения предприятий, кандидат технических наук;

Дырдонова Алена Николаевна – заведующий кафедрой экономики и управления, кандидат экономических наук, доцент;

Мохнаткина Елена Гордеевна – заведующий кафедрой химической технологии, кандидат технических наук;

Латыпов Дилшат Назимович – заведующий кафедрой процессов и аппаратов химических технологий, кандидат технических наук, доцент;

Сабанаев Ильдар Арифович – заведующий кафедрой машин и аппаратов химических производств, кандидат технических наук, доцент.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

Дьяконов Герман Сергеевич – ректор ФГБОУ ВО «КНИТУ», вице-президент Академии наук Республики Татарстан, доктор химических наук, профессор.

ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ:

Абдуллин Илнур Абдулович – проректор по научной деятельности и интеграции с производством ФГБОУ ВО «КНИТУ», доктор технических наук, профессор;

Елизаров Виталий Викторович – директор НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», доктор технических наук, доцент.

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА:

Алехин Леонид Степанович – генеральный директор АО «ТАНЕКО»;

Бикмурзин Азат Шаукатович – генеральный директор ПАО «Нижнекамскнефтехим»;

Белова Ирина Михайловна – заведующий редакционно-издательским отделом НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»;

Габдушева Эльвира Наильевна – заместитель директора НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ» по внеучебной работе, кандидат педагогических наук;

Галеев Эльдар Рафаилович – заместитель директора НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ» по научной работе, кандидат технических наук, доцент;

Горбачевский Николай Иванович – заведующий кафедрой электротехники и энергообеспечения предприятий НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», кандидат технических наук;

Долганов Андрей Викторович – заместитель директора НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ» по административной работе и информатизации, кандидат технических наук;

Елизаров Виктор Иванович – советник при ректорате ФГБОУ ВО «КНИТУ», доктор технических наук, профессор;

Земский Дмитрий Николаевич – заведующий кафедрой химической технологии органических веществ НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», кандидат химических наук;

Латыпов Дилишат Назимович – заведующий кафедрой процессов и аппаратов химической технологии НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», кандидат технических наук, доцент;

Ларионова Галина Николаевна – декан факультета экономики и управления НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», кандидат экономических наук, доцент;

Мохнаткина Елена Гордеевна – заведующий кафедрой химической технологии НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», кандидат технических наук;

Никифорова Наталья Ивановна – заместитель директора НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ» по учебно-методической работе, кандидат социологических наук, доцент;

Сабанаев Ильдар Арифович – заведующий кафедрой машин и аппаратов химических производств НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», кандидат технических наук, доцент.

Сабирзянов Айдар Назимович – проректор по научной работе ФГБОУ ВО «КНИТУ», доктор технических наук, профессор;

Сагдеев Айрат Адиевич – декан механического факультета НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», заведующий кафедрой техники и физики низких температур, кандидат технических наук, доцент;

Садыков Айдар Вагизович – декан факультета управления и автоматизации НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», кандидат технических наук, доцент;

Сафиуллина Татьяна Рустамовна – декан технологического факультета НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», заведующий кафедрой химии, кандидат химических наук, доцент;

Фаретдинов Айдар Рафисович – заместитель руководителя Исполнительного комитета Нижнекамского муниципального района (по социальным вопросам).

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

Дырдонова Алена Николаевна – заведующий кафедрой экономики и управления НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», кандидат экономических наук, доцент.

ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕКРЕТАРЬ:

Валеев Ильвир Миназалиевич – начальник информационно-вычислительного центра НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ».

ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФОКАТИОНИТА LEWATIT K2620 В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОБУТИЛМАЛЕАТА

Несмотря на широкую область применения малеинового ангидрида лишь некоторые эфиры на его основе находят применение в промышленности. Так, диизобутиловый и диэтиловый эфиры малеинового ангидрида используются как сырье в органическом синтезе, десиканты для хлопчатника, инсектициды, антиокислители жиров, находят применение в производстве смол и быстровысыхающих лаков [1]. В последнее время весьма актуально направление модификации защитных покрытий с целью улучшения их качественных свойств и эксплуатационных характеристик. В работе [2] показано, что моноэфиры малеиновой кислоты используются и в качестве модификаторов ударопрочностных и вязкоупругих свойств полимерных материалов. Данная работа направлена на описание особенностей синтеза изобутилового эфира малеинового ангидрида, который может найти применение в качестве адгезионной добавки к полимерным материалам и пленкообразователям на основе органических и природных смол.

Эфиры малеинового ангидрида получают его обработкой спиртом в кислой среде в присутствии серной кислоты. Возможность образования побочных продуктов, в том числе и полимеров, загрязняющих целевые продукты, трудность очистки от не вступившего в реакцию спирта являются недостатками метода гомогенного кислотного катализа. Кроме того, серная кислота может вызывать коррозию оборудования. В последнее время разработан метод получения некоторых эфиров органических кислот этерификацией кислоты соответствующими спиртами в присутствии ионообменных смол. В данной работе следует рассмотреть процесс синтеза изобутилового эфира малеиновой кислоты с использованием двух кислотных катализаторов – серной кислоты и сульфокатионита на основе сшитого полистирола Lewatit K 2620.

Синтез изобутилового эфира малеиновой кислоты проводят при эквимолярном количестве изобутилового спирта и малеинового ангидрида в реакторе изотермического типа, снабженным механическим перемешивающим устройством при температурах 90, 100, 110 °С концентрации катализатора в системе $c=1,15$ моль/л. Процессы проводились в течение 2,5 часов и сопровождалась отбором проб для определения конверсии малеинового ангидрида. Методика определения свободного малеинового ангидрида основана на его многократной экстракции в водную вытяжку с последующим титрованием карбоксильных групп щелочью [3]. Полученные данные пересчитаны в конверсию и представлены на рисунке 1.

Из рисунка 1 можно сделать вывод, что малеиновый ангидрид наиболее активно вступает в реакцию с изобутиловым спиртом в первые 30 минут взаимодействия. За последующие 2 часа реакции конверсия ангидрида увеличивается в среднем в 1,21 раза при использовании катионитного катализатора и в 1,71 раза при использовании серной кислоты. Однако следует учесть, что степень превращения малеинового ангидрида в реакциях с использованием катионитного катализатора во всех случаях имеет более высокие значения по сравнению с конверсией ангидрида на серной кислоте. Также по данным рисунка 1 можно увидеть, что конверсия малеинового ангидрида зависит от температуры реакции и принимает более высокие значения при ее увеличении. Максимальные показатели степени превращения малеинового ангидрида достигаются при температуре 110 °С: 67,33 % - при использовании серной кислоты и 85,77 % при использовании катионита Lewatit K 2620. По полученным данным с учетом более полной конверсии ангидрида целесообразно использование катионитного катализатора.

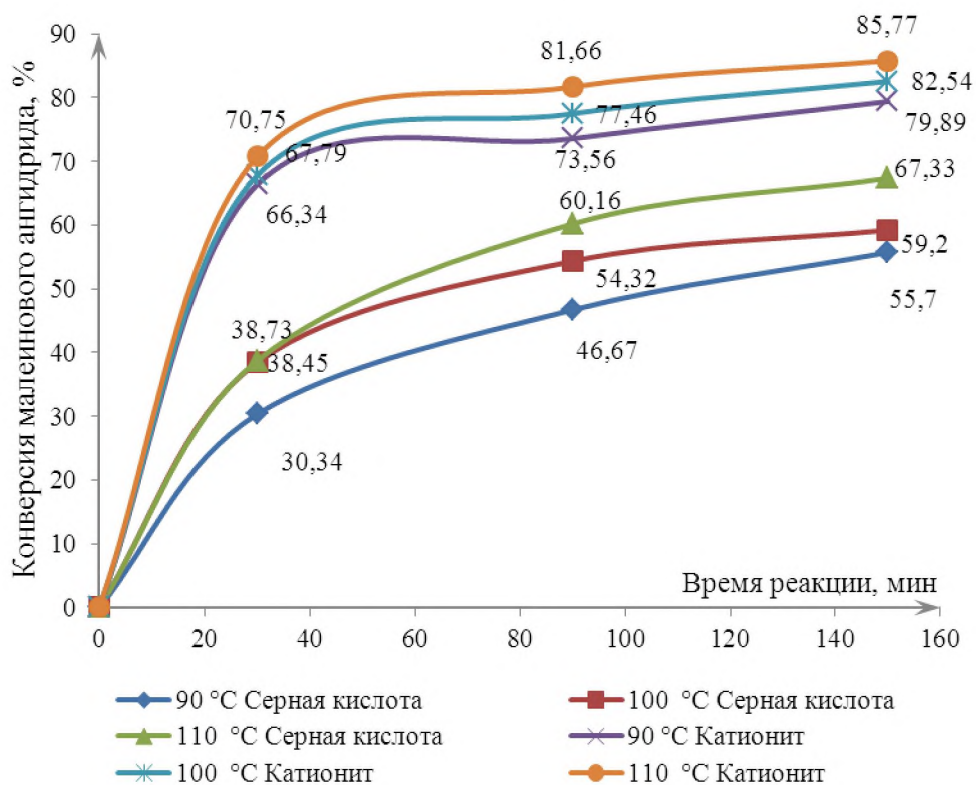


Рис. 1. Зависимость конверсии малеинового ангидрида от времени реакции и температурного режима

Определение состава реакционной смеси взаимодействия малеинового ангидрида с изобутиловым спиртом на сульфокатионитном катализаторе проведено хроматографическим методом. Сравнительный анализ времени удерживания четыреххлористого углерода (растворителя пробы), изобутанола и малеинового ангидрида позволяет сделать выводы о компонентном составе смеси (рисунок 2): 1 – непревращенный изобутиловый спирт; 2 – растворитель; 3 - непревращенный малеиновый ангидрид; 4 – изобутиловый эфир малеиновой кислоты.

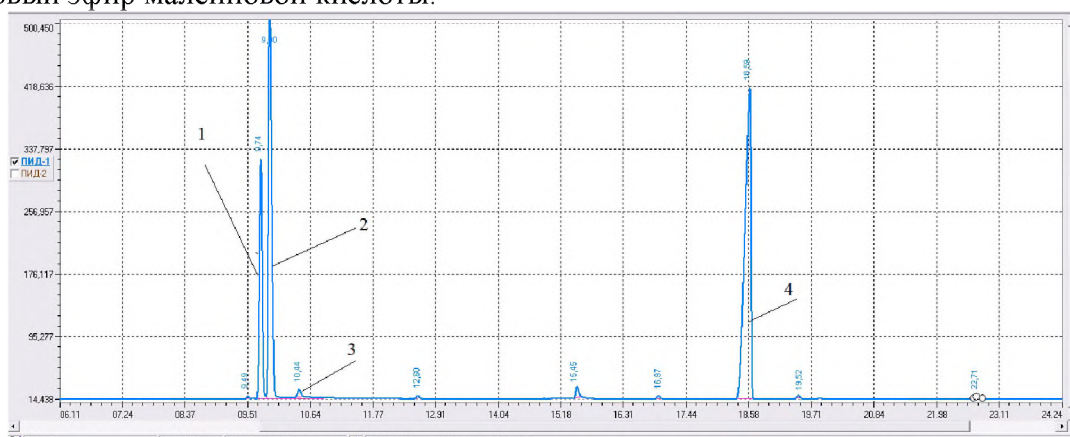


Рис. 2. Хроматограмма реакционной смеси взаимодействия малеинового ангидрида и изобутилового спирта в виде 20%-ного раствора в четыреххлористом углероде

Реакционные смеси разгонялась на фракции при атмосферном давлении. По результатам разгонки смесей были определены конверсия спирта и выход эфиров (рисунок 3 и 4).

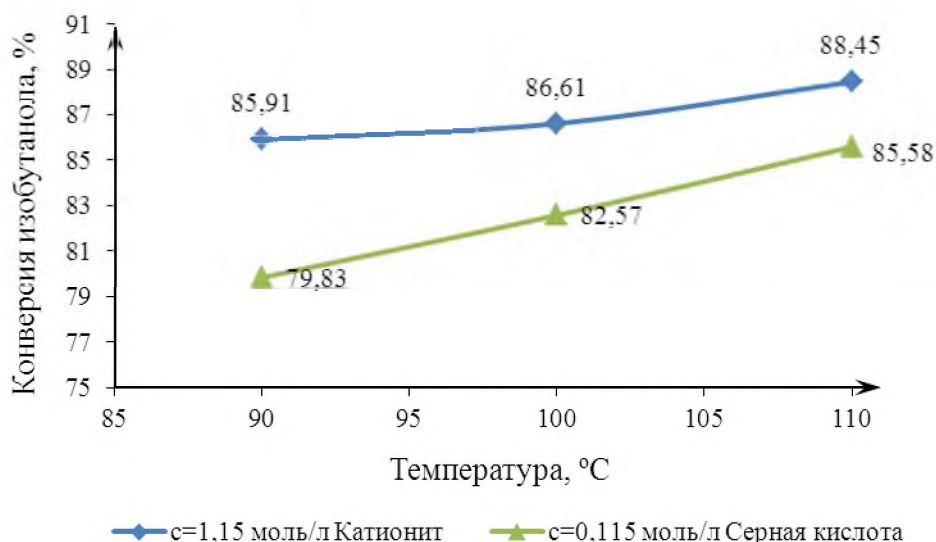


Рис. 3. Значение степени превращения изобутанола в реакции синтеза изобутилового эфира малеиновой кислоты

Из рисунка 3 можно увидеть, что конверсия изобутилового спирта при использовании серной кислоты несколько ниже, чем в случае применения катионитного катализатора. Максимальная степень конверсии спирта при использовании катионитного катализатора составит 88,45 % и 85,58 % при использовании серной кислоты.

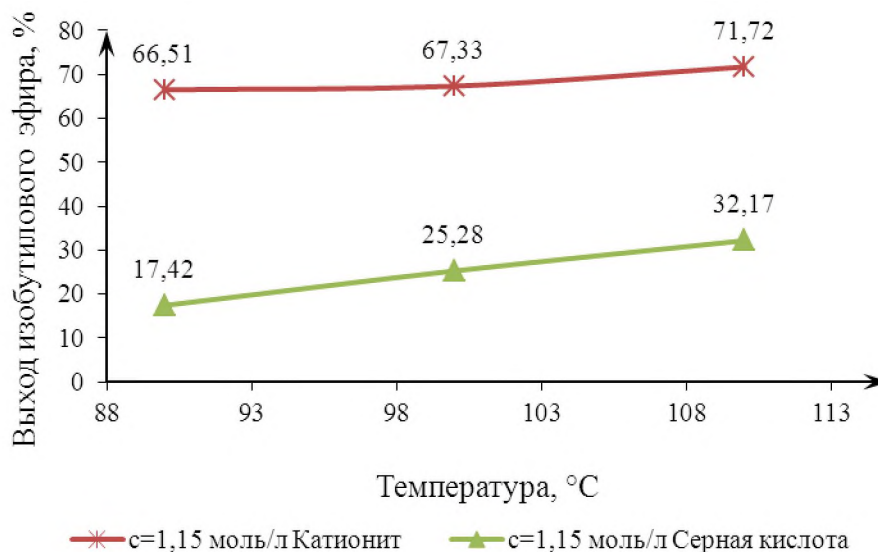


Рис.4. Выход изобутилового эфира малеиновой кислоты

Из рисунка 4 можно сделать вывод, что с увеличением температуры реакции выход эфиров малеиновой кислоты возрастает. Однако, выход этилового эфира при использовании серной кислоты в качестве катализатора значительно ниже, что свидетельствует о развитии побочных реакций и объясняется более низкими показателями степени превращения исходных веществ. Максимальный выход эфиров составляет 71,72 % (катализатор Lewatit K2620) и 32,17 % (катализатор – серная кислота). По полученным значениям выхода целевого продукта – эфира малеиновой кислоты рациональным наблюдается использование катионитного катализатора.

Таким образом, проведено сравнение показателей процесса синтеза изобутилового эфира малеиновой кислоты с использованием двух кислотных катализаторов. Выявлено, что применение в качестве катализатора сульфокатионита Lewatit K2620 способствует достижению более полной степени превращения малеинового ангидрида и более высоких показателей выхода целевого продукта при всех рассматриваемых температурных режимах процесса. Оптимальная температура синтеза – 110 °C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химические реактивы и высокочистые химические вещества. Каталог/ О. А. Гольдина Ю.С., Кузнецова Т.Г. Иванова и др.— 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1990.
2. Васильев, В.А. Модификация изопренового каучука моноэфирами малеиновой кислоты/ Васильев В.А., Хвостик Г.М., Смирнов В.П., Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Баженов Ю.П., Сланевский А.А.//Каучук и резина. – 2010 г. - №6. – с.2-7.
3. Байбаева С.Т., Миркинд Л.А., Крылова Л.П., Навяжская Л.А., Салова А.С. Методы анализа лакокрасочных материалов. М., Химия, 1974, 472 с, с. 114-115.

Барминова Т.И.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭФИРОВ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В настоящее время малеиновый ангидрид является востребованным продуктом малотоннажной органической химии и находит применение во многих областях промышленности и хозяйства ввиду большой реакционной способности [1]. Важной областью применения малеинового ангидрида является промышленность покрытий, направленная на придание поверхностному слою изделий защитных свойств. Известно также, что продукты взаимодействия малеинового ангидрида со спиртами (эфиры) являются зарекомендованными усилителями адгезии, модификаторами ударопрочностных свойств пленкообразователей и когезионных свойств каучуков [2]. Весьма актуальной становится разработка способов модифицирования защитных материалов компонентами, способствующих улучшению свойств и характеристик продуктов. Данная работа направлена на описание особенностей синтеза этилового эфира малеинового ангидрида, который может найти применение в качестве адгезионной добавки к полимерным материалам и пленкообразователям на основе органических и природных смол.

Существующий метод получения эфиров малеинового ангидрида основан его на взаимодействии со спиртами в присутствии серной кислоты. Возможность образования побочных продуктов, в том числе и полимеров, загрязняющих целевые продукты, трудность очистки от не вступившего в реакцию спирта являются недостатками метода гомогенного кислотного катализа. Кроме того, серная кислота может вызывать коррозию оборудования. В последнее время разработан метод получения некоторых эфиров органических кислот этерификацией кислоты соответствующими спиртами в присутствии ионообменных смол. В данной работе следует рассмотреть процесс синтеза этилового эфира малеиновой кислоты с использованием двух кислотных катализаторов – серной кислоты и сульфокатионита на основе сшитого полистирола Lewatit K2620.

Синтез этилового эфира малеиновой кислоты проводят при эквимольном количестве этилового спирта и малеинового ангидрида в реакторе изотермического типа, снабженным механическим перемешивающим устройством при температурах 65, 75, 85 °С концентрации катализаторов в системе $c=1,15$ моль/л. Процессы проводились в течение 2,5 часов и сопровождалась отбором проб для определения конверсии малеинового ангидрида. Методика определения свободного малеинового ангидрида основана на его многократной экстракции в водную вытяжку с последующим титрованием карбоксильных групп щелочью [3]. Полученные данные пересчитаны в конверсию и представлены на рисунке 1.

Из рисунка 1 можно сделать вывод, что малеиновый ангидрид наиболее активно вступает в реакцию с этиловым спиртом в первые 30 минут взаимодействия. За последующие 2 часа реакции конверсия ангидрида увеличивается в среднем в 1,34 раза при использовании катионитного катализатора и в 1,65 раза при использовании серной кислоты. Однако следует учесть, что степень превращения малеинового ангидрида в реакциях с

использованием катионитного катализатора во всех случаях имеет более высокие значения по сравнению с конверсией ангидрида на серной кислоте. Также по данным рисунка 1 можно увидеть, что конверсия МА зависит от температуры реакции и принимает более высокие значения при ее увеличении. Максимальные показатели степени превращения малеинового ангидрида достигаются при температуре 85 °С: 67,20 % - при использовании серной кислоты и 82,23 % при использовании катионита Lewatit K2620. По полученным данным с учетом более полной конверсии ангидрида целесообразно использование катионитного катализатора.

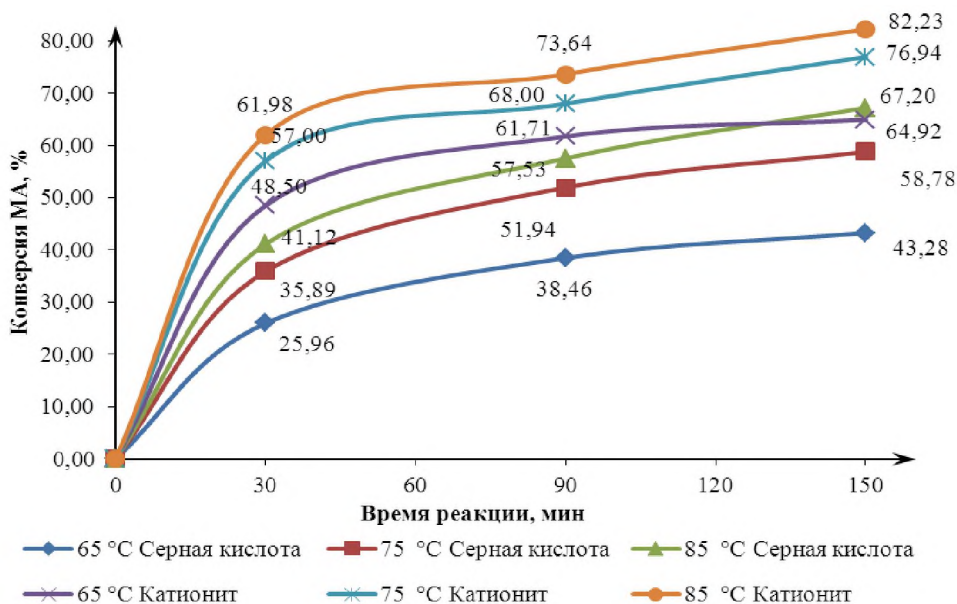


Рис. 1. Зависимость конверсии малеинового ангидрида от времени реакции и температурного режима

Определение состава реакционной смеси взаимодействия малеинового ангидрида с этанолом на сульфокатионитном катализаторе проведено хроматографическим методом. Сравнительный анализ времени удерживания четыреххлористого углерода (растворителя пробы), этанола и малеинового ангидрида позволяет сделать выводы о компонентном составе смеси (рисунок 2): 1 – непревращенный этиловый спирт; 2 – побочный продукт; 3 – растворитель; 4 – непревращенный малеиновый ангидрид; 5 и 6 – моно-и-диэтиловый эфир малеиновой кислоты.

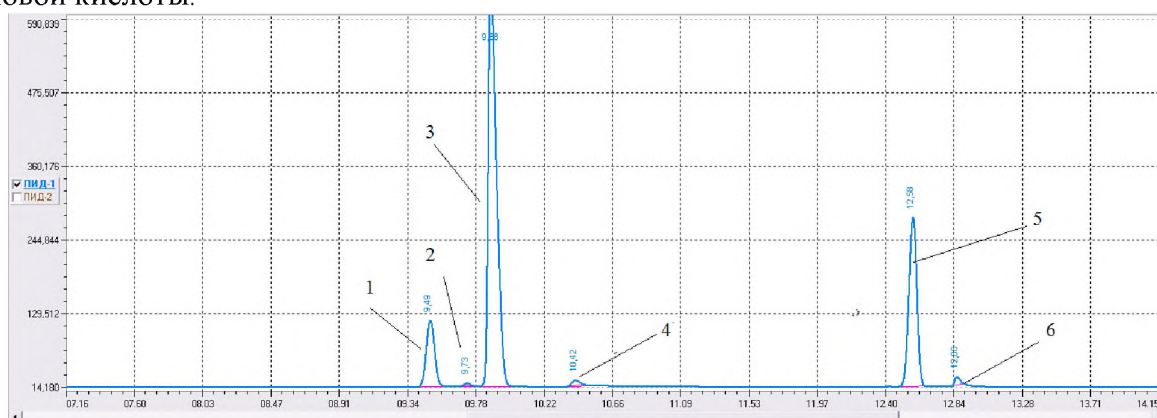


Рис. 2. Хроматограмма реакционной смеси взаимодействия малеинового ангидрида и этилового спирта в виде 20%-ного раствора в четыреххлористом углероде

Реакционные смеси разгонялась на фракции при атмосферном давлении. По результатам разгонки смесей были определены конверсия этанола и выход эфиров (рисунок 3 и 4).

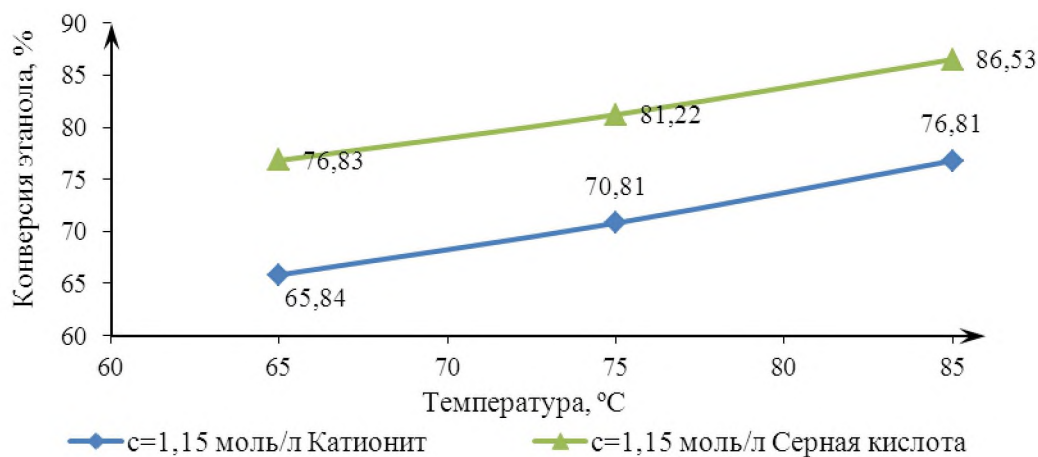


Рис. 3. Значение степени превращения этанола в реакции синтеза этилового эфира малеиновой кислоты

Из рисунка 3 можно увидеть, что при использовании сернокислотного катализатора конверсия этилового спирта принимает большие значения по сравнению с катионитным катализатором, однако степень превращения малеинового ангидрида согласно рисунку 1 при этом меньше. Следовательно, можно сделать предположение, что в процессе синтеза эфиров малеинового ангидрида на серной кислоте наблюдается образование большего количества диэтилового эфира малеиновой кислоты, а при использовании катионитного катализатора образуется в большем количестве моноэтиловый эфир. Максимальная конверсия этанола составляет 86,53 % при использовании серной кислоты и 76,81 % при использовании катионита.

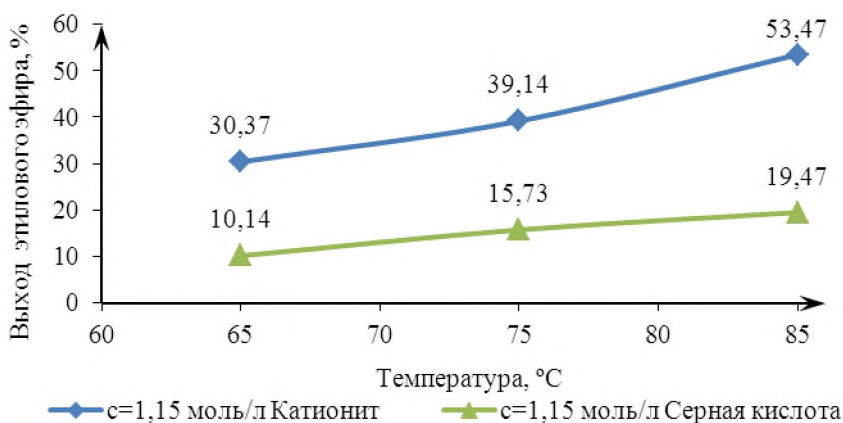


Рис.4. Выход этилового эфира малеиновой кислоты

Из рисунка 4 можно сделать вывод, что с увеличением температуры реакции выход эфиров малеиновой кислоты возрастает. Однако, выход этилового эфира при использовании серной кислоты в качестве катализатора значительно ниже, что свидетельствует о развитии побочных реакций. Максимальный выход эфиров составляет 53,74 % (катализатор Lewatit K2620) и 19,47 % (катализатор – серная кислота). По полученным значениям выхода целевого продукта – эфира малеиновой кислоты рациональным наблюдается использование катионитного катализатора.

Таким образом, проведено сравнение показателей процесса синтеза этилового эфира малеиновой кислоты с использованием двух кислотных катализаторов. Выявлено, что применение в качестве катализатора сульфокатионита Lewatit K2620 способствует достижению более полной степени превращения малеинового ангидрида и более высоких показателей выхода целевого продукта при всех рассматриваемых температурных режимах процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пэйн Г.Ф. Технология органических покрытий. Том 1. Масла, смолы, лаки и полимеры. Пер. с англ. Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. - 1959. - 760 с.

2. Васильев, В.А. Модификация изопренового каучука моноэфирами малеиновой кислоты/ Васильев В.А., Хвостик Г.М., Смирнов В.П., Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Баженов Ю.П., Сланевский А.А.//Каучук и резина. – 2010 г. - №6. – с.2-7.

3. Байбаева С.Т., Миркин Л.А., Крылова Л.П., Навяжская Л.А., Салова А.С. Методы анализа лакокрасочных материалов. М., Химия, 1974, 472 с, с. 114-115.

*Валиев А.Д. ,
Земский Д.Н.*

*Нижекамский химико-технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»*

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА НЕКОНДИЦИОННОГО ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимерная индустрия является одной из перспективных отраслей промышленности. Человечество неразрывно связано с развитием промышленности высокомолекулярных соединений – производятся новые и модифицируются имеющиеся полимеры, совершенствуются технологии их производства и переработки, создаются изделия с новыми свойствами, благодаря которым полимеры находят повсеместное применение. Однако, в процессе производства и эксплуатации образуются немалое количество отходов, которые требуют квалифицированной переработки и утилизации [1, 2].

Среди известных способов утилизации полимерных отходов [3, 4] наиболее универсальными являются процессы термической и каталитической деструкции. Из жидкости, полученной в результате пиролиза в настоящий момент времени научились добывать синтетическое топливо, которое после дополнительной очистки может быть использовано в двигателях внутреннего сгорания. На сегодняшний день широко исследуются процессы переработки полимерных отходов с применением катализаторов [5-7].

Каталитический крекинг является одним из важнейших процессов, обеспечивающий углубление процесса переработки нефти, служащий для получения дополнительного количества светлых фракций: жирных газов, высокооктанового бензина и легкого газойля. Трудность осуществления каталитической переработки полимерных материалов заключается в необходимости их предварительной обработки. При фракционировании продуктов термической деструкции отходов синтетического каучука помимо светлых дистиллятов образуются тяжелые фракции, которые можно подвергнуть каталитической обработке с целью получения дополнительного количества ценных продуктов. Целью данной работы было исследование возможности получения углеводородов путем каталитического крекинга продуктов термолиза синтетических высокомолекулярных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс каталитического крекинга проводили на установке со стационарным слоем катализатора, в качестве которого был использован цеолитный катализатор на основе NaX (насыпная плотность — 0.65 г/см³, средний диаметр частиц – 2-4.5 мм, форма гранул экструдат). Температура в зоне реакции варьировалась в пределах от 400 до 550 °С, объемная скорость подачи сырья – от 1 до 5 ч⁻¹. На рисунке 1 представлена схема лабораторной установки каталитического крекинга со стационарным слоем катализатора.

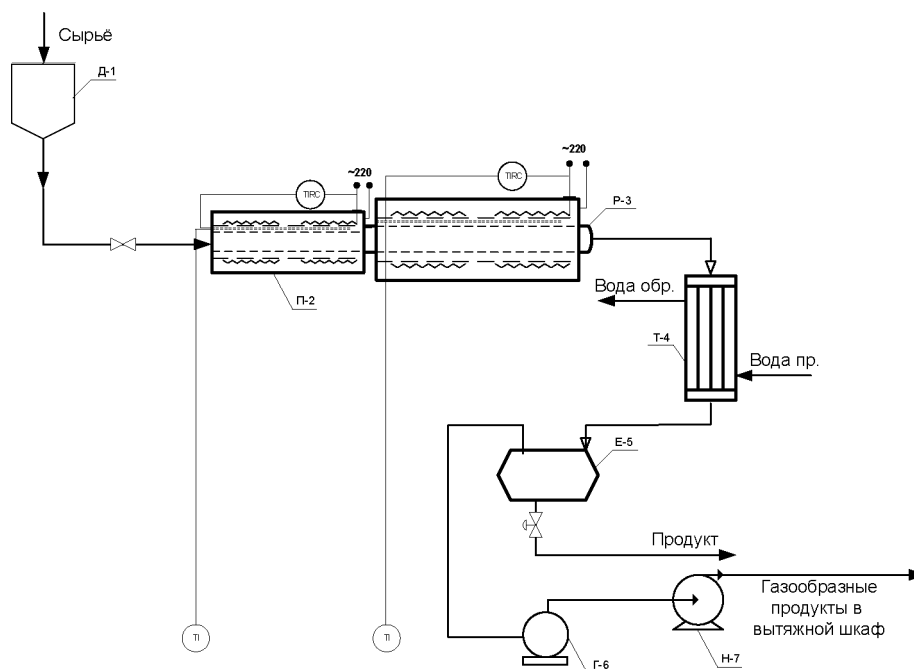


Рис 1. Схема лабораторной установки каталитического крекинга

Перед началом работы установка продувается азотом. Исходное сырьё взвешивается и загружается в шприцевой дозатор Д-1, из которого поступает на предварительный нагрев и испарение в печь-пиролизер П-2. В печи исходное сырьё нагревается до 300 °С. Из печи нагретое сырьё подается в реактор Р-3, в котором с помощью электрообогревателя поддерживается необходимая температура процесса. Объем реактора составляет 100 см³. Пары продуктов после реактора проходят теплообменник Т-4 и поступают в емкость-сепаратор Е-5, где накапливается жидкая фаза. Из емкости-сепаратора Е-7 газовая фаза попадает в газовые часы Г-6, с помощью которых происходит замер их количества, а затем сбрасывается через вентилятор Н-7 в атмосферу или попадает в газосборник.

Вязкость кинематическая определена при 25 °С по ГОСТ 33-2000. Содержание двойных связей оценивалось по методике определения йодного числа согласно ГОСТ 2070-82. Температура вспышки определялась по ГОСТ 6356-75. Плотность углеводородов определялась по ГОСТ Р 51069. Хроматографический анализ был проведен на хроматографе «КристалЛюкс-4000М» в режиме программирования температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основными варьируемыми параметрами в ходе данного исследования были объемная скорость подачи сырья и температура в зоне реакции. Зависимость конверсии процесса от температуры и объемной скорости представлена на рисунке 2.

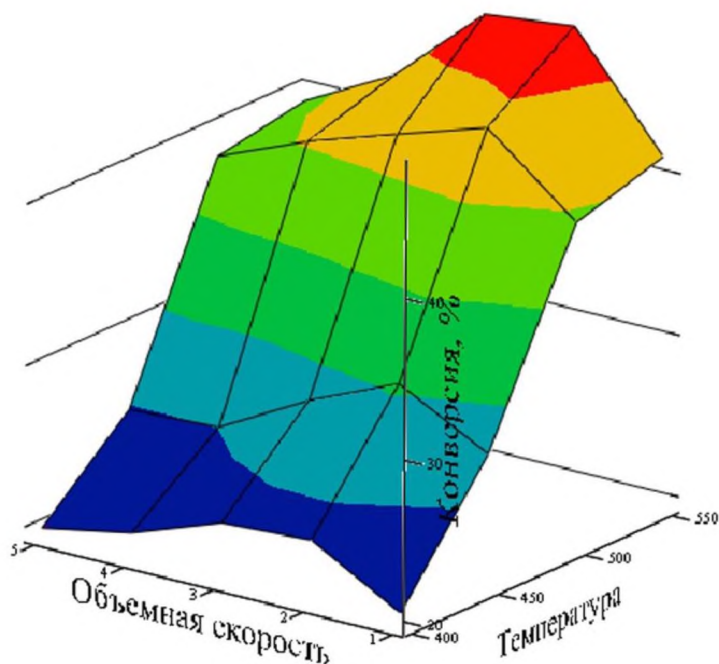


Рис 2. Зависимость конверсии процесса от температуры и объемной скорости подачи сырья

В самом начале была проведена серия опытов по исследованию влияния скорости подачи сырья на выход светлых продуктов. Опыты были проведены при температуре 500 °С. Было выявлено, что при скоростях выше 3 ч⁻¹ наблюдается высокое газообразование и малый выход жидких продуктов. При скоростях ниже 2 ч⁻¹ катализатор быстро подвергается коксованию, вследствие этого сырье подвергается крекингу не полностью.

Далее при скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ была проведена серия экспериментов при различных температурах. Полученные фракции подверглись разделению на бензиновую (т.кип до 200 °С) и дизельную (т.кип 200-300 °С) фракции. Фракционный состав, массовое распределение фракций по температурам кипения, а также физико-химические свойства полученных продуктов представлены на рисунке 3 в таблице 1.

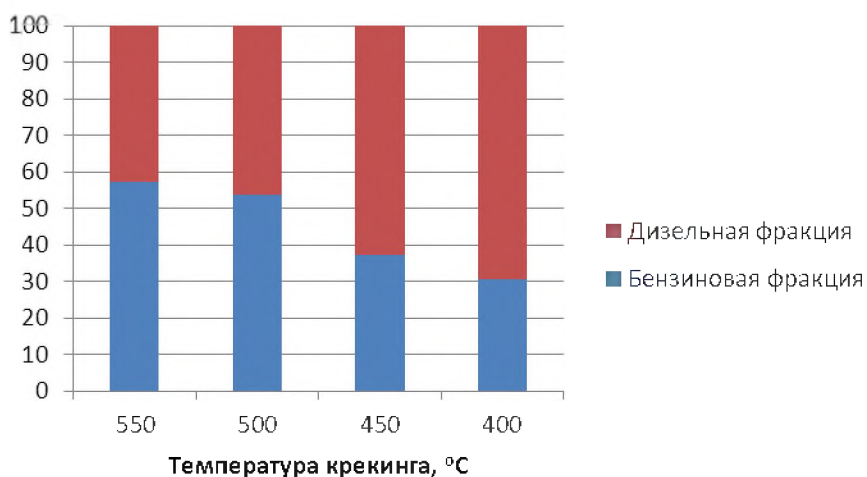


Рис 3. Состав жидких продукта процесса каталитического крекинга

Таблица 1

Физико-химические свойства бензиновой и дизельной фракций

Температура процесса	Исходное сырье	Бензиновая фракция				Дизельная фракция			
		400	450	500	550	400	450	500	550
Интервал кипения, °С	100-426	115-200	82-200	54-200	63-200	200-295	200-289	200-283	200-280
Плотность, при 20 °С кг/м ³	820	787	794	778	789	809	810	831	836
Вязкость кинематическая при 20° С, мм ² /с	2,69	0,719	0,722	0,716	0,723	3,15	2,14	1,556	1,678
Показатель преломления	1,49	1,464	1,468	1,464	1,466	1,477	1,477	1,494	1,495
Йодное число, г J ₂ /100 мл	-	22,2	23,1	24,5	22,5	18	16,5	17	16,6
Внешний вид	темно зеленая	светло - желтая прозрачная	светло - желтая прозрачная	светло - желтая прозрачная	светло-желтая прозрачная	зеленая, прозрачная	желто-зеленая, прозрачная	желто-зеленая, прозрачная	желто-зеленая, прозрачная

ВЫВОД

В данной работе изучена возможность переработки продуктов термолиза некондиционного синтетического полиизопренового каучука в процессе каталитического крекинга. Исследовано влияние температуры и объемной скорости подачи сырья на фракционный состав продуктов и конверсию процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.И. Новожилова, Д.Н. Земский, С.К. Курлянд, Б.Р. Садыков, Г.А. Калабин // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2014. № 6. С. 22.
2. А.И. Новожилова, Д.Н. Земский, С.К. Курлянд // Каучук и резина. 2015. № 6. С. 36.
3. М.В. Базунова, Ю.А. Прочухан // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 4. С. 875.
4. Д.А. Володина, С.В. Азарова, Е.В. Перегудина // Молодой учёный. 2015. № 11. С. 535.
5. О. А. Пахманова, С. В. Антонов, К. И. Дементьев, И. М. Герзелиев, С. Н. Хаджиев // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 6. С. 432.
6. Пат. 2522615 РФ // Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН). 2014. 20. С.
7. И.С. Корнеев, А.М. Костин, В.Ф. Швец, Ю.П. Сучков, Р.А. Козловский // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 6. С. 44.

*Воробьев П.Б.,
Михайловская Т.П.,
Жексен Г.*

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Казахстан, г. Алматы

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ ТОЛУОЛА И П-КСИЛОЛА

В Казахстане в последнее время уделяется большое внимание вопросам переработки углеводородного сырья.

Выделяемые из ароматической фракции нефтепереработки толуол и п-ксилол широко применяются в качестве исходного сырья для органического синтеза.

На Атырауском НПЗ завершено строительство комплекса по производству ароматических углеводородов с целью выпуска п-ксилола – базового сырья для нефтехимической отрасли, получены первые партии бензола и п-ксилола. Введение в эксплуатацию нового комплекса значительно сократит выбросы завода, что позволит улучшить экологию в регионе.

В АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» проводятся фундаментальные исследования в области каталитической переработки ароматических углеводородов в винил-, кислород- и азотсодержащие функциональные производные бензола, которые являются ценными мономерами для производства полимеров различного назначения. Одно из направлений работ связано с исследованиями в области окислительного аммонолиза алкилбензолов, так как это дает возможность получения нитрилов, находящих широкое применение: бензонитрил - сырье в производстве гуанамино-формальдегидных смол, а на основе терефталодинитрила получают термостойкие полимеры.

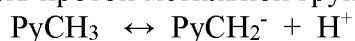
Вопросам создания новых эффективных катализаторов окислительного аммонолиза толуола и п-ксилола уделяется большое внимание. В окислительном аммонолизе толуола и п-ксилола на установке проточного типа испытаны оксиднованадиевые катализаторы, модифицированные диоксидами циркония и титана. Полученные результаты показали, что степень превращения п-ксилола на ванадий-титан-циркониевом катализаторе выше, чем степень превращения толуола, что свидетельствует о его более высокой реакционной способности в окислительном аммонолизе.

Этот катализатор способствует понижению оптимальной температуры процесса до 300 °С. Основным продуктом окислительного аммонолиза толуола является бензонитрил, наибольший выход которого при подаче 23 г толуола на 1 л катализатора в час и мольном соотношении исходных реагентов толуол:O₂(воздуха):NH₃=1:22,5:14 составил 59 %.

Продуктами окислительного аммонолиза п-ксилола на этом образце катализатора являются п-толуонитрил и динитрил терефталевой кислоты. Выход их существенно зависит от состава применяемого катализатора. Одним из первичных продуктов реакции является п-толуонитрил, который обычно образуется в низкотемпературной области. При повышении температуры основным продуктом становится динитрил терефталевой кислоты.

Для получения теоретических оценок реакционной способности метильных групп толуола и п-ксилола в виде энтальпии их депротонирования нами была проведена полная оптимизация молекул исходных соединений и соответствующих карбанионов с применением полуэмпирических методов MNDO [1] (таблица 1).

При этом исходили из того, что толуол и п-ксилол являются слабыми СН-кислотами [2] и под действием нуклеофильного кислорода поверхности ванадийоксидных катализаторов [3] способны отдавать протон метильной группы с образованием карбаниона:



Энтальпию депротонирования метильной группы рассчитывали по формуле

$$DPE = \Delta H_f(H^+) + \Delta H_f(RyCH_2^-) - \Delta H_f(RyCH_3).$$

Здесь $\Delta H_f(H^+)$, $\Delta H_f(RyCH_2^-)$ и $\Delta H_f(RyCH_3)$ - энтальпии образования протона, карбаниона и молекулы метилпиридина, рассчитанные полуэмпирическим методом.

Анализ результатов квантово-химических расчетов показывает, что полуэмпирический метод (таблица 1) правильно отражает закономерности общей реакционной способности субстратов и относительной реакционной способности метильных групп толуола и п-ксилола.

Таблица 1

Энтальпии образования метилбензолов, соответствующих анионов (ΔH_f), отрыва протонов от алкильных заместителей в газовой фазе (DPE), рассчитанные методом MNDO

Исходное вещество	ΔH_f , кДж·моль ⁻¹ ^{а)}		DPE, ^{б)} кДж·моль ⁻¹
	Молекулы	Аниона	
Толуол	56	77	1557
п-Ксилол	24	31	1544

Примечания. ^{а)} $\Delta H_f(H^+) = 1536$ кДж·моль⁻¹, ^{б)} $DPE = 1536 + \Delta H_f(\text{анион}) - \Delta H_f(\text{молекула})$.

Моделирование адсорбционного взаимодействия субстратов плоскостью кольца с кислотным центром Льюиса (катион ванадия) с использованием различных неэмпирических методов с базисом LanL2DZ (таблица 2) показало, что и в связанном с активным центром ванадийоксидного катализатора состоянии метильная группа п-ксилола легче отдает протон, чем метильный заместитель толуола. Надо полагать, этим объясняется более высокая реакционная способность п-ксилола в условиях окислительного аммонолиза.

При использовании неэмпирических расчетов энтальпию депротонирования вычисляли по разнице между полными энергиями связанных с кислотным центром Льюиса аниона и молекулы, которые приводятся в атомных единицах (1 ат. ед. = 2625,5 кДж·моль⁻¹). В результате присоединения отрываемого от метильной группы протона к ванадильному кислороду образуется новая связь V⁺-O-H и выделяется энергия, компенсирующая затраты энергии на гетеролитический разрыв связи C-H [4]. В результате величина DPE оказывается значительно ниже, чем энергия гетеролитического разрыва связи C-H в газовой фазе и в адсорбированном состоянии.

Таблица 2

Полные энергии связанных плоскостью кольца с льюисовским кислотным центром ванадийоксидного катализатора метилбензолов, их карбанионов ($E_{\text{полн}}$), энтальпия депротонирования метильной группы с компенсацией энергии за счет переноса протона на ванадильный кислород (DPE), рассчитанные различными методами с базисом LanL2DZ

Исходное соединение	$-E_{\text{полн}}$, ат. ед.		DPE ¹ , кДж·моль ⁻¹
	Хемисорбированная молекула (метод)	Хемосорбированный карбанион (метод)	
Толуол /ЛКЦ	569,6140 (B3LYP)	569,5713 (B3LYP)	112,1
	569,4438 (RB3PW91)	569,3982 (RB3PW91)	119,7
п-Ксилол /ЛКЦ	608,9295 (B3LYP)	608,8872772 (B3LYP)	110,8
	608,7466 (RB3PW91)	608,7017 (RB3PW91)	117,9

Примечание. ¹ $DPE = (E_{\text{анион/ЛКЦ}} - E_{\text{молекула/ЛКЦ}}) \cdot 2625,46$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кларк Т. Компьютерная химия. – М.: Мир, 1990. – 383 с.
2. Крам Д. Основы химии карбанионов. – М.: Мир, 1967. – 300 с.

3. Марголис Л.Я. Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах. – М.: Химия, 1977. – 328 с.
4. Боресков Г.К. Сущность каталитического действия // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1977. – Т. XXII, вып. 5. – С. 495-505.

*Гадельшина И.Н.,
Зенитова Л.Ю.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИММОБИЛИЗАЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИЛИЛИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

На протяжении длительного времени для наружной иммобилизации неизменно используется гипсовая повязка. При своих неоспоримых достоинствах она имеет и большое количество недостатков. К ним относятся: большой вес; ломкость при эксплуатации, особенно при функциональных нагрузках; загрязнение повязки как снаружи, так и изнутри, кожными выделениями; при попадании воды гипс размокает и теряет свои характерные свойства, что требует неоднократных замен повязки при длительных сроках лечения.

В амбулаторной и стационарной травматологической практике применяются, как правило, два вида гипсовых повязок: лангетные и циркулярные [1].

Лангетная повязка представляет собой полосу из прогипсованного материала определенной длины и толщины. Она прибинтовывается к конечности, охватывает её в виде желоба и позволяет достичь достаточно прочной фиксации, избежать осложнений, связанных с увеличением объёма конечности из-за отека. Это особенно важно для амбулаторных больных, которые не находятся под постоянным контролем медицинского персонала (рис. 1а).

Циркулярная, или сплошная, повязка покрывает конечность по всей окружности, представляя собой как бы панцирь (рис. 1б). Если по какой-либо причине произойдет увеличение объёма конечности в глухой гипсовой повязке, это может привести к сдавлению тканей с серьезными последствиями. Поэтому накладывать сразу циркулярную гипсовую повязку на конечность опасно, особенно амбулаторным больным.

Тутор является разновидностью циркулярной повязки (рис. 1в), это укороченная повязка, которая фиксирует либо один сегмент конечности, либо два соседних сегмента с суставом, образованным ими без захвата кисти и стопы.



Рис. 1. Виды гипсовых повязок: а — лангета; б — циркуляционная повязка; в — тутор

Изучая мировой опыт развития методов наружной фиксации можно заметить что в последние 15-20 лет во многих случаях на смену гипсовым повязкам приходят фиксаторы из полимерных материалов. Сохраняя положительные качества гипса, они имеют ряд эксплуатационных преимуществ: повязки из бинта прочны, воздухопроницаемы и долговечны; в несколько раз легче гипса, что повышает мобильность пациента; выдерживает нагрузку веса тела уже через 30 минут после наложения; материал пропускает испарения со стороны кожи и кислород с внешней стороны, препятствует возникновению зуда и мацерации; повязка не боится влаги, поэтому пациент может принимать душ; пропускает рентгеновские лучи.

Первые упоминания о применении ПУ в композициях, заменяющих гипс, относятся к 1984 году.

Термопластичный материал синтезируют в две стадии в присутствии поликапролактона (60-100 частей на 5-40 частей ПУ) взаимодействием стехиометрических количеств полиизоцианатов [2].

Но наиболее выгодным материалом с точки зрения его применения представляет СПУ, отверждаемый водой.

В литературе представлено немного исследований, посвященных рецептуростроению (СПУ) материалов.

Основные достоинства СПУ-материалов [3, 4]: однокомпонентные, отверждаются влагой воздуха; экологически безопасны (не содержат токсичных свободных NCO-групп, растворителей); отверждаются без выделения углекислого газа (нет вспенивания при отверждении); сочетают свойства органического полимера и неорганического кремнезема (высокую эластичность ПУ - с высокой термической стабильностью, атмосферостойкостью и химстойкостью); легко окрашиваются после отверждения; хорошо наполняются (совмещаются с красителями, пигментами); обладают хорошей адгезией; легко наносятся; обладают высокой жизнеспособностью при хранении; минимальной усадкой; могут использоваться для создания прозрачных составов.

Существует 2 основных способа получения СПУ-полимеров [5].

Первый способ – взаимодействием полиэфира, либо преполимера с концевыми гидроксильными группами с монофункциональным изоцианатоалкоксисиланом.

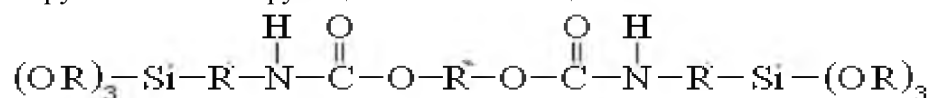


Рис. 2. Строение СПУ-олигомера, полученного по реакции изоцианатоалкоксисиланом. R, R' - Alk, Ar, R''- полиэфир

Из строения молекулы олигомера видно, что она включает всего две уретановые связи и не содержит мочевиновых, это обуславливает невысокую концентрацию водородных связей, поэтому не вызывает сильного повышения вязкости олигомера, обеспечивает высокую гибкость и эластичность материалов на их основе [3, 16]. Низкая вязкость олигомера способствует облегчению переработки в конечные материалы, смешения с другими компонентами. Для таких СПУ-олигомеров, характерна более высокая скорость отверждения. Они подходят для создания низкомолекулярных герметиков, предназначенных для строительных, промышленных и автомобильных рынков, контактных клеев [5, 6, 7].

В качестве полиэфира с концевыми гидроксильными группами могут быть использованы простые полиэфиры традиционной системы катализа [8, 9], простые полиэфиры на ДМС-катализаторах [10], касторовое масло, сложные полиэфиры [11], преполимеры на их основе.

При получении СПУ-олигомеров на основе сложных эфиров жирных кислот можно добиться большей гидрофобности поверхности, чем при использовании простых полиэфиров, при этом получают полимер аморфной структуры [12].

Второй способ – взаимодействие преполимера с концевыми изоцианатными группами и алкоксисиланом, содержащим группы, способные реагировать с изоцианатными (аминными, меркаптановыми). Наиболее распространенный способ – с аминоалкоксисиланами. На рисунке показана структура такого олигомера.

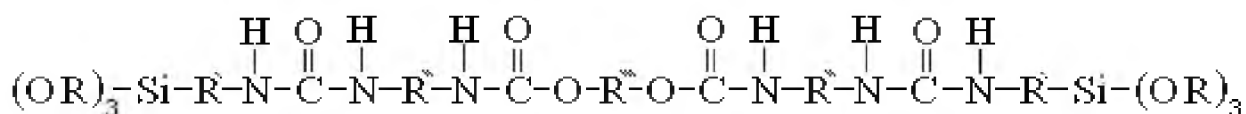


Рис. 3. Структура олигомера, полученного с использованием аминоалкоксисилана. R,R', R''- Alk, Ar

Молекула СПУ-олигомера показывает более сильные взаимодействия по водородным связям как следствие мочевиных групп, присутствующих в конечной структуре, что приводит к повышенной вязкости таких продуктов [13]. По этой же причине они обладают более низкой температурой стеклования. Также такие олигомеры обладают большей термической стойкостью, а увеличение термической стабильности происходит вследствие более мощного взаимодействия по водородным связям в сравнении с уретанами [14]. На основе таких олигомеров получают средне- и высокомодульные композиты, клеи-расплавы [15].

Отверждение СПУ-полимеров происходит путем гидролиза – SiOR связей с образованием силанольных групп и выделением моноспирта в качестве побочного продукта. Силанольные группы могут затем конденсироваться с образованием силоксановых групп с выделением воды [15, 16]:

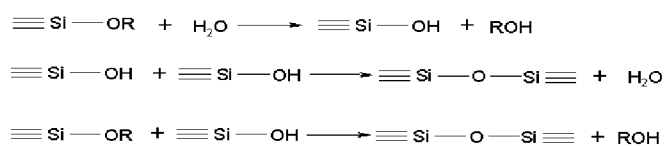


Рис. 4. Механизм отверждения СПУ–связующих

В результате отвержденный полимер представляет собой трехмерную смешанную структуру, где неорганическая (кремниевая) и органическая (полимерная матрица) фазы соединены ковалентными связями. Отвержденные СПУ-материалы образуют силоксановую сетку связей -Si-O-Si-, которая ограничивает сегментальную подвижность материала.

Конденсированные силанольные группы образуют жесткие домены, между которыми находятся гибкие полиэфирные сегменты.

Нельзя исключать и влияние физических взаимодействий, прежде всего по водородным связям.

В течение процесса отверждения синтезированных силилированных полимеров) уретановые и мочевиные группы сближаются между собой благодаря их близости к алкоксисилановым конечным группам. Как результат — самоассоциация уретановых и мочевиных групп увеличивается с сетчатым строением [14]. В то же время ассоциация по водородным связям способствует более полному протеканию процесса конденсации и увеличению степени отверждения.

Закключение.

Очевидно, что пропиточная композиция должна быть технологичной для целей нанесения на тканевую основу, оставаться неотвержденной в течение длительного времени хранения без доступа влаги, и, в тоже время, при взаимодействии с влагой отверждаться в течение часа, оставляя возможность проведения необходимых операций по моделированию иммобилизующего ортопедического биндажа.

Для отверждения не нужно создавать каких-либо определенных условий. Образование трехмерной структуры происходит при температуре окружающей среды; структура включает в себя «жесткие блоки» (уретановые и мочевиные группы) и мягкий сегмент (полиэфирная цепь). В процессе отверждения СПУ - олигомеров вследствие отсутствия свободных NCO-групп не образуются пузырьки, что является немаловажным фактором. В отличие от силиконовых композиций СПУ - композиции имеют возможность окрашивания, в том числе и красками на водной основе.

Достижение оптимальной пропиточной композиции даст толчок к производству полимерного бинта, что позволит войти в сектор рынка медицинских изделий, который является высокотехнологичным, трудно копируемым и устойчивым к отрицательным событиям рынка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесник А. И. Глава 14 Иммобилизация отломков гипсовой повязкой [Электронный ресурс] // VMEDEORG. URL: http://vmede.org/sait/?id=Anatomija_topograficheskaja_sukov_xir_bol_2008&menu=Anatomija_to

[pograficheskaia_sukov_xir_bol_2008&page=15](#)

2. Пат. 250992 Франция, МКИ C08 L67/04, A 61 F 13/04. Grouiller Hervé; заявитель и патентообладатель Lab.Hygiene et Dietetique(LI/D).-№8200854; заявл.10.01.82; опубл. 22.07.83.

3. Huang, M. New Low Viscosity SPUR+Prepolymer Without Added Plasticizers/ M. Huang, C. Lacroix, B. Waldman // информационный буклет Momentive Performance Materials. – 2011. – 8 с.

4. Пестов А. В., Пузырев И. С., Мехаев А. В., Горбунова Т. И., Запечалов А. Я., Бажин Д. Н., Вичужанин В. И., Смирнов С., В. Разработка новых адгезивных композиций для металлических изделий на основе наполненных полимеров. Бутлеровские сообщения. 2013. Т.35. №9. С.125-128. ROI: jbc-01/13-35-9-125.

5. Матнер, М. Силан-функциональные полиуретановые (STP) олигомеры для однокомпонентных клеев и герметиков/ М. Матнер, Б. Баумбах, А. Кириллов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. – No11. – с. 2-6.

6. Huang, M., Versatile and valuable: the advantages of using isocyanatosilanes in adhesive and sealant applications. (Technical Feature)/ M. Huang, P. Lehmann, B. Waldman, F. Osterholtz // Adhesives Age. – April 1, 2002.

7. Хайруллин, И. К. Герметики на основе уретансилоксановых каучуков, отверждаемых под действием влаги/ И. К. Хайруллин [и др.] // Клеи.Герметики. Технологии. – 2012. – No7.

8. Пат. US 4687533 А США, Isocyanatosilane adduct, isocyanate, polyol/ Rizk S., Hsieh H.; патентобладатель Essex Specialty Products, Inc. – No US 06/893,735; заявл. 06.08.86; опубл. 18.08.87.

9. Пат. EP 0070475 В1 Европа, Method of making a moisture-curable silicon terminated polymer/ Rizk S., Hsieh H., Prendergast J.; No EP19820106153, заявл. 09.07.82; опубл. 03.08.83.

10. Пат. US 20110028640 А1 США, Hardenable compositions based on silylated polyurethanes/ Klein J., Gonzalez S., Zander L., Kunze C., Bachon T., Bolte A., Majolo M., Tamcke T.; патентобладатель Henkel Ag & Co. Kgaа. – No US 12/906,215; заявл. 18.10.10; опубл. 03.02.11.

11. Пат. 20120298299 США, Silane-functional polyesters in moisture-curing compositions based on silane-functional polymers/ Rutz D., Oertli M., Jucker B.; патентообладатель Sika Technology Ag. – No US 13/305,473; заявл. 28.11.11; опубл. 29.11.12.

12. Пат. 2009/009654 WO, Room temperature curable polymers and precursors thereof/ Popa P., Lysenko Z., Babb D., Koonce W., Spilman G.; No PCT/US2008/069634; заявл. 10.07.08; опубл. 15.01.09.

13. Rekondo, A. Synthesis of silanized polyether urethane hybrid systems. Study of the curing process through hydrogen bonding interactions/ A. Rekondo, M.J. Fernandez-Berridi M.J., L. Irusta // European Polymer Journal 42. – 2006. – с. 2069- 2080.

14. Rekondo, A. Characterization of silanized poly(ether-urethane) hybrid systems using thermogravimetric analysis (TG)/ A. Rekondo, L. Irusta, M.J. Fernandez-Berridi // J Thermal Analysis and Calorimetry 101. – 2010. – с. 331-337.

15. Пат. 2006/0142532 США, Moisture-curing composition and hot-melt adhesive/ Wintermantel M., Meckel W., Ludewig M.; патентообладатель Bayer Materialscience Ag. – No US 11/301,779; заявл. 13.12.05; опубл. 29.06.06.

16. Griswold, R. Comparative properties of silylated polyurethane. Silicone and non-silicone pressure sensitive adhesives/ R. Griswold, R. Frye // информация Momentive Performance Materials. – 2006.

*Голованова К.В.,
Нурисламов А.Д.,
Табачков А.А.,
Зенитова Л.А.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭФИРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА СВОЙСТВА ВОДНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ

Одной из наиболее динамично развивающихся отраслей химической промышленности на протяжении многих лет является производство полиуретанов (ПУ). Это обусловлено тем, что наряду с «гигантами» крупнотоннажной индустрии пластических масс – полиэтиленом, поливинилхлоридом, полистиролом и полиуретаном – последний, определенно, можно считать наиболее универсальным материалом. Действительно, на основе ПУ получают эластичные, жесткие и полужесткие изделия. Они могут быть выполнены в виде лакокрасочных материалов (ЛКМ), клеевых составов, герметиков, плит, блоков, профилей, волокон и т.д., поэтому потребление полиуретанов осуществляется в мебельной, строительной, автомобильной и прочих отраслях [1].

Суммарный объем производства ПУ ЛКМ в мире составляет около 1,3 миллиона тонн, в России рынок ПУ ЛКМ – около 5-6 тысяч тонн, но только 5% производителей ЛКМ являются опытными производителями полиуретановых лакокрасочных систем. Поэтому не удивительно, что в настоящий момент российский рынок ПУ материалов является наиболее перспективным, и его прирост по оценкам экспертов составляет около 30-40 % ежегодно, из которых 5 % приходится на компании, участвующие в производстве ЛКМ [2].

Наибольший интерес в промышленности ПУ на протяжении последних 20 лет представляют полиуретановые пропитки, покрытия и адгезивы на водной основе. Толчком к развитию этой отрасли промышленности явилось ужесточение законодательства Европы и США, а именно директива по эмиссии растворителей для всех промышленных ЛКМ и «связанных с ними процессов». Не удивительно, что мировые компании-производители находятся в постоянном поиске путей снижения содержания органических растворителей и сохранении при этом высокого качества материалов [3].

Водные полиуретановые дисперсии (ВПД) представляют собой стабильные коллоидные системы, где в качестве дисперсионной фазы служат полиуретанмочевины, а в качестве дисперсионной среды – вода. Для стабилизации ВПД на стадии синтеза предполимера в цепочку вводят гидрофильные группы ионного или неионного типа. Устойчивость данных составов при хранении обеспечивается механизмом стабилизации, который в свою очередь может быть анионным, катионным или неионным. Неионные дисперсии – нестабильны ввиду водочувствительности, катионные ВПД – не нашли ещё широкого промышленного применения, а анионные составы – показали лучшие свойства при минимальной влагочувствительности.

Основную часть ВПД составляют полиолы или полиэферы, которые в значительной степени определяют свойства полимера. К полиолам относят соединения, имеющие гидроксильные группы, способные к взаимодействию с изоцианатными группами. Обычно полиолы имеют от 2 до 8 гидроксильных групп и ММ 200 – 8000 [4]. В синтезе полиуретановых эластомеров используют огромное количество различных полиолов. Выбор полиола основывается на области применения конечного материала и соответственно необходимых свойств, а также стоимости [5].

В качестве полиолов на практике в основном применяют простые и сложные полиэферы. Из простых наибольшее практическое применение получили полиэферы на основе окиси пропилена. Это один из первых полимеров окиси пропилена – полиоксипропилен гликоль с молекулярным весом 2000. Кроме этого применяются различные гликоли, триолы и полиолы с большей функциональностью [4].

В последних работах подробно рассмотрено применение простых полиэфиров и ароматических изоцианатов, однако наиболее перспективным в производстве ВПД, на наш взгляд, является использование сложных полиэфиров, причем имеющих концевые гидроксильные группы, обеспечивающие условия для взаимодействия избытка бифункционального гликоля с двухосновной кислотой. Увеличение количества сложноэфирных групп в ПУ в целом увеличивает прочность полимера [4]. Чаще всего находят применение полиэфиры адипиновой кислоты и различных гликолей (этилен-, пропилен-, бутилен-, диэтиленгликоли). Синтез их протекает по схеме [5]:



Учитывая вышеизложенное, в качестве исходных олигомеров для получения вододисперсионных полиуретановых термоэластопластов в настоящем исследовании были выбраны сложные полиэфиры (полиэтиленадипинат (П6), полибутиленадипинат (ПБА), полиэтиленбутиленадипинат (ПБА)).

Изоцианаты являются вторым, не менее важным компонентом любого ПУ. В синтезе ПУД в основном используют диизоцианаты, либо полиизоцианаты, которые могут быть ароматическими, алифатическими или циклоалифатическими. [4].

К наиболее часто используемым диизоцианатам в производстве ПУ относятся: 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианат (ТДИ), изофорондиизоцианат (ИФДИ), метилendifенилдиизоцианат (МДИ), 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат (ГМДИ), тетраметилсилилендиизоцианат.

Известно, что реакционная способность изоцианатной группы - NCO в алифатическом ряду в значительной степени зависит от органического остатка, с которым эта группа связана. Наименее активна эта группа, если она присоединена к третичному углеродному атому, но и остальные алифатические диизоцианаты уступают ароматическим по реакционной способности. В то же время покрытия на их основе в отличие от покрытий на основе ароматических диизоцианатов не желтеют на свету и при нагревании, что является важной эксплуатационной характеристикой и, следовательно, обуславливает наиболее распространенное использование алифатических диизоцианатов в данной области промышленности [6]. При этом нельзя не отметить, экономическую рентабельность применения ароматических изоцианатов в материалах, используемых в закрытых системах типа вакуумное прессование и производство шинных кордов, где высокие физико-механические характеристики ПУ-пропитывающих материалов играют определяющую роль.

Интерес к разработке рецептур ВПД обусловлен не только заботой об окружающей среде (снижение выбросов органических растворителей)[7], но и возможностью производства низковязких полимеров с высокой молекулярной массой (за счет солубилизации гидрофобной дисперсной фазы в водной среде), которые в зависимости от выбора сырьевых компонентов находят своё применение в качестве клеев, покрытий и пропитывающих составов.

В качестве объектов исследования использовали дисперсии, полученные на основе сложных полиэфиров (ПБА, ПБА, П6), ароматического диизоцианата – 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ), удлинителя макроцепи – 1,6-гександиола (ГД), ионогенного агента – 2,2-бис-(гидроксиметил)пропионовой кислоты (ДМПК) и нейтрализующего карбоксильные группы диметилэтанолamina (ДМЭА).

Состав и коллоидно-химические свойства полученных дисперсий представлены в таблице 1.

Таблица 1

Состав и коллоидно-химические свойства синтезированных ВПД

Состав	Содержание жестких блоков, %	Доля сухого вещества, %	Вязкость, мПа·с	pH	Размер частиц, нм	Угол смачивания Стекло*/ МДФ**/ ПВХ пленка***
ПБА+ТДИ+ГД +ДМПК+ДМЭА	23,8	50±3%	390	7,35	75-110	65,4 / 87,2 / 36
П6+ТДИ+ГД +ДМПК+ДМЭА	23,5	50±3%	293,7	7,42	54-91	63,6 / 75,9 / 54,9
ПБА+ТДИ+ГД +ДМПК+ДМЭА	24,6	50±3%	265	7,5	32-65	38,5 / 79,2 / 51,3

* ГОСТ ISO 9385-2013; ** ГОСТ P53208-2008; *** ГОСТ 24944-81

Кинетические характеристики водных дисперсий иономерных полиуретанов зависят в большей степени от свойств поверхности контактирующих фаз и pH среды. Известно, что смещение значений pH в кислую область и увеличение размеров частиц >500 нм, снижает устойчивость анионоактивных дисперсий [8]. Представленные в таблице показатели характеризуют полученные ВПД как устойчивые. Содержание сухого остатка синтезированных ВПД находится в диапазоне 37 - 50 %. Время жизни составов превышает 6 месяцев.

Таким образом, можно сделать вывод, что:

- водные полиуретановые дисперсии является относительно новым видом полиуретановой композиции, которая находит возрастающее применение во многих областях промышленности;
- на основе физико-химических и физико-механических исследований возможен подбор оптимальных рецептур ВПД, которые могут быть использованы, как в качестве пропиток, так адгезивов и покрытий с высокими потребительскими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Композиционные материалы на основе полиуретанов: Пер. с англ./Под ред. Ф.А. Шутова. – М.: Химия, 1982. – 240 с., ил.
2. Полиуретановые ЛКМ и потенциал их использования в отечественной отрасли// [Электронный ресурс] URL:<http://attikarus.ru/ru/stati-r/93-poliuretanovye-lkm-i-potentsial-ikh-ispolzovaniya-v-otechestvennoj-otrasli> (дата обращения: 13.04.2017).
3. Полиуретановые дисперсии Synthopol Chemie// [Электронный ресурс] URL:<http://attikarus.ru/ru/stati-r/168-poliuretanovye-dispersii-synthopol-chemie> (дата обращения: 13.04.2017).
4. Саундерс Дж. Х. Химия полиуретанов. / Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш. - М.: Химия, 1968. – 470с.
5. Синтез и свойства полиуретанов: Лабораторный практикум по дисциплине «Химия полиуретанов» / Сост. Н.Н. Терентьева, В.А. Данилов, М.В. Кузьмин, С.М. Верхунов и др. Чуваш. ун-т. Чебоксары, 2005. 94 с.
6. Большая энциклопедия Нефти и газа. [Электронный ресурс] // URL: <http://www.ngpedia.ru/id003730p2.html> (дата обращения: 13.04.2017)
7. Ульрих Майер-Вестус, Полиуретаны. Покрытия, клеи, герметики. - М.: Пэйнт-Медиа, 2009. – 400с.
8. Levchenko N.I, Sukhorukova S.A., Travinskaya T.V. // Partnership of Polymers. Churchill College, Univ. of Cambridge. 1996. P. 195-200.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСПЫТАНИЯ НА РЕОМЕТРЕ НА ВУЛКАМЕТРИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР РЕЗИНЫ

Вулканизация - технологический процесс, в процессе которого пластичный каучук превращается в резину. В результате вулканизации фиксируется форма изделия, и оно приобретает необходимые прочность, эластичность, твердость, сопротивление раздиру, усталостную выносливость и другие полезные эксплуатационные свойства.

С химической точки зрения вулканизация - соединение ("сшивание") гибких макромолекул каучука в трехмерную пространственную сетку (вулканизационную сетку) редкими поперечными химическими связями. Образование сетки происходит под действием специального химического агента или энергетического фактора, например высокой температуры или ионизирующей радиации. Поперечные связи ограничивают необратимые перемещения макромолекул при механическом нагружении, но не изменяют их способности к высокоэластичной деформации. [1]

Вулканизирующая система:

- вулканизирующие агенты;
- ускорители вулканизации и замедлители подвулканизации;
- активаторы вулканизации.

Применение ускорителей обеспечивает необходимый комплекс технологических свойств резиновых смесей, а также физико-механические и эксплуатационные характеристики вулканизатов.

Активаторы процесса вулканизации улучшают технологические и эксплуатационные свойства резин. В качестве активаторов вулканизации применяют различные неорганические и органические соединения.

Вулканизационная сетка имеет сложное строение. Свойства сеток зависят от концентрации поперечных химических связей, их распределения и химического строения, а также от средней молекулярной массы и разветвленности макромолекул. Дефектами сетки могут быть свободные концы макромолекул, не вошедшие в нее; захлесты или переплетения цепей.

Поперечные химические связи - мостики образуются под действием различных агентов вулканизации и представляют собой фрагменты молекул самого агента. От химического состава этих мостиков зависят многие эксплуатационные характеристики резин, например сопротивление термоокислительному старению, скорость накопления остаточных деформаций в условиях сжатия при повышенных температурах, стойкость к действию агрессивных сред.

Весь процесс принято подразделять на три периода: 1) *индукционный*; 2) *период формирования сетки*; 3) *перевулканизация (реверсия)*. По продолжительности индукционного периода определяют стойкость резиновой смеси к преждевременной вулканизации (подвулканизации). [2]

Завершению периода формирования сетки соответствует оптимум вулканизации - время, за которое обычно достигается образование вулканизата с наилучшими свойствами. Технически важная характеристика - плато вулканизации, т. е. отрезок времени, в течение которого значения измеряемого параметра, близкие к оптимальным, изменяются сравнительно мало. К перевулканизации приводит продолжительное нагревание резины после израсходования агента вулканизации.

Аппаратура и материалы

Реометр Monsanto 100; автоматический самопишущий прибор; компрессор; весы лабораторные; резиновые смеси (2НК108-076 и 4НК851-025).

Отбор образцов

Образцы для испытания могут быть любой формы, обеспечивающей полное заполнение испытательной камеры, объемом 8,0 - 8,5 см³, что соответствует массе около 10г.

Рецептуры резиновых смесей (вулканизирующие группы)

2НК108-076			
Наименование материала	На 100 массовых долей каучука, м.д.	Массовые доли, %	Навеска в кг
Тиазол 2МБС	0,20	0,11	0,190
ЦБС	1,30	0,71	1,230
Сера молотая	1,80	0,98	1,700
Гексол ХПИ	0,60	0,33	0,570
4НК851-025			
ЦБС	1,0	0,54	2,740
Сера молотая	1,20	0,65	3,290

План эксперимента "Определение кинетики вулканизации"

Таблица 1

Условия проведения испытаний на реометре

№	Смесь	Температура вулканизации, °С	Продолжительность испытания, мин
1	4НК851-025	150	30
2		160	30
3		180	30
4	2НК108-076	150	30
5		160	30
6		180	30

1. Сравнение резин при трех разных температурах

Таблица 2

Реометрические характеристики для смесей при 150°С, 160°С, 180°С

	150°С		160°С		180°С	
	4НК	2НК	4НК	2НК	4НК	2НК
Минимальный момент (ML), фунт·дюйм	9,6	9	9,1	9,2	8,5	8,5
Максимальный момент (MH), фунт·дюйм	25,4	33,3	24,4	33,5	21,9	30,5

Прирост момента*, фунт·дюйм	15,8	24,3	15,3	24,3	13,4	22
t _{s1} , мин	4,5	4	3,5	3	1,25	1

*МН-МЛ

Минимальный и максимальный моменты с увеличением температуры снижаются, потому что скорость разрушения полисульфидных связей увеличивается.

Время изменения крутящего момента на 1 фунт·дюйм тоже уменьшается, при чем не только с возрастанием температуры, но и между смесями, потому что у смесей разный состав и в смеси 2НК есть ускоритель высокой активности вулканизации - это Тиазол 2МБС, с помощью которого образование вулканизационной сетки идет быстрее, так как он более активен, чем ускоритель средней активности - ЦБС. У смеси же 4НК есть только ЦБС.

2. Изменение кинетики вулканизации резин в зависимости от температуры вулканизации

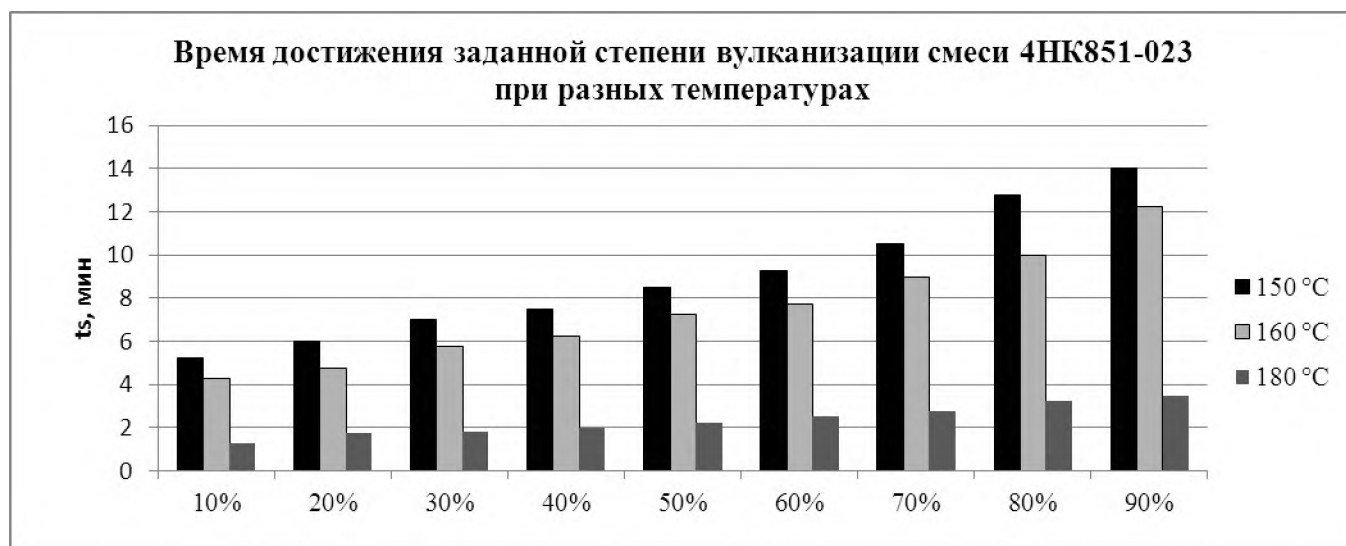


Рис. 1. Время достижения заданной степени вулканизации при разных температурах для смеси 4НК851-025.

Для достижения степени вулканизации 10% при 150°C необходимо 5 мин, при 160°C - 4 мин, что в 1,25 раза быстрее, а при 180°C - 1 мин, что в 5 раз быстрее, чем при 150°C и в 4 раза быстрее, чем при 160°C. Следовательно, образование вулканизационной сетки при 150°C идет в 5 раз медленнее, чем при 180°C и в 1,25 раза, чем при 160°C.



Рис. 2. Время достижения заданной степени вулканизации при разных температурах для смеси 2НК108-076.

Для достижения степени вулканизации 10% при 150°C необходимо 4,5 мин, при 160°C - 3,5 мин, что в 1,3 раза быстрее, а при 180°C - 1 мин, что в 4,5 раз быстрее, чем при 150°C и в 3,5 раза быстрее, чем при 160°C. Следовательно, образование вулканизационной сетки при 150°C идет в 4,5 раза медленнее, чем при 180°C и в 1,3 раза, чем при 160°C.

3. Изменение скорости вулканизации во времени

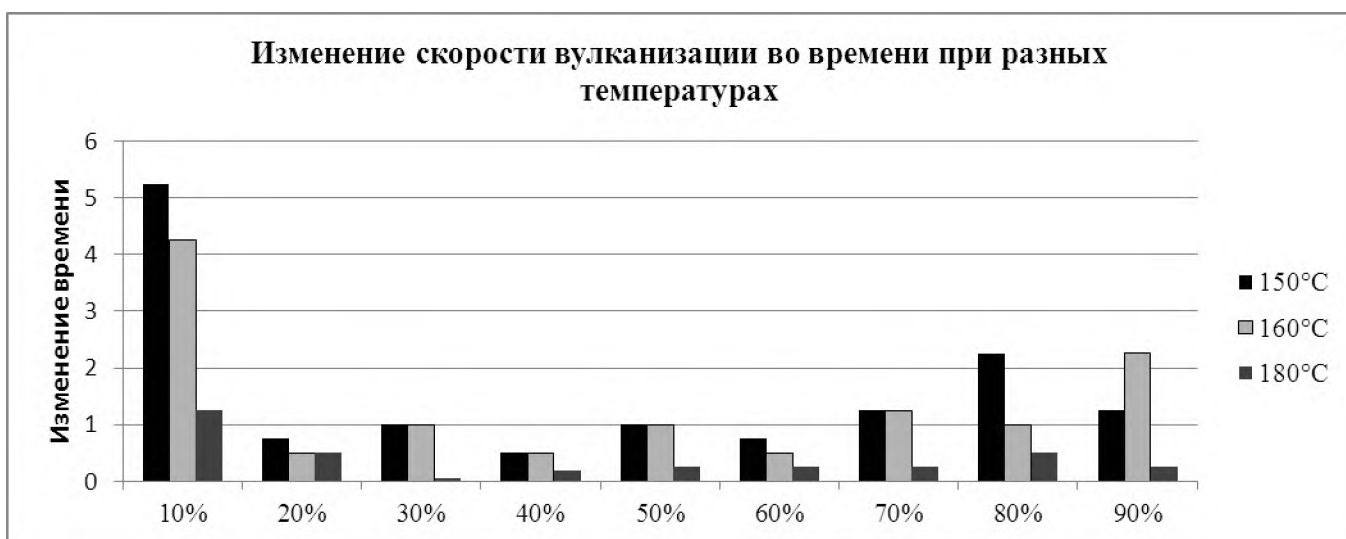


Рис. 3. Изменение скорости вулканизации во времени при разных температурах для смеси 4НК851-025.

Изменение скорости вулканизации во времени при 150°C составило 1 мин, при 160°C – 30 сек и при 180°C – 30 сек. Следовательно образование сетки при 150°C идет медленнее в 2 раза, чем при 160°C и при 180°C.

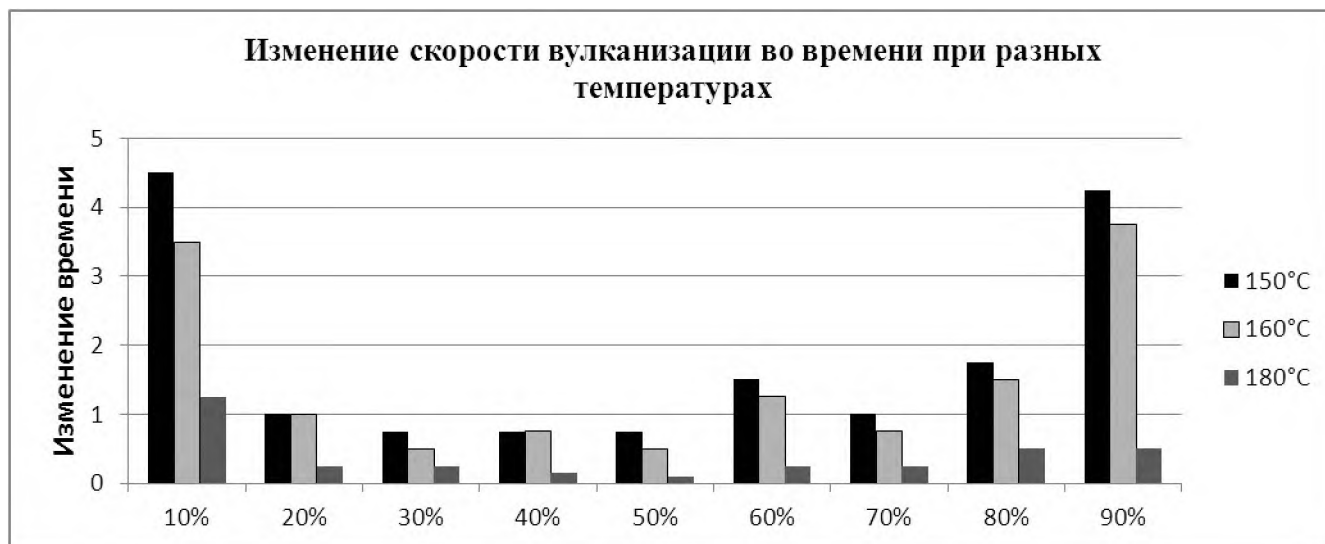


Рис. 4. Изменение скорости вулканизации во времени при разных температурах для смеси 2НК108-076.

Изменение скорости вулканизации во времени при 150°C составило 1 мин, при 160°C - 1 мин и при 180°C - 15 секунд. Следовательно образование сетки при 180°C идет в 4 раза быстрее, чем при других температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вострокнутов Е.Г. «Переработка каучуков и резиновых смесей», Москва, 2005.
2. Пичугин А.М. «Материаловедческие аспекты создания шинных резин», Москва, 2008.
3. Дик Дж.С. «Технология резины. Рецептуростроение и испытания», СПб, 2010.

*Заринова А.З.,
Биктагиров В.В.*

*Нижекамский химико-технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»*

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЕНИЕ d- ИОНОВ КАК МЕХАНИЗМ АССОЦИИРОВАНИЯ

Классически твердые тела подразделяются на диэлектрики, полупроводники и металлы. Однако около 40 лет назад была выделена еще одна группа соединений [1] - системы с переменной валентностью. Образование таких систем основаны на сформулированном Андерсоном и Моттом общем принципе упорядочения ионов переходных металлов с d-электронными орбиталями - за счет сильной электронной корреляции между соседними d-ионами [2-3]. Такие системы описываются гамильтонианом Хаббарда [4], который служит для описания поведения веществ с узкими энергетическими зонами и основывается на существовании сильного внутриатомного взаимодействия электронов.

Магнитное упорядочение предполагало бы механизм упорядочения чисто магнитным, то есть диполь-дипольным взаимодействием магнитных моментов, поскольку магнитостатическая энергия взаимодействия магнитных диполей минимальна при их параллельности. Однако при температуре Кюри тепловое движение разрушает магнитный порядок, так что тепловая энергия при температуре, отнесенной к паре диполей, $\sim \chi T_c \approx 10^{-17}$ эрг [5]. Значит не магнитное взаимодействие приводит к магнитному упорядочению.

Упорядоченное расположение магнитных моментов атомов имеет электростатическую природу и связано с ограничениями, налагаемыми принципом Паули на вид волновой

функции электронов. Понять это можно с помощью следующих рассуждений о виде волновой функции двух электронов, которые обобщаются и на случай произвольного числа электронов.

Волновую функцию $\Psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2; \vec{S}_1; \vec{S}_2)$ двух электронов можно приближенно представить как произведение спиновой части $\Psi_s(\vec{S}_1; \vec{S}_2)$ на координатную часть $\Psi_r(\vec{r}_1; \vec{r}_2)$, если считать спиновые переменные $\vec{S}_1; \vec{S}_2$ почти независимыми от координатных $\vec{r}_1; \vec{r}_2$. Такое приближение считают корректным при малости спин-орбитального взаимодействия. Антисимметричность волновой функции электронов достигается в двух случаях: 1) антисимметрична ее спиновая часть (чему соответствует противоположное направление спинов), а координатная ее часть симметрична, или наоборот, 2) симметрична ее спиновая часть (чему соответствует сонаправленная ориентация спинов), координатная ее часть антисимметрична. Координатная часть симметричной волновой функции имеет вид: $\Psi_r(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \Psi_{r1}(\vec{r}_1) \cdot \Psi_{r2}(\vec{r}_2) + \Psi_{r1}(\vec{r}_2) \cdot \Psi_{r2}(\vec{r}_1)$, а антисимметричной: $\Psi_r(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = \Psi_{r1}(\vec{r}_1) \cdot \Psi_{r2}(\vec{r}_2) - \Psi_{r1}(\vec{r}_2) \cdot \Psi_{r2}(\vec{r}_1)$.

Таким образом, различная взаимная ориентация спинов обязана изменять вид координатной части волновой функции электронов. С последней связана различная форма электронных облаков и различные значения энергии электростатической (кулоновской) энергии. Разность значений этой энергии для антипараллельной и параллельной ориентации спинов или же для симметричной и антисимметричной координатной части волновой функции называют обменной энергией $U_{обн}$. Можно показать [6-7], что $U_{обн} = -2J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)$. Величина J , называемая обменным интегралом зависит от формы облаков электронов, и главным образом, от вида их перекрытия [6-7].

Наибольшие значения J имеет для атомов с незаполненными внутренними электронными оболочками, например железа, хрома, марганца, кобальта, никеля, редкоземельных, а также трансурановых элементов. Как величина, так и знак обменного интеграла зависят от расстояния между атомами, поэтому J может быть различным для одной и той же пары атомов в различных химических соединениях. Это обуславливает, в частности, существование многих типов магнитного упорядочения.

Выявлено много типов упорядоченного расположения магнитных моментов атомов, что связано со сложной зависимостью обменного интеграла от строения взаимодействующих атомов, расстояния между ними, а также от взаимного расположения ближайших соседей взаимодействующих атомов в трехмерной кристаллической решетке.

Величина обменного интеграла может быть положительной для ближайших соседей, что соответствует наиболее выгодной параллельной ориентации спинов и случаю **ферромагнетизма** (рис. 1- а), либо отрицательной, что соответствует наиболее выгодной антипараллельной ориентации спинов и случаю **антиферромагнетизма** (рис. 1- б). Ферромагнетики и антиферромагнетики являются самыми простыми случаями магнитно-упорядоченных веществ. Самыми известными ферромагнетиками являются железо (с ОЦК решеткой) и никель (с ГЦК решеткой), а самыми известными антиферромагнетиками - хром и марганец. По рисунку 1 видно, что намагниченность ферромагнетика - значительная величина, а намагниченность антиферромагнетика близка к нулю.

а) ↑↑↑↑↑ б) ↑↓↑↓↑

Рис. 1. Типы упорядоченного расположения спинов для случаев а) ферромагнетика, б) антиферромагнетика

Следует отметить, что обменные взаимодействия стимулируют антиферромагнитный порядок.

Основным механизмом обменного взаимодействия в соединениях переходных металлов, где прямое перекрытие d - орбиталей соседних ионов мало, является косвенный

обмен Крамерса- Андерсона [5] . Чаще такой обмен называется сверхобмен или суперобмен. Он сводится к тому, что перекрываются уже не атомные d- функции, а их суперпозиции с s- и p –функциями лигандов. Суть суперобмена для случая одного электрона на невырожденном уровне схематически проиллюстрирован на рисунке 2.



Рис. 2. Схема суперобмена для невырожденных энергетических уровней в случае ферромагнитного а) и антиферромагнитного упорядочений

Наиболее существенными оказываются два фактора: выигрыш в энергии ΔE за счет виртуальных переходов электронов с центра на центр, определяемый эффективным интегралом перехода t , и кулоновское отталкивание электронов на одном центре U . Видно, что в случае а) перескоки электронов запрещены по принципу Паули, а в случае б) они разрешены, и возникает выигрыш в энергии $\Delta E = - 2t^2/U$, соответствующий выгоды антиферромагнитного состояния.

Антиферромагнетизм в невырожденном случае является следствием принципа Паули. Если же у каждого атома имеется, скажем, два состояния с одинаковой энергией, то запреты, налагаемые принципом Паули снимаются. В этом случае обменный механизм обуславливает снятие вырождения, приводя одновременно к упорядочению и спинов и орбиталей [4], как показано на рисунке 3. Из рисунка 3 видно, что наиболее выгодной оказывается конфигурация г), а именно, упорядочение ферромагнитное по спину и антиферромагнитное по значению орбиталей. Здесь J_H - интеграл внутриатомного обменного взаимодействия $J_H S_1 S_2$ или известная энергия Хунда.

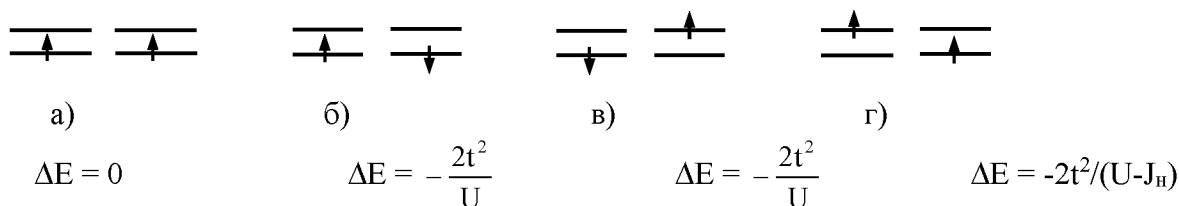


Рис. 3. Схема суперобмена в случае двукратно вырожденных орбиталей.

Эффекты упорядочения для d -ионов обнаружены и изучено проявление упорядочения в спектрах ЭПР для систем $d^0 - d^1$. Однако до настоящего времени нам не известны данные об упорядоченных системах $d^1 - d^1$. Следует отметить, что основными механизмами упорядочения $d^1 - d^1$ можно предположить магнитное упорядочение или кооперативный эффект Яна- Теллера (КЭЯТ).

Наличие обменных взаимодействий между d^1 –ионами исследовано нами методом ЭПР на примере формирования каталитического комплекса $TiCl_4 + (i-C_4H_9)_4$ в инертном растворителе. При избытке алюминийорганического соединения (АОС) при температуре $T=77K$ в спектре ЭПР наблюдается сигнал с ромбической анизотропией g- фактора. Анализ данного сигнала показал, что его можно отнести к ассоциированным димерным комплексам $[Ti_2^{6+}]_n$.

Основным доказательством наличия обменных взаимодействий между d^1 –ионами является отсутствие линий сверхтонкой структуры (СТС) в спектре ЭПР. Для проверки наличия линий СТС нами проведен эксперимент с образцом $TiCl_4$, обогащенным нечетным изотопом ^{47}Ti на 61%. Эксперимент показал, что в спектре ЭПР линии СТС отсутствуют, что подтверждает наличие обменных взаимодействий между ионами $Ti(III)$.

Таким образом, основываясь на экспериментальные данные ЭПР, можно предположить, что основным механизмом ассоциирования комплексов титана в каталитической системе $TiCl_4 + (i-C_4H_9)_4$ в инертном растворителе являются обменные взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Robin M.B., Day P. // In. Advances in Inorganic Chemistry and Radiochem. Ed. By H.J. Emelius, A.G. Sharpe. Acad. Press. 1967. V. 10.
2. Мотт Н. // Успехи физ. наук. 1979. Т.127. В.1. С. 41-50.
3. Андерсон Ф. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. В.1. С. 19-39.
4. Кугель К.И., Хомский Д.И. // Успехи физ. наук. 1982. Т.136. В. 4. С. 621-664.
5. Гуревич А.Г. Физика твердого тела. СПб.: Невский Диалект. 2004. 320 с.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. Том 3. Квантовая механика. –М.: Наука. 1963. 832 с.
7. Давыдов А.С. Квантовая механика. М.: Физматгиз. 1962. 768 с.

Ибрагимова Г.М.

Нижекамский химико-технологический институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ ОКИСЛЕНИЕМ МОНОЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЭТИЛЦЕЛЛОЗОЛЬВА

Синтез альдегидов парофазным каталитическим окислением простых и многоатомных спиртов осуществляется во всех промышленно-развитых странах мира. Таким путем получают, например, формальдегид, ацетальдегид, глиоксаль и т.д. Их производство в мире непрерывно растет в связи с широким использованием в различных органических синтезах. Интерес к синтезу глиоксаля неуклонно растет. Мировое производство глиоксаля составляет свыше 1,5 млн. тонн в год. Основными производителями являются Германия (BASF Co), США (Clariant Co, Fine Chemical, Division) [1]. В России производство глиоксаля отсутствует, хотя потребность в нем составляет свыше 10 тыс. тонн в год. Разнообразие промышленного использования глиоксаля и его соединений на его основе обусловлено повышенной химической активностью его молекулы. Очень важные перспективы применения глиоксаля открываются в фармацевтической промышленности. Широкий спектр производных глиоксаля представлен сульфаниламидными, противотуберкулезными и бактерицидными препаратами. [2]

Целью работы является изучение теоретических основ процесса каталитического парофазного окисления моноэтиленгликоля и этилцеллозольва в глиоксаль с последующей разработкой и моделированием.

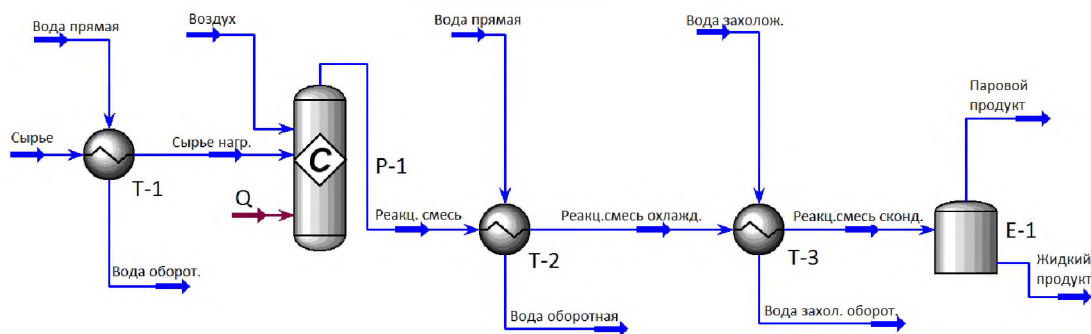
Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- собрать и запустить установку парофазного каталитического окисления;
- синтезировать продукт каталитического окисления;
- рассмотреть кинетику процесса, химизм и механизм протекания процесса.

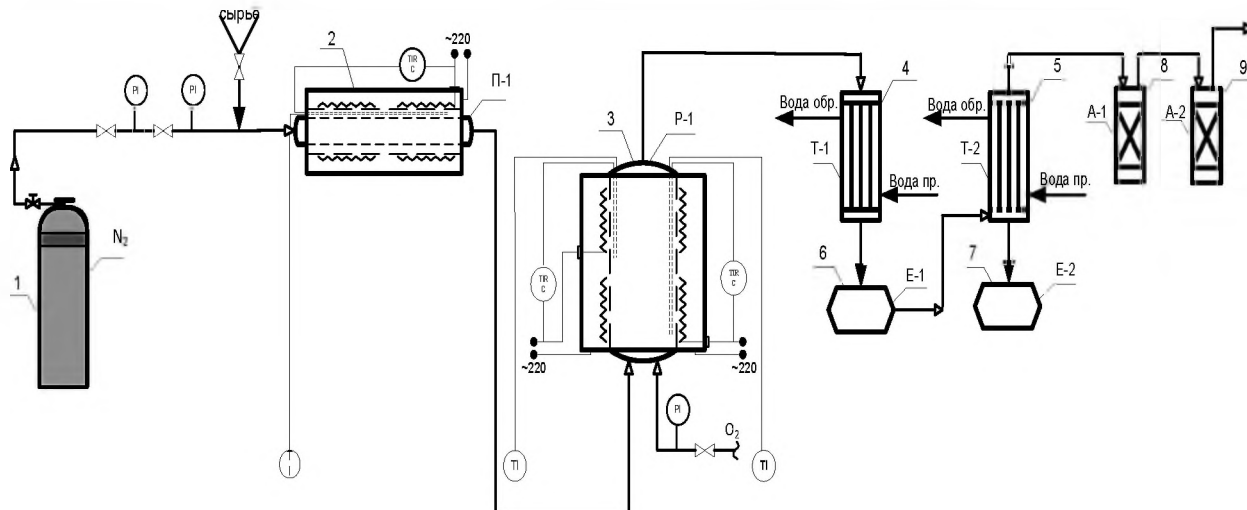
Научная новизна работы заключается в том, что был запущен процесс синтеза глиоксаля путем парофазного каталитического окисления этилцеллозольва на катализаторе серебро на пемзе. Были установлены общие закономерности и найдены оптимальные условия процесса парофазного каталитического окисления этилцеллозольва. Выявлены сравнительные характеристики процессов окисления моноэтиленгликоля и этилцеллозольва.

Процесс окисления проводится на серебряном катализаторе на пемзе, при температуре 350-500°C. Побочными продуктами данного процесса могут быть: ацетальдегид, гликолевый альдегид, глиоксалева и гликолевая кислоты, формальдегид. Сырьем процесса окисления служит моноэтиленгликоль. Процесс окисления проводят в кварцевом реакторе с полкой для катализатора [3].

Смоделированная технологическая установка парофазного каталитического окисления этиленгликоля показана на рисунке 1.



T-1 – нагреватель; T-2, T-3 – холодильники; P-1 – реактор; E-1 - емкость
Рис. 1. Модель ХТС парофазного окисления на серебряном катализаторе
 Была собрана установка в лабораторных условиях. Она показана на рисунке 2.



1- баллон с азотом; 2 - печь (испаритель); 3 - реактор; 4 - холодильник кварцевый;
 5 - прямой холодильник; 6,7 - приемники; 8,9 - абсорберы.
Рис. 2. Установка получения глиоксаля парофазным каталитическим окислением

Важнейшим технологическим фактором, определяющий выход соответствующих альдегидов в процессе парциального окисления является соотношение сырье : окислитель.

В отличие от парциального окисления одноатомных спиртов процесс окисления этиленгликоля в глиоксаль особенно чувствителен к составу реакционной смеси. Это связано с большой реакционной способностью этиленгликоля по сравнению с одноатомными спиртами [2].

Изучение влияния содержания кислорода в реакционной смеси на протекание процесса синтеза глиоксаля показало, что оптимальное соотношение O_2 :моноэтиленгликоль составляет 0,8:1 и оптимальной температурой процесса оказалось $400^\circ C$.

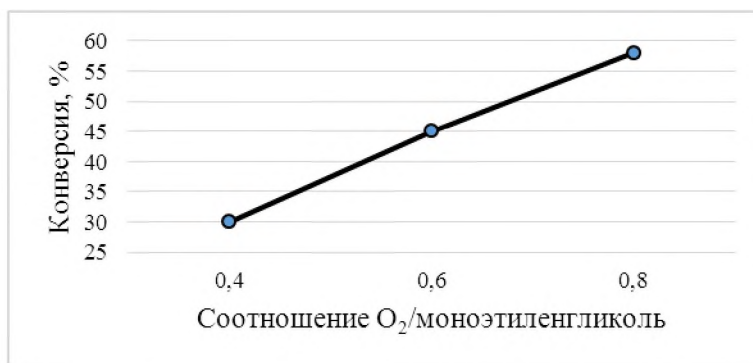


Рис. 3. График зависимости конверсии процесса от соотношения O_2 :моноэтиленгликоль при

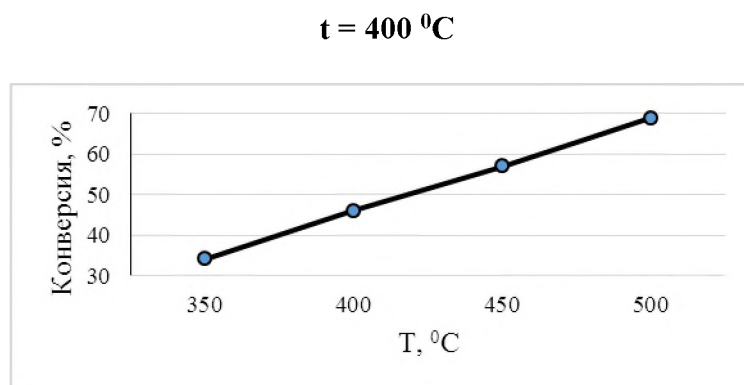


Рис. 4. График зависимости конверсии процесса от температуры при O₂:моноэтиленгликоль 0,8:1

Как видно из графиков (рисунок 3, 4) при температуре менее 400 °C при достаточно высоком содержании кислорода в системе конверсия этиленгликоля мала. При температуре 350 °C наблюдается самопроизвольный разогрев реакционной зоны. Устойчивое протекание процесса при температуре ~ 400 °C возможно лишь в условиях невысокого содержания кислорода в системе (O₂/моноэтиленгликоль ~ 0,8-1,0).

Увеличение содержания кислорода в реакционной смеси выше оптимального значения сопровождается падением селективности по глиоксалу (рисунок 5)

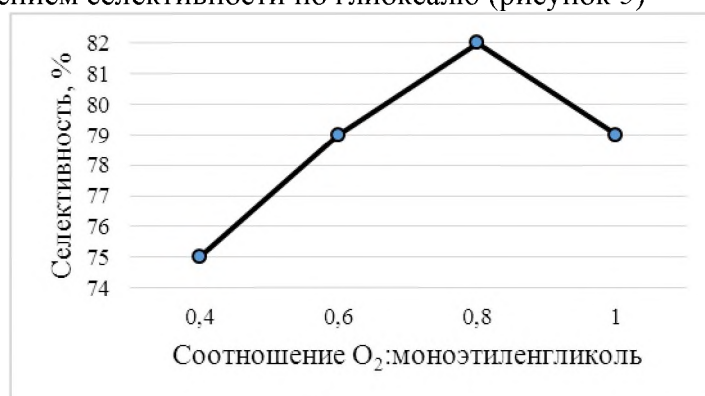


Рис. 5. График зависимости селективности процесса от соотношения O₂:моноэтиленгликоль

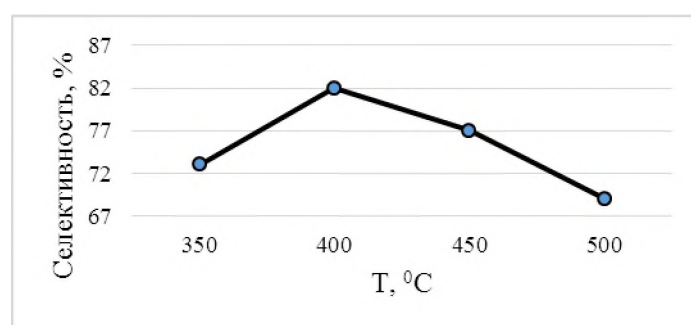


Рис. 6. График зависимости селективности процесса окисления моноэтиленгликоля от температуры

Как видно из рисунка 5, 6 максимальная селективность процесса, которая составляет 82% достигается при температуре 400 °C.

При температуре менее 400 °C при достаточно высоком содержании кислорода в системе конверсия этиленгликоля мала. При температуре 350 °C наблюдается самопроизвольный разогрев реакционной зоны. Устойчивое протекание процесса при температуре ~ 400 °C возможно лишь в условиях невысокого содержания кислорода в системе (O₂/ЭГ ~ 0,8-1,0). Увеличение содержания кислорода в реакционной смеси выше

оптимального значения сопровождается падением селективности по глиоксалу за счет интенсификации процессов глубокого окисления, о чем свидетельствует рост выхода продуктов деструкции С–С связи окисления (формальдегид, CO_2 и CO). Вследствие высокой экзотермичности реакций глубокого окисления в присутствии достаточно большого количества кислорода наблюдается вторичный разогрев реакционного объема и снижение селективности.

Такие же значения конверсии и селективности процесса окисления этилцеллозолява достигается при тех же условиях процесса. Ниже приведены графики зависимости окисления этилцеллозолява (рисунок 7).

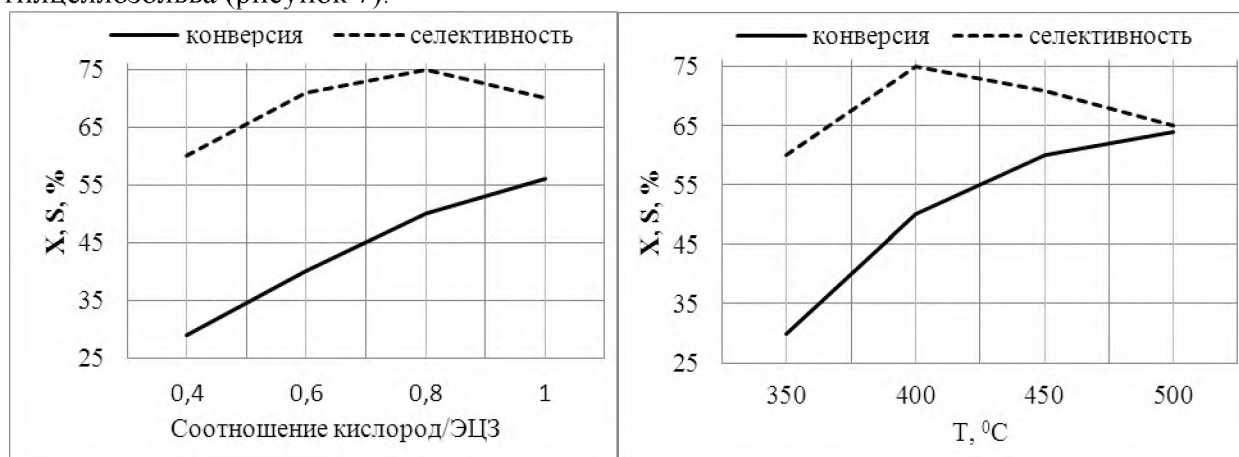


Рис. 7. Графики зависимости селективности и конверсии процесса окисления этилцеллозолява от соотношения O_2 :ЭЦЗ и температуры

Таким образом, при одинаковых условиях конверсия и селективность процесса окисления этиленгликоля и этилцеллозолява приблизительно равны. Но при этом для испарения молекул этилцеллозолява потребуется меньше энергии, равной 234,7 кВт, а для этиленгликоля это число составляет 409 кВт. В целом для окисления этилцеллозолява энергия требуется в количестве 1580 кВт, а для этиленгликоля – 1768 кВт. Из этого можно сделать вывод, что при одинаковых условиях синтез глиоксала парофазным окислением этилцеллозолява является наиболее выгодным с экономической стороны чем парофазным окислением моноэтиленгликоля. Особенности окисления этилцеллозолява обусловлены наличием в его составе эфирной и спиртовой функциональных групп. Известно, что соединения с такими функциональными группами относятся к числу наиболее реакционноспособных органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иоффе, И.И. Методы производства глиоксала / И.И. Иоффе, М.С. Бродский, А.И. Тищенко. — Москва: Наука, 1964. С. 205—207.
2. Колмакова А.С. Разработка технологической схемы парофазного окисления этиленгликоля в глиоксаль: 24.08.01: защищена 16.06.2018: утв. 03.04.2018 / Колмакова Анастасия Сергеевна. – Новосибирск, 2018. – 87 с.
3. Глиоксаль / О.В. Вдянкина. Л.Н. Курина, Л.А. Петров, А.С. Князев. – Москва: Academia, 2007. – 145 с.

РАЗДЕЛЕНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ АММИАК-ВОДА-ГИДРОКСИД НАТРИЯ В ТАРЕЛЬЧАТОЙ КОЛОННЕ

При разделении растворов аммонийных солей в электромембранных аппаратах [1, 2] образуются растворы аммиака низкой концентрации, содержащие гидроксид натрия.

Получение товарной аммиачной воды с концентрацией аммиака 25% из растворов малых концентраций возможно путем последовательного проведения процессов десорбции и абсорбции, схема которой приведена на рисунке 1.

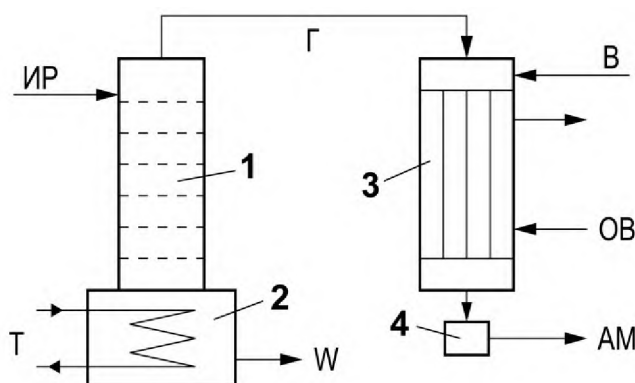


Рис.1. Схема установки:

1 – тарельчатая колонна, 2 – куб-испаритель, 3 – трубчатый абсорбер, 4 – конденсатоотводчик, ИР – исходный раствор, Т – теплоноситель, Г – парогазовая смесь, В – вода, W – отработанный раствор, АМ – концентрированная аммиачная вода, ОВ – охлаждающая вода

Куб-испаритель 2 генерирует поток водяного пара, движущегося вверх по колонне. В результате взаимодействия аммиачного раствора, стекающего вниз по тарелкам колонны 1, с паровым потоком происходит десорбция аммиака из жидкой фазы. На выходе из десорбера 1 имеем смесь газообразного аммиака и водяного пара. Концентрация аммиака в этой парогазовой смеси больше, чем в исходном растворе. В трубчатом абсорбере 3 происходит конденсация водяного пара и абсорбция аммиака с образованием аммиачной воды продукционной концентрации.

Определение режимно-технологических и конструкционных параметров десорбера, обеспечивающих полное извлечение аммиака из исходного раствора и заданную концентрацию аммиака в парогазовой смеси, является актуальной задачей.

Прогнозирование рациональных значений проектных параметров осуществлялось на базе решения уравнений математической модели процесса десорбции в тарельчатой колонне. При составлении математического описания процесса принимались допущения о постоянстве давления по высоте колонны, идеальном смешении жидкости на тарелке и идеальном вытеснении пара, кипятильник колонны работает как полный испаритель, тепловой режим адиабатический, массообмен на тарелках колонны эквимольный.

С учетом перечисленных допущений приняты следующие уравнения математического описания.

Уравнение покомпонентного баланса для тарелки десорбера:

$$L \cdot x_{i+1} + G \cdot y_{i-1} = L \cdot x_i + G \cdot y_i, \quad i = 1, \dots, N, \quad (1)$$

где x_i – концентрация десорбируемого компонента в жидкости на i -ой тарелке, y_i – концентрация десорбируемого компонента в паровой фазе; L , G – молярные расходы жидкой и паровой фазы.

Уравнения для куба-испарителя:

$$y_0 = x_w + E_w(y_w^* - x_w), \quad (2)$$

где x_w – концентрация десорбируемого компонента в кубовом остатке, E_w – эффективность испарителя.

Уравнение для расчета состава парагазовой смеси, уходящей с тарелки:

$$y_i = y_{i-1} + E_i(y_i^* - y_{i-1}), \quad (3)$$

где E_i – эффективность тарелки, y_i^* – концентрация десорбируемого компонента в парагазовой смеси, равновесная жидкости.

Уравнения для расчета температуры газовой фазы:

$$t_i = 238 \frac{\ln(P_B / 617)}{17,25 - \ln(P_B / 617)}, \quad (4)$$

$$P_B = P(1 - y_i), \quad (5)$$

где P_B – парциальное давление водяного пара в парагазовой смеси, уходящей с тарелки; P – давление в колонне.

Уравнение теплового баланса для части колонны ниже $i+1$ -ой тарелки

$$L_{i+1}h_{i+1} - G_iH_i - Wh_w + Q_w = 0, \quad i = 1, \dots, N, \quad (6)$$

где W – расход кубового остатка, Q_w – количество теплоты, подводимой к кубу колонны; h – теплосодержание жидкости; H – теплосодержание парагазовой фазы.

Соотношение для расчета теплосодержания парагазовой фазы

$$H_i = [c_{yA} + c_{yB}(1 - y_i)]t_i + r_A + r_B(1 - y_i), \quad (7)$$

где c_{yA} , c_{yB} – теплоемкости аммиака и воды в газовой фазе; r_A – теплота десорбции аммиака; r_B – теплота испарения воды.

Уравнение для расчета температуры жидкости на i -ой тарелке

$$t_{Li} = \frac{G_{i-1}H_{i-1} + Wh_w - Q_w}{L_i(c_{Ai}x_{Ai} + c_{Bi}x_{Bi} + c_{Ci}x_{Ci})}, \quad (8)$$

где c_{Ai} , c_{Bi} , c_{Ci} – теплоемкости аммиака, воды и гидроксида натрия в жидкой фазе; x_{Ai} , x_{Bi} , x_{Ci} – концентрации компонентов в жидкой фазе.

При принятых допущениях эффективность тарелки численно равна локальному КПД:

$$E_i = 1 - e^{-N_{oy,i}}, \quad (9)$$

$$N_{oy,i} = \frac{K_{y,i}}{\omega_{y,i} \cdot \rho_{y,i}}, \quad (10)$$

где $N_{oy,i}$ – общее число единиц переноса; $K_{y,i}$ – коэффициент массопередачи; $\omega_{y,i}$ – скорость паровой фазы на i -ой тарелке; $\rho_{y,i}$ – плотность паровой фазы.

Коэффициент массопередачи $K_{y,i}$ при коэффициентах массоотдачи по паровой β_y и жидкой β_x фазам:

$$K_{y,i} = \frac{1}{1/\beta_y + m_i/\beta_x}, \quad (11)$$

где m_i – тангенс угла наклона касательной к равновесной линии при составе жидкой фазы x_i .

Коэффициенты массоотдачи рассчитывались по критериальным уравнениям, приведенным в [3].

В состав математического описания входят также:

уравнение материального баланса десорбера по потокам

$$F = L = G + W; \quad (12)$$

уравнение общего покомпонентного баланса

$$F \cdot x_F = G \cdot y_N + W \cdot x_w; \quad (13)$$

уравнение теплового баланса аппарата

$$F \cdot h_F + Q_w = G \cdot h_{y,N} + W \cdot h_w. \quad (14)$$

В этих уравнениях: F, W – молярные расходы исходного раствора и кубового остатка; x_F – концентрация десорбируемого компонента в исходном растворе; h_F, h_w – теплосодержания исходного раствора и кубового остатка; $h_{y,N}$ – теплосодержание паровой фазы, уходящей с N -ой тарелки (на выходе из десорбера); Q_w – количество теплоты, подводимое к кубу десорбера.

Равновесная концентрация аммиака в парогазовой смеси над раствором определялась по выражению:

$$y_A^* = 133 \frac{\varphi(x_{NaOH}) x_A}{P} 10^{(9,45+0,606 x_A)-1922/(t+273)}, \quad (15)$$

где $\varphi(x_{NaOH})$ – поправочный коэффициент, учитывающий изменение летучести аммиака при наличии в растворе гидроксида натрия.

$$\varphi(x_{NaOH}) = 0,993 + 1,439x_{NaOH} + 31,48x_{NaOH}^2 - 65,91x_{NaOH}^3. \quad (16)$$

Соотношения (15), (16) получены путем обработки опытных данных по равновесию в системе аммиак-вода-гидроксид натрия [4, 5] и хорошо описывают экспериментальные данные в диапазоне $0 \leq x_A \leq 0,15$ и $0 \leq x_{NaOH} \leq 0,2$.

Исходные данные при решении системы уравнений математического описания: число тарелок в десорбере N , расход исходной смеси F , концентрация аммиака в растворе x_F . В качестве начального приближения задается концентрация аммиака в кубовом остатке x_w .

Решение системы уравнений проводилось потарелочным расчетом в направлении от куба-испарителя к тарелке питания. В итоге прогнозируются состав жидкости поступающей на питающую тарелку x_{N+1} и состав парогазовой смеси y_N на выходе из десорбера. Проверяется соответствие заданного x_F и рассчитанного x_{N+1} значений концентрации исходной смеси. Если $|x_F - x_{N+1}| > \varepsilon$, где ε – заданная погрешность вычислений, то изменяется принятое значение концентрации десорбируемого компонента в кубе-испарителе и вычисления повторяются. В противном случае расчет заканчивается. Для уточнения значения x_w используется метод половинного деления.

В результате решения системы уравнений математического описания определяются составы и расходы парогазовой смеси и кубового остатка, составы жидкости, пара и температуры для всех тарелок колонны, а также тепловая нагрузка куба-испарителя.

Изложенная математическая модель применена для расчета статических характеристик десорбера аммиака.

На рисунке 2 приведены зависимости степени извлечения X аммиака из 5% водного раствора и массовой концентрации x_w аммиака в воде, выходящей из куба десорбера, в зависимости от числа тарелок в аппарате. Как следует из данных графиков 10-11 тарелок достаточно для достижения степени извлечения $\sim 99,5\%$, при этом остаточное содержание аммиака в кубовой жидкости обеспечивается на уровне 0,03%.

Графики рисунка 3 иллюстрируют влияние концентрации аммиака и гидроксида натрия в исходном растворе на содержание аммиака в кубовом остатке. Расчеты проведены для десорбционной колонны имеющей 11 тарелок. С увеличением концентрации аммиака в исходной смеси с 2 до 11% его содержание в кубовом остатке возрастает в среднем в 5 раз, но не превышает 0,06%. При этом концентрация аммиака в газовой фазе на выходе из десорбера повышается до 80%, что показывают графики рис. 4.

Наличие гидроксида натрия в исходном растворе сдвигает равновесие в сторону десорбции и концентрация аммиака в кубовом остатке снижается, что иллюстрируют графики рис.5.

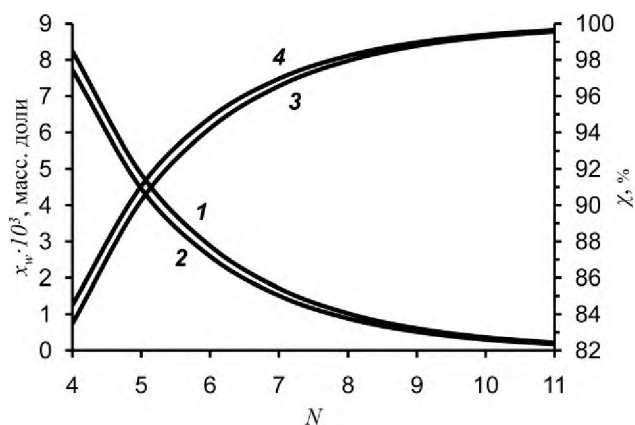


Рис. 2. Зависимость концентрации аммиака в кубовом остатке (1,2) и степени извлечения (3,4) от количества тарелок в аппарате. Концентрации NH_3 и NaOH в исходной смеси, соответственно: 1,3 – 5% и 0%; 2,4 – 5% и 5%

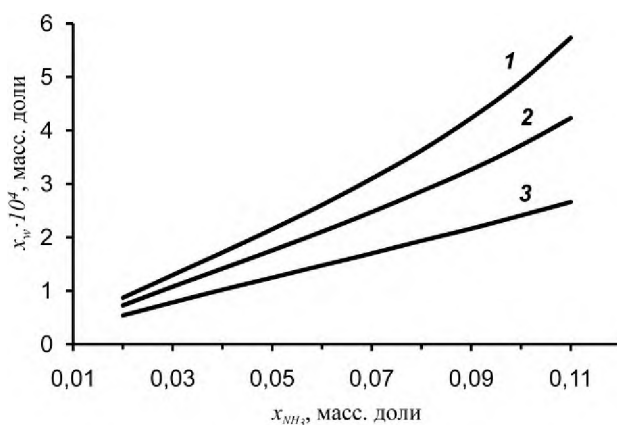


Рис. 3. Зависимость концентрации аммиака в кубовом остатке от концентрации аммиака в исходной смеси при различных содержаниях NaOH , % (масс): 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10

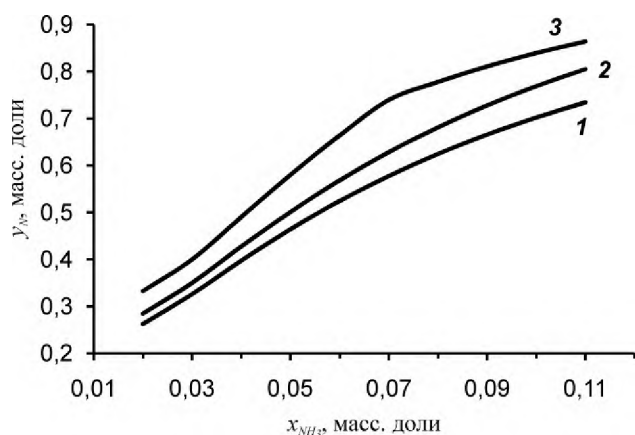


Рис. 4. Зависимости концентрации аммиака в газовой фазе на выходе из десорбера от концентрации аммиака в исходной смеси. Содержание NaOH , % (масс): 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10

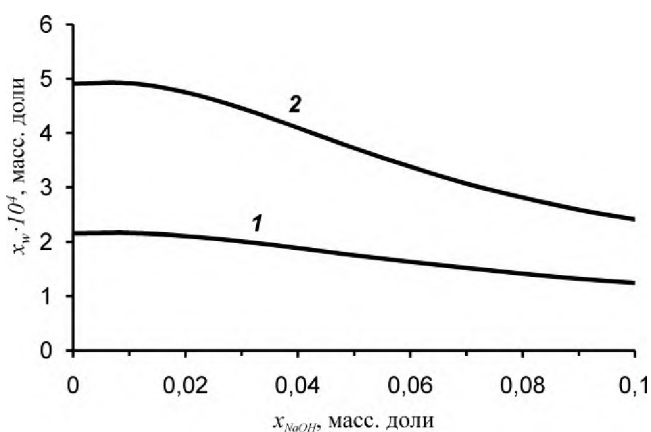


Рис. 5. Зависимости концентрации аммиака в кубовом остатке от концентрации гидроксида натрия в исходной смеси при различных содержаниях NH_3 , % (масс): 1 – 5, 2 – 10

Таким образом, предложенная математическая модель и разработанная на ее базе методика расчета тарельчатого десорбера позволяют прогнозировать рациональные режимно-технологические и конструкционные параметры аппарата, обеспечивающие заданную степень извлечения аммиака из трехкомпонентного водного раствора аммиак-вода-гидроксид натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корышев С.А., Липин А.Г., Липин А.А. Разделение раствора слабого электролита в электромембранном аппарате // Международная НТК «Проблемы ресурсо- и энергосберегающих технологий в промышленности и АПК» (ПРЭТ-2014) (23-26 сентября 2014, Иваново, Россия): сб. тр. Иваново: ИГХТУ. 2014. Том 2. С. 118-120.
2. Липин А.Г., Бурчу М.П., Липин А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 112-115.
3. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию / Г.С. Борисов, В.П. Брыков, Ю.И. Дытнерский, Под ред. Ю.И. Дытнерского. М.: Химия, 1991. 496 с.
4. Справочник азотчика / Под ред. Е.Я. Мельникова. М.: Химия. 1987. Т. 2. С. 238.

Крылов Е.Н.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет»

Вирзум Л.В.

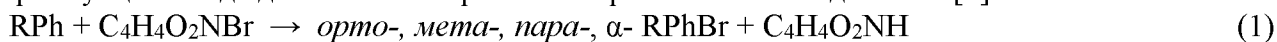
ФГБОУ ВО «Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д.К.Беляева»

СЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ N-БРОМСУКЦИНИМИДОМ

Арилбромиды представляют собой удобные прекурсоры для получения металлорганических соединений, в свою очередь используемых для синтеза биологически активных соединений и фармацевтических препаратов, а также антипиретиков [1]. Для введения атома галогена наиболее употребительны галогены, а также N-галогенпроизводные различных аминов и амидов. Среди этих соединений наиболее применим N-бромсукцинимид [2], поскольку он легко может быть регенерирован из сукцинимида. Кроме того, существует возможность модификации его реакционной способности, так как он может реагировать и как свободнорадикальный, и как электрофильный реагент [3]. В связи с отсутствием выделения бромоводорода в его реакции с ароматическими соединениями его относят к так называемым «зеленым» реагентам.

По применению N-галогенсукцинимидов имеются современные обзоры [2, 4]. Известно, что активированные ароматические структуры (метокситолуолы) бромруют по кольцу, однако параллельное бромирование в боковую цепь приводит к образованию побочных продуктов α -замещения [3]. Аналогично бромуют ароматические кольца бромоводородом в среде ДМСО, который является окислителем, порождая бром в реакционной массе, сам же при этом превращаясь в диметилсульфид [5], однако и здесь происходит выделение HBr. Бромирование неактивированных ароматических соединений с NBS по кольцу происходит только в присутствии стехиометрических количеств сильных льюисовских или протонных кислот [6]. Использование полярных растворителей (пропиленкарбонат, ДМФА) способствует ядерному (ароматическому) замещению [7]. Для неактивированных ароматических структур, таких как алкилбензолы (алкильные группы имеют относительно малый электронодонорный эффект сравнительно с метокси- и алкиламиногруппами) [8].

Бромирование алкилбензолов (R-Ph, где R – алкильный заместитель) N-бромсукцинимидом (NBS) протекает в соответствие со схемой (1) и приводит к образованию трех изомеров по ароматическому ядру, и, кроме того, по α - и β -положениям боковой цепи, поскольку вероятным является также бензильное замещение, идущее по свободнорадикальному механизму. В частности, известно применение N-хлор- и N-бромсукцинимидов для α -галогенирования карбонильных соединений [9]



В данном исследовании в качестве модельного взят этилбензол, поскольку его монобромпроизводные достаточно хорошо разделяются на хроматограммах при ГЖХ-анализе с использованием полярных НЖФ. Условия анализа: хроматограф ЛХМ-80, мод.6, колонка 2000*3 мм, неподвижная жидкая фаза полинитрилсилоксан ХЕ-60, 5% на хезасорбе N-AV-HMDS 0.2-0.25 мм, газ-носитель H_2 , 30 мл/мин, питание и формирование пламени пламенно-ионизационного детектора осуществлялось воздухом от микрокомпрессора МК-Л12 (300 мл/мин). Температура термостата колонок - 100, испарителя - 150, детектора - 120°C.

Реакция проводилась в среде AcOH (CF₃COOH) как с малыми добавками H₂SO₄, так и без нее. Система во всех случаях гомогенна. Для определения выхода бромпроизводных этилбензола в одно из колен двухколенного реактора, в одном из которых находилась часть растворителя и субстрат, а в другой – другая часть растворителя и реагент, вводили навеску

внутреннего стандарта (бромбензола). Реактор был защищен от действия света черной оболочкой. Пробы, отобранные пипеткой, вводили в экстрагент (CCl₄). Сам NBS получен по реакции (2) и кристаллизован из воды до литературной точки плавления.



При бромировании в среде AcOH соотношение между *para*-/*орто*-селективностью и обратной температурой близко к линейному, что указывает на постоянство различия в энергиях активации *para*- и *орто*-замещения, однако положительный наклон зависимости в координатах рис. 1 связан с увеличением степени *орто*-замещения при повышении температуры. Обычно наблюдается прямо противоположный эффект, что связано с большей энергией активации *para*-замещения, а в данном случае свидетельствует о сольватационном характере контроля ориентации вследствие преобладания стерических эффектов алкильных заместителей над электронными. Сам изомерный состав монобромэтилбензолов изменяется сравнительно мало (табл. 1).

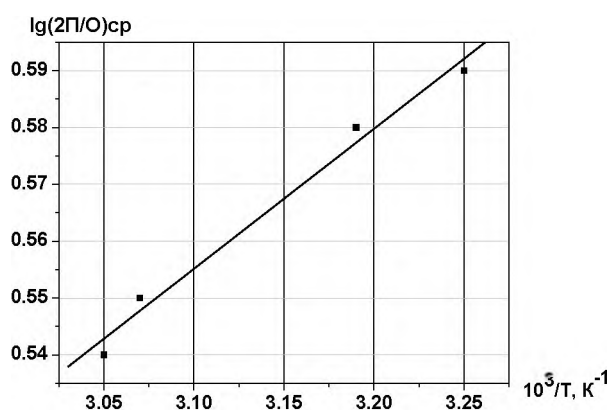


Рис. 1. Зависимость средних значений позиционной селективности от обратной температуры

Выход продуктов бромирования зависит от кислотности среды, поскольку добавки H₂SO₄ изменяют его в сторону заметного увеличения даже при относительном количестве добавки 0.1 мольн%. Более того, при добавке даже самых малых (порядка 0.02 мольн%) серной кислоты практически полностью подавляется α -замещение, имеющее место в среде AcOH в заметном масштабе (табл. 1 и 2).

Одновременно изменяется изомерный состав ядернозамещенных бромэтилбензолов. Так выход *орто*-изомера увеличивается с 35.7 до 60.4% при одновременном падении степени *para*-замещения. Это явление противоречит теоретически ожидаемому обратному эффекту увеличения выхода *para*-изомера при увеличении полярности среды вследствие того, что в более полярной среде увеличивается выход того изомера (*para*-), чье переходное состояние более полярно, поскольку группа C₂H₅ является донором, а бром - акцептором.

Таблица 1

Бромирование EtPh NBS в политермических условиях. Мольное соотношение AcOH:EtPh:NBS = 43:1:0.5. Содержание α - и β -изомеров EtPhBr – в % от суммы ядернозамещенных бромэтилбензолов

Температура, °C	Изомерный состав бромэтилбензолов, % от суммы			$\lg(2\text{П}/\text{О})$	α -	β -
	<i>Орто</i> -	<i>Мета</i> -	<i>Пара</i> -			
					22.2	-
32	33.7	0.8	65.5	0.59	18.7	-
35	34.1	0.2	65.7	0.59	17.7	6
40	34.3	0.1	65.6	0.58	16.9	6.9
53.4	36.3	0.3	63.5	0.54	21.3	38.6
53.8	40.5	0.8	58.8	0.48	15.4	-
55	36.6	0.1	63.3	0.54	7.5	24.8

Представляется вероятным, что это связано с реализацией циклического переходного состояния, на реализацию которого полярность среды не оказывает существенного воздействия. Данное переходное состояние может быть выгодным также вследствие эстафетной передачи протона с σ -комплекса на растворитель.

Селективность замещения по ядру (кольцу), измеряемая как отношение выхода продуктов замещения в ядре к общему количеству продуктов бромирования при повышении температуры от 35 до 55°C уменьшается от 82.9% до 76.6 (63.6%). В то же время снижение температуры процесса ниже 35°C заметно тормозит реакцию и приводит к уменьшению выхода продуктов бромирования.

Таблица 2

Бромирование EtPh в среде AcOH с малыми добавками H₂SO₄. T = 40°C

Добавка H ₂ SO ₄ , мольн%	Изомерный состав ядернозамещенных бромэтилбензолов, % от суммы			α -	β -
	<i>Орто</i> -	<i>Мета</i> -	<i>Пара</i> -		
0.0	35.7	0.2	64.1	11.7	5.5
0.02	60.4	0.2	39.4	-	-
0.05	60.4	0.3	39.3	-	-
0.10	55.5	0.2	44.3	-	-

Таблица 3

Замещение в боковой цепи при бромировании EtPh (в % от суммы продуктов замещения в кольце). η – общий выход BrPhEt, в % от теоретического, C – концентрация BrPhEt, моль/кг. Селективность – отношение количества ядернозамещенных продуктов к общему количеству бромэтилбензолов.

Температура, °C	Мах время реакции, $\tau \cdot 10^{-3}$, с	Выход Ph-CHBr-Me	Выход PhCH ₂ CH ₂ Br	Селективность	C*10 ⁵	η
35	22.7	15.6	0.0	86.5	8.36	26.0
40	14.3	15.1	7.1	81.8	4.36	12.4
53.4	12.6	24.0	49.1	57.8	2.98	8.37
55	18.12	10.9	26.7	72.7	13.49	38.2

Таблица 4

Бромирование алкилбензолов NBS при 50 °C 99.2% CF₃COOH

Субстрат	(<i>орто</i> -) _{ср.} , %	(<i>пара</i> -) _{ср.} , %	η , выход, %	lg(2П/О) _{ср}
Толуол	35.2	64.8	29.4 ÷ 66.5	0.57
Этилбензол	26.3	73.7	12.9 ÷ 58.3	0.75
Кумол	17.4	82.6	15.6 ÷ 30.6	0.98
трет-бутилбензол	4.0	96.0	13.7 ÷ 93.3	1.69

Примечание: изомерный состав определен как среднее из семи измерений. П и О – относительное количество изомеров, η – выход в % от теоретического по углеводороду.

При бромировании в среде CF₃COOH, в которой не требуется добавки серной кислоты в связи с высокой кислотностью трифторуксусной кислоты (табл. 4), наблюдается преобладание стерических эффектов заместителей над электронными, то есть стерический контроль ориентации электрофила. Это подтверждается линейными корреляциями между результатом ориентации электрофила в виде логарифма относительного количества *пара*- и *орто*-изомеров (lg(2П/О), ордината графика на рис. 2) и чисто стерическими константами заместителей (по Пальму-Коппелю) Es⁰ [10] при одновременном наличии позиционного эффекта Натана-Бейкера [11], поскольку уменьшение

степени *орто*-замещения при увеличении размера алкильных заместителей противоречит ряду их индукционных эффектов.

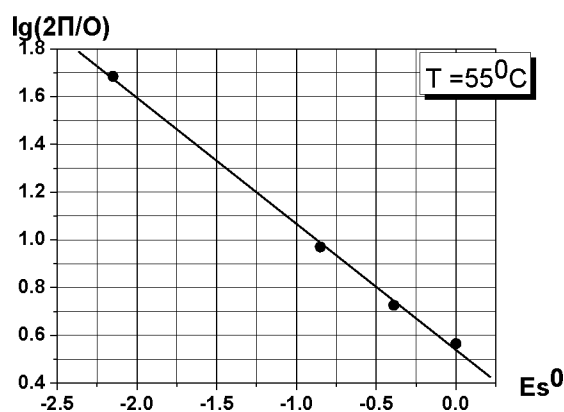


Рис. 2. Зависимость позиционной селективности реакции бромирования алкилбензолов NBS от стерических эффектов алкильных заместителей при 55 °С (растворитель – CF₃COOH)

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuroda M., Nakayama J., Hoshino M, Furusho N., Kawata T., Ohba Sh. Synthesis and properties of 1,8-Di(2-thienyl)-, 1,8-bis(5,2'-bithiophene-2-yl)-, 1,8-bis(5,2':5',2''-terthiophene-2-yl)-, and 1,8-bis(5,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophene-2-yl)naphthalenes and related compounds. // Tetrahedron Letters. 1994. Vol. 35. N 23. P. 3957 – 3960.
2. E. Kolvari E., Ghorbani-Choghamaranib A., Salehic P., Shirinid F., Zolfigol M.A. Application of N-Halo Reagents in Organic Synthesis. // J. Iran Chem Soc. 2007. Vol. 4. N 2. P. 126 – 174.
3. Ma H.M., Liu Z.Z., Chen S.Z. Regioselective Bromination of 3, 4-Dimethoxytoluene with N-Bromosuccinimide. // Chinese Chem. Lett. 2003. Vol. 14. N 4. P. 371 – 374.
4. Коваль И.В. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. С. 327. Коваль В.И. N-галогенарены. N-галогенсукцинимиды в органическом синтезе и в химии природных соединений // ЖОрХ. 2002. - Т. 38, вып. 3. - С. 327-359.
5. www.freepatentsonline.com/5907063, Theriot K.J. US Patent 5907063. Pubs. Date 25.05.1999.
6. Gruter G.-J. M., Akkerman O.S., Bickelhaupt F. Nuclear versus Side-Chain Bromination of Methyl-Substituted Anisoles by N-Bromosuccinimide. // J. Org. Chem. 1994. Vol. 59 N 16. P 4473 – 4481.
7. Carreno M.C., Jose L. Garcia Ruano J.L.G., Sanz G., Toledo M.A., Urbano A. N-Bromosuccinimide in Acetonitrile: A Mild and Regiospecific Nuclear Brominating Reagent for Methoxybenzenes and Naphthalenes. // J. Org. Chem. 1995. Vol. 60. N 16. P. 5328 – 5331.
8. Zysman-Colman E., Arias K., Siegel J.S. Synthesis of arylbromides from arenes and N-bromosuccinimide (NBS) in acetonitrile — A convenient method for aromatic bromination. // Canadian Journal of Chemistry. 2009. Vol. 87. No. 2 P. 440 - 447. (doi: 10.1139/V08-176).
9. Lee J.C., Yong H.B., Chang S.-K. Efficient α -Halogenation of Carbonyl Compounds by N-Bromosuccinimide and N-Chlorosuccinimide. // Bull. Korean Chem. Soc. 2003. Vol. 24. N 4. P. 407 – 408.
10. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия. 1979.520 с.
11. Baker J.V., Nathan W. S. The Mechanism of Aromatic Side-chain Reaction with Special Reference to the Polar Effects of Substituents. P. V. The Polar Effects of Alkyl Groups. // J. Chem. Soc. 1935. P. 1844 - 1847. P. IV 1840- 1844. P. VI. 1847 - 1849.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ АММОНИЙ- И НИТРАТСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Работа посвящена исследованию процесса электродиализа сточных вод производства аммиачной селитры. Электродиализ - перспективное направление реализации безотходных технологий, так как позволяет получать концентрат, используемый как вторичный сырьевой поток и диллюат, подходящий к применению в качестве технической воды в том же технологическом цикле. Исследования проводили на лабораторном трехкамерном электромембранном аппарате. Использовались гетерогенные ионообменные мембраны МА-40 и МК-40. Процесс организован по циркуляционной схеме рис. 1.

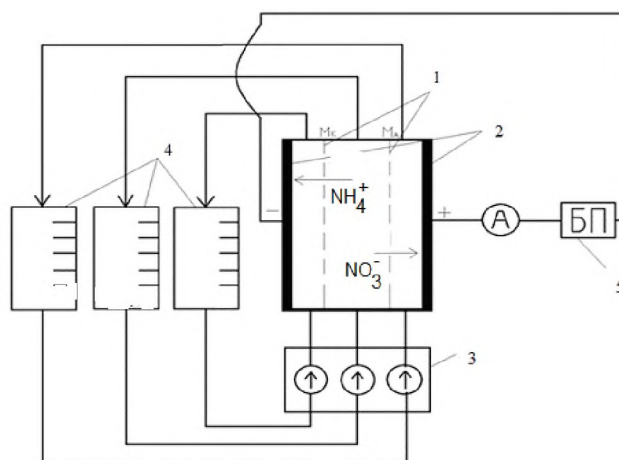


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1-мембраны, 2-электроды, 3-перистальтический насос, 4-ёмкости растворов, 5- блок питания

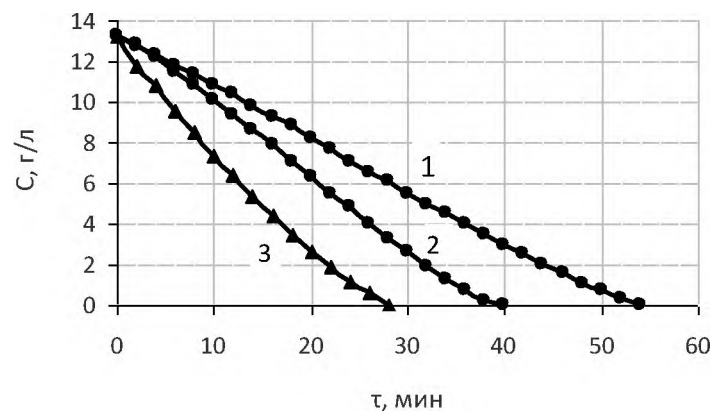


Рис. 2. Зависимости концентрации раствора нитрата аммония от времени процесса электродиализа. Напряжение на электродах, В: 1 – 6, 2 – 9, 3 – 11

Были выполнены эксперименты по исследованию влияния режимных параметров на процесс разделения раствора нитрата аммония. При наложении электрического поля в результате катодного процесса образуются ионы OH^- . Ионы NH_4^+ переносятся из средней камеры через катионообменную мембрану МК-40. Одновременно в анодной камере образуется и концентрируется азотная кислота, вследствие электромиграции ионов NO_3^- через анионообменную мембрану МА-40 и электродного процесса образования H^+ ионов. В средней камере аппарата в результате этих процессов происходит снижение концентрации нитрата аммония, что иллюстрируют графики рис.2. В первой фазе процесса суммарное

электрическое сопротивление анодной и катодной камер значительно выше, чем у камеры обессоливания. Повышение концентрации ионов в анодной и катодной камерах приводит к увеличению силы тока (рис.3). В дальнейшем существенное снижение концентрации соли в средней камере приводит к сильному увеличению ее электрического сопротивления и уменьшению силы тока.

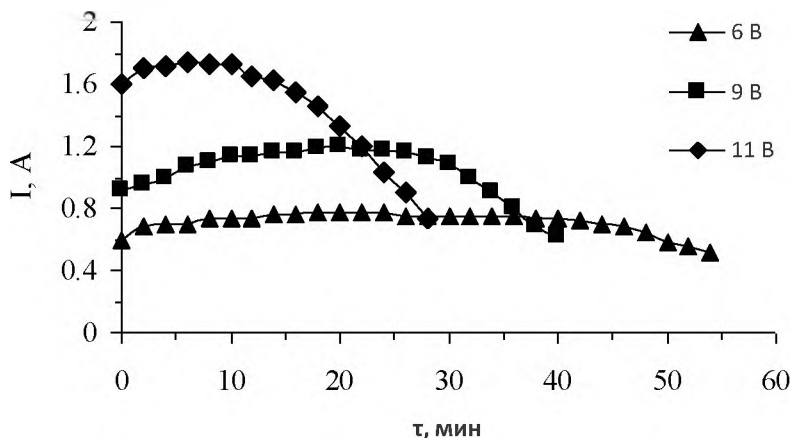


Рис. 3. Зависимости силы тока от времени процесса электролиза

Масса соли, извлеченной из раствора:

$$m = V (C_n - C_k) .$$

Масса соли, извлекаемой согласно закона Фарадея:

$$m_s = M \Delta\tau \sum I / (n F) .$$

Выход по току:

$$\eta = m / m_s .$$

В этих формулах: V – объем раствора, C_n , C_k – начальная и конечная концентрации раствора, I – сила тока, $\Delta\tau$ - промежуток времени, M – молекулярная масса, n – валентность иона, F – число Фарадея. Зависимости среднего значения плотности тока и выхода по току от разности потенциалов на электродах приведены на рис. 4 и 5.

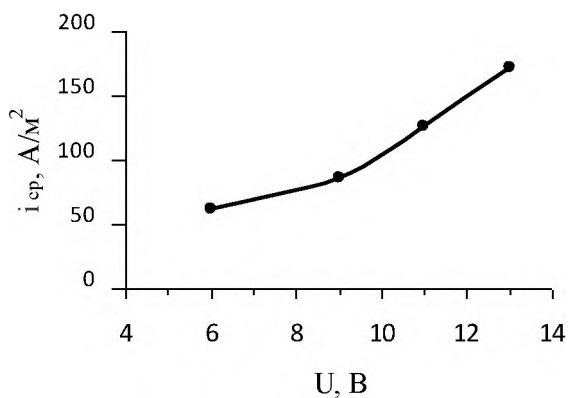


Рис. 4. Зависимость средней плотности тока от разности потенциалов

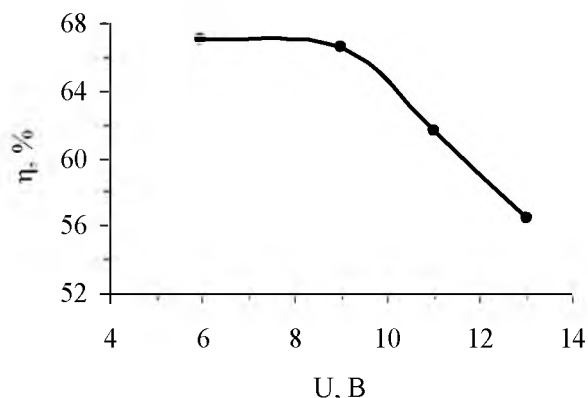


Рис. 5. Зависимость выхода по току от разности потенциалов

Анализ этих зависимостей показывает, что максимальное значение выхода по току 67% наблюдается в диапазоне разности потенциалов 6 – 9 В. При большем напряжении крутизна кривой зависимости плотности тока увеличивается, а выход по току снижается. Это можно объяснить увеличением вклада в перенос электричества ионов OH^- и H^+ , генерируемых на поверхности ионообменных мембран.

*Мусина Г.Ш.,
Хуснутдинова Г.Р.*

*Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»*

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИПРОПИЛИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

В настоящее время радикальная полимеризация является основным методом синтеза высокомолекулярных соединений в промышленности. На сегодняшний день в мире данным путем производится более 75% пластических материалов [1].

К настоящему времени разработаны различные методы контроля радикальных процессов, позволяющий говорить о макромолекулярном дизайне как об эффективном и успешно реализуемом направлении синтетической химии полимеров.

Основой для развития масштабного производства полимеров методом радикальной полимеризации стали важные достижения в изучении особенностей элементарных стадий этого процесса, методическая и техническая простота её осуществления, в том числе хорошая воспроизводимость, невысокая чувствительность, широкий выбор инициаторов, а также обширный спектр мономеров, способных к полимеризации по радикальному механизму [2]. Отмеченная простота получения полимеров обуславливает низкую стоимость получаемых продуктов, благодаря которой полимеры получили столь широкое распространение в различных сферах человеческой деятельности.

На сегодняшний день развитие синтеза полимеров неразрывно связано с повышением селективности реакций мономеров и исследованием возможности управления кинетическими закономерностями процесса. [3] Одним из успешных направлений в этой области является координационно-радикальная полимеризация. При этом в стадии инициирования, роста и/или обрыва цепи важнейшую роль играют комплексные соединения, которые могут либо вводиться в полимеризующуюся систему в виде химического соединения, либо формироваться непосредственно в реакционной среде в ходе взаимодействия компонентов друг с другом. В связи с этим перспективным представляется изучение иницирующих систем, которые могут образовывать комплексы не только с традиционными радикальными инициаторами, но и с виниловыми мономерами, что позволяет влиять на кинетические параметры процесса и свойства получаемых полимеров.

Стирол очищали от стабилизатора 10% водным раствором щелочи, промывали водой до нейтральной реакции, сушили CaCl_2 и дважды перегоняли в вакууме. Исследуемые амины ДОПА и МОПА готовили методами рассмотренными [14-19].

Полимеризацию стирола проводили при различных температурах (600С, 800С, 1000С) дилатометрическим методом [5]. Температурный режим поддерживался в циркуляционном термостате, температуру в котором поддерживали с точностью $\pm 0,05^\circ$. Пероксид бензоила (ПБ) многократно перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Рассчитанные количества ДОПА и МОПА растворяли в мономере.

Радикальную полимеризацию проводили при различных концентрациях исследуемых иницирующих агентов. При проведении экспериментов был поставлен холостой опыт, в котором полимеризация проводилась без добавления иницирующих агентов, а также в присутствии ПБ без добавки исследуемых веществ.

Исследование показало, что процесс с добавлением пероксида бензоила протекает с меньшей начальной скоростью, чем в случае, когда в состав иницирующей системы добавлен третичный оксипропилированный ароматический амин, который увеличивает скорость реакции. Также при исследовании выяснили, что вторичный оксипропилированный ароматический амин ингибирует процесс полимеризации.

Третичный оксипропилированный ароматический амин и пероксид бензоила образуют иницирующей комплекс, который оказывает влияние на кинетические закономерности протекания процесса радикальной полимеризации виниловых мономеров.

При сравнении иницирующей системы вторичный оксипропилированный амин-пероксид бензоила и третичный оксипропилированный амин-пероксид бензоила были выявлены изменения кинетических параметров данных систем. В обеих системах значения энергии активации при различных соотношениях имеют отрицательные значения [17]. Это говорит о том, что при более низких температурах реакции полимеризации стирола в присутствии иницирующей системы вторичный оксипропилированный амин-пероксид бензоила и третичный оксипропилированный амин-пероксид бензоила протекают с большими скоростями.

Рост начальной скорости полимеризации можно объяснить ускорением образования активных центров.

В работе исследован процесс полимеризации стирола в присутствии иницирующей системы вторичный оксипропилированный амин-пероксид бензоила и третичный оксипропилированный амин-пероксид бензоила.

Определены кинетические закономерности протекания процесса радикальной полимеризации стирола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матковский П. Е. Радикальные стадии в реакциях комплексных металлоорганических и металлоценовых катализаторов и их роль в полимеризации. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН. 2003. - 152 с.
2. Праведников А. Н., Ставрова С. Д., Чихаева И. П., Ефремова Е. П., Еремина М. Г., Буданова Е. Н. // Пласт. массы. 1980. №12. С. 10-11.
3. Гришин Д. Ф., Щепалов А. А., Телегина Е. В., Игнатов С. К., Разуваев А. Г., Семенычева Л. Л. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 943-951. Поступила в редакцию 10.05.2007 г.
4. Праведников А. Н., Ставрова С. Д., Чихаева И. П., Ефремова Е. П., Еремина М. Г., Буданова Е. Н. // Пласт. массы. 1980. №12. С. 10-11.
5. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука. 1966. 300 с.
6. Заикина, А.В. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии соединения, содержащего ферроценильную и аминную группы [Текст]: дис...канд. хим. наук: 02.00.06: защищена 22.01.06: утв. 27.07.06 / Заикина Анна Викторовна. – Уфа, 2006. – 112 с.
7. Исламова Р.М. Металлокомплексные соединения в контролируемой радикальной полимеризации виниловых мономеров [Текст]: дис...доктора. Хим. Наук: 02.00.06: защищена 15.06.10: утв. 12.12.10 / Исламова Регина Маратовна. – Уфа, 2010. – 358 с.
8. Эпимахов Ю.К., Галибей В.И., Худякова Е.А. Влияние диметиланилина на выход полимера при полимеризации метилметакрилата, иницированной перекисью бензоила // Высокомолек. соед. Б. - 1985. - Т. 27, №6.-С. 464-466.
9. Галибей В.И., Волошанский И.С., Эпимахов Ю.К. Некоторые особенности полимеризации стирола, иницированной системой пероксид бензоила - диметиланилин // Высокомолек. соед. Б. 1982. - Т. 14, №8. - С. 602 -604.
10. Horner L. Zur Umsetzung von diacylperoxyden mit tertiären aminen // J. Polymer Sei.. - 1955. - V. 18, № 3. - P. 438-439.
11. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе // А.Ф. Николаев, М: Химия. – 1964. – 780 с.
12. Ярулина Г.Р. Строение третичного N,N' - диоксипропилированного анилина // Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Вестник КГТУ. – 2013. - №12, том 16. – с.12-15.
13. Ярулина Г.Р. Структура монооксипропилированного анилина // Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Вестник КГТУ. – 2011. - №11, с.146-149.

14. Ярулина Г.Р. Кинетические закономерности но при различных температурах (1) - 60°C, (2) – 80 °С, (3) - 100°C. Влияние природы третичного амина на оксипропилирования анилина // Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Вестник КГТУ. – 2011. - №7, с.37-41.
15. Ярулина Г.Р. Состав и строение продуктов β-оксипропилирования ароматических аминов // Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Н.И. Ионова, Вестник КГТУ. - – 2013. - №12, том 16. – с.52-57
16. Ярулина Г.Р. Особенности оксипропилирования ароматических аминов // Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Ю.Н. Дорофеева, Сборник трудов II Международная конференция Российского Химического общества имени Д.И. Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов». - Москва, 2010. - с. 388-390
17. Ярулина Г.Р. Полиоксипропилированные ароматические амины. Синтез и структура // Г.Р. Ярулина, Д.Н.Земский, Ю.Н.Дорофеева, Сборник трудов 6-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». - Санкт-Петербург. – 2010. - с.43
18. Ярулина Г.Р. Кинетика процесса оксипропилирования анилина // Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Сборник тезисов докладов конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах». – Казань, 2011. - с. 173-174
19. Ярулина Г.Р. Кинетические аспекты и структура образующихся продуктов процесса оксипропилирования анилина // Г.Р. Ярулина, А.Г. Бурова, Сборник трудов республиканской научно-практической конференции «Высокоэффективные технологии в химии, нефтехимии и нефтепереработке». – Нижнекамск, 2011. - с. 169
20. Галибей В.И., Волошанский И.С, Эпимахов Ю.К. Некоторые особенности полимеризации стирола, инициированной системой пероксид бензоила - диметиланилин // Высокомолек. соед. Б. 1982. - Т. 14, №8. - С. 602 -604.

*Нуреева А.Р.,
Гадиева А.Р.*

*Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»*

ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА ПОЛИЭФИРНОГО КОРДА В ШИННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Шинная промышленность — одна из важнейших отраслей химического комплекса. Резинотекстильные изделия необходимы в нашей жизни и технике, к ним относятся следующие виды: автомобильные, авиационные и другие виды шин; гибкие тяговые связи передач (приводные ремни, гусеничные ленты и др.); передаточные элементы устройств для перемещения различных материалов (конвейерные ленты, рукава, шланги) и многие другие.

Для развития отраслей текстильной и шинной промышленности в России актуальной является не разработка новых видов волокон и нитей, а модификация существующих, с целью придания им заданных свойств.

Одной из особенностей резинотекстильных изделий является то, что они почти всегда создаются как конструкции и их в большинстве случаев получают путем соединения текстильного армирующего наполнителя и резиновых заготовок с последующей вулканизацией [1].

В качестве армирующих материалов в конструкции шины применяют текстильный корд и металлокорд, проволоку и технические ткани. Корд – материал (полотно) из тонких, прочных нитей основы и слабых, редких нитей утка (точный) или без утка (безуточный). Ключевое влияние на технический ресурс, ремонтпригодность и другие качественные показатели шин оказывает качество корда. Корд в шине подвергается статическим и

динамическим напряжениям, многократным деформациям растяжения, сжатия, кручения и т.д.

Существуют следующие виды кордов: анидный, арамидный, вискозный, капроновый, полиэфирный, стеклокорд, металлокорд [2].

В последнее время увеличивается производство и потребление полиэфирного корда, наиболее крупные его поставщики фирмы: "Koa", "Acordis", "Allied Signal" объем их производства составляет более 500 г. т./год [3].

Полиэфирный корд имеет существенные преимущества по прочностным, усталостным и усадочным характеристикам, что делает его незаменимым армирующим материалом для каркаса высокоскоростных шин (серии H, V, Z) [4].

Полиэфирный корд обеспечивает меньшую изнашиваемость шин при эксплуатации, чем шин с использованием анидного корда.

При решении проблемы устойчивости легковых автомобилей на высоких скоростях нельзя применять низко модульные анидные корды, для каркаса высокоскоростных шин необходим высоко модульный корд, каким как раз и является полиэфирный.

Полиэфирный корд, благодаря своим положительным свойствам, таким как очень высокая прочность в сухом и влажном состоянии, высокое сопротивление истиранию, высокая теплостойкость, стойкость к химическим воздействиям, является самым основным типом синтетических волокон. Он широко применяется в шинной промышленности, так как позволяет уменьшить массу покрышки, увеличить эксплуатационные свойства, уменьшить расход горючего и уровень шума. Ведущие шинные фирмы, использующие в высокоскоростных легковых шинах полиэфирный корд – Goodyear, Continental, Pirelli и др. [3].

Не смотря на ряд преимуществ, основным недостатком полиэфирного корда является плохая адгезия к резине, это объясняется химической инертностью полиэтилентерефталата [5].

Рост потребности в полиэфирных кордах ведет к увеличению спроса на соответствующие адгезионно-активные соединения (эпоксидные, блокированные изоцианаты и т.д.), в сочетании с латексно-резорциноформальдегидными составами.

Главной задачей при производстве модифицированных, так называемых волокон третьего поколения, является повышение их конкурентоспособности, как за счет снижения себестоимости волокон и нитей, так и за счет улучшения качественных характеристик, посредством внедрения принципиально новых технологий.

Улучшение и изменение механических и физических свойств текстильных материалов из натуральных и синтетических волокон, а также увеличение адгезионной прочности бесклевого и клевого соединения текстильного корда с резиной возможно традиционными методами модификации, к которым относятся физико-механические, физико-химические, химические методы. Однако традиционные методы модификации не позволяют комплексно улучшить механические и физические свойства текстильных кордов.

Из всего многообразия существующих методов упрочняющей обработки в последние годы в текстильной промышленности все шире применяются электрофизические, как наиболее эффективные и экономичные способы обработки изделий. К ним относятся методы изменения свойств обрабатываемых материалов под воздействием электрического тока, электромагнитного поля, электронного или оптического излучения, плазменной струи, высокоэнергетических импульсов и магнитострикционного эффекта, электромагнитного луча лазера, воздействием плазмы газового разряда (дуговой, тлеющий, барьерный и др.). Отличительная особенность этих методов обработки - использование электрической энергии непосредственно для технологических целей без промежуточного преобразования ее в другие виды энергии. При этом использование электрической энергии осуществляется непосредственно в рабочей зоне через химические, тепловые и механические воздействия.

Радиационное облучение полимерных материалов позволяет улучшить их износостойкость, прочность, стойкость к старению, что повышает стойкость к атмосферным

и биологическим изменениям, однако, происходит изменение структуры полимеров, что является существенным недостатком данного метода.

Ультрафиолетовое излучение позволяет достигнуть существенного повышения стойкости полимеров к атмосферным изменениям, вследствие улучшения их адгезионных свойств и износостойкости. Однако, как и радиационная обработка - УФ-облучение сильно влияет на строение полимеров.

Одним из прогрессивных направлений развития технологии отделки тканей является фотохимическая активация некоторых технологических процессов. Установлено, что использование СВЧ (микроволнового) излучения позволяет интенсифицировать плюсовочно-сушильный способ крашения хлопчатобумажных тканей активными красителями, который предусматривает одностадийное осуществление процессов сушки текстильного материала и фиксации красителей.

Среди перечисленных методов модификации материалов в текстильной промышленности все чаще применяется обработка с помощью потока плазмы высокочастотного емкостного (ВЧ) разряда пониженного давления. Данный вид разряда позволяет осуществлять объемную обработку капиллярно-пористых материалов. Более 15 лет в промышленности успешно эксплуатируется оборудование для обработки полимерных пленок и текстильных тканей в плазме пониженного давления, плазмохимические технологии нашли свое место в промышленности, обеспечивая экономичность и экологическую чистоту производственных процессов [6].

В определенных режимах низкотемпературная высокочастотная плазменная обработка полиэфирного корда не влияет на внутреннее строение, изменяя только состав и структуру поверхностного слоя полимера, что позволяет регулировать заданное свойство, не ухудшая других свойств.

Использование низкотемпературной высокочастотной (ВЧ) плазменной обработки (ПО) полиэфирного корда является перспективным т.к. позволяет отказаться от клеевого соединения, что приводит к ресурсосбережению за счет исключения стадий пропитки корда адгезивами и сушки. Плазменные процессы по сравнению с традиционными химико-технологическими процессами не требуют использования каких-либо жидких растворов, поэтому являются экологически чистыми, а также являются существенно менее энергоемкими [7].

Поэтому разработка и внедрение в производство резиновых изделий ресурсосберегающих технологий, основанных на использовании доступных материалов, а также интенсифицирующего действия ВЧ ПО на поверхность текстильных кордов представляет научный и практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.И. Фазылова. Дисс. кандидат техн. наук, ГОУ ВПО «КГТУ», Казань, 2010, 180с.
2. Д.И. Фазылова. Автореф. дисс. кандидат техн. наук, ГОУ ВПО «КГТУ», Казань, 2010, 180с.
3. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К.Е. Перепелкин. - СПб.: Научные основы и технологии, 2009. - 380 с.
4. Берлин, А.А. Принципы создания композиционных полимерных материалов / А.А. Берлин, С.И. Вольфсон, В.Г.Ошмян, Н.С. Ениколопов. - М.: Химия, 1990. - 229 с.
5. Композиционные материалы на основе полиуретанов / под.ред. Дж. М. Бьюиста. - М.: Химия, 1982.-23 с.
6. Артамонов, Б.А. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов / Б. А. Артамонов, Ю.С. Волков, В.И. Дрожалова. - М.: Высшая школа, 1983. - 320 с.
7. Рева, Ю.В. Сегодняшние проблемы науки о шинах в России / Ю.В. Рева // Каучук и резина. - 2007. - №6. – С.

*Онгарбаев Е.К.,
Акказин Е.А.,
Тилеуберди Е.,
Казахский национальный университет имени аль-Фараби
Мансуров З.А.,
Институт проблем горения*

ОКИСЛЕНИЕ МАЗУТА ПАВЛОДАРСКОГО НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ЗАВОДА С ДОБАВКОЙ СЕРЫ

Перспективным направлением интенсификации процесса получения окисленных битумов и улучшения их качества является добавка в систему различных катализаторов и модификаторов, которые меняют физико-химические показатели и реакционную способность сырья. Использование катализаторов и модификаторов не приводит к значительным материальным затратам, аппаратурное оформление достаточно простое, количество добавляемых веществ небольшое. Одной из таких добавок является сера [1].

В нефтедобывающих регионах при добыче нефти с высоким содержанием сернистых соединений сероводород окисляется до элементарной серы, которая разливается в серные карты. Твердая элементарная сера безвредна, но в процессе разлива серы в серные карты происходит выделение в воздух более половины растворенного в жидкой сере сероводорода. Серная пыль, образующаяся при разрушении комовой серы, также оказывает вредное воздействие и представляет самый большой риск. При хранении сера подвергается воздействию ветра и солнца, выветривается и наносит вред окружающей среде и здоровью человека.

Перспективным направлением в производстве дорожных покрытий является применение связующих материалов, включающих в качестве компонента элементарную серу. Целесообразность такого использования серы обусловлена ее дешевизной, с одной стороны, и уникальными вязкостно-пластическими свойствами, с другой. Использование серы в качестве модификатора битумов увеличивает их окислительную стабильность, улучшает адгезионные свойства, а также позволяет решить проблему квалифицированного использования тяжелых нефтяных остатков [2].

В работе исследовалось влияние добавок серы на окисление мазута Павлодарского нефтехимического завода при температуре 240 °С. Физико-механические показатели продуктов окисления в зависимости от содержания серы и времени окисления приведены в таблице 1. По табличным данным с увеличением количества добавляемой серы наблюдается повышение температуры размягчения, понижение пенетрации и растяжимости продуктов окисления. Окисление мазута без добавки серы при этой же температуре в течение указанных значений времени не дало положительных результатов, так как не было возможным определить характеристик продуктов окисления. Поэтому, добавка серы позволила провести процесс окисления мазута ПНХЗ с получением продуктов с требуемыми значениями физико-механических показателей.

Таблица 1
Физико-механические характеристики продуктов окисления мазута Павлодарского нефтехимического завода при 240 °С с добавкой серы

Количество серы, мас. %	7			10				
	3	3,5	4	2	2,5	3	3,5	4
Время окисления, ч								
Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	-	-	-	130	119	93	87	68
Температура размягчения, °С	29	31	32	47	48	52	55	57
Растяжимость, см	71	56	37	52	36	23	22	15

Было исследовано влияние серы на групповой состав мазута Павлодарского нефтехимического завода, результаты которого приведены в таблице 2. Как показывают результаты анализа группового состава мазута и продуктов его окисления с добавкой серы и без нее, при модификации серой значительно меняется состав продуктов, который отличается от продуктов окисления без нее низким содержанием масел, высоким содержанием смол, количество асфальтенов больше чем в 2 раза. Это подтверждает полученные данные о том, что в присутствии серы интенсивнее идут процессы превращения парафино-нафтеновых масел и образования смолисто-асфальтеновых веществ. Кроме того, повышение температуры размягчения, снижение пенетрации и растяжимости также объясняются увеличением содержания смол и асфальтенов.

Таблица 2

Групповой состав продуктов окисления мазута Павлодарского нефтехимического завода при 240 °С в течение 4 часов

Групповой состав, мас. %	Мазут ПНХЗ	Продукт окисления мазута	
		без серы	с добавкой серы (10 мас.%)
Масла	83,4	76,5	60,0
Смолы	14,5	16,3	25,4
Асфальтены	2,1	7,2	14,6

Во время процесса при низких температурах до 240 °С значительное выделение газообразных сернистых соединений не наблюдается. Это показывает возможность использования элементной серы в качестве модификатора углеводородного сырья для получения нефтяных битумов.

Полученные данные позволяют сделать заключение о том, что добавка элементной серы приводит к сокращению времени процесса окисления и умягчению режимов процесса. Это позволяет проводить процесс окисления мазутов в течение 3-4 часов с получением битумов различных марок в зависимости от природы исходного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутьин Ю.А., Теляшев Э.Г., Везиров Р.Р., Викторова Г.Н. Об использовании элементарной серы в производстве дорожных битумов // Нефтепереработка и нефтехимия. Сб. научн. трудов ИПНХП. - Уфа, 2001. - Вып. XXXIII. - С. 40-42.
2. Гуреев А.А., Ларина Н.М., Аби-Фадель Ю., Федоров А.А. Модификация свойств дорожных битумов обработкой гудрона серой // Химия и технология топлив и масел. - 2002. - № 5. - С. 32-34.

Онгарбаев Е.К.,

Иманбаев Е.И.,

Тилеуберди Е.,

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

Мансуров З.А.,

Институт проблем горения

Головки А.К.

Институт химии нефти СО РАН

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ НА КРЕКИНГ ПРИРОДНОГО БИТУМА МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕКЕ

Одним из перспективных способов получения синтетической нефти является термокаталитическое превращение тяжелого углеводородного сырья в среде растворителей (в критических или сверхкритических условиях) в присутствии каталитических добавок,

например, различных оксидов [1]. Особенности этого процесса состоят в том, что наряду с процессами деструкции нефтяных компонентов осуществляется взаимодействие паров растворителей с катализаторами с образованием водорода, который участвует в реакциях гидрирования (препятствуя рекомбинации образовавшихся радикалов) и гидрокрекинга. Например, вода в сверхкритических условиях обладает свойствами неполярного протонодонорного растворителя [2], что позволяет существенно повысить эффективность термических процессов деструкции тяжелого нефтяного сырья, и как следствие, получение «синтетической» нефти с низким содержанием высокомолекулярных и гетероатомных соединений и высоким содержанием легкокипящих фракций.

Цель работы – изучение влияния растворителей (вода, ацетонитрил, изопропанол) и гетерогенной каталитической добавки (наноразмерный оксид меди (II)), а также условий крекинга (стационарный или проточный реактор) на состав продуктов крекинга природного битума месторождения Беке.

Объектами исследования послужили нефтяные битумы породы месторождения Беке (Казахстан) [3].

Предварительно крекинг битума провели в реакторе-автоклаве в стационарных условиях при температуре 450 °С и продолжительности процесса 1 час. Исследовано влияние различных добавок для управления процессом крекинга, в качестве которых использовали – воду, изопропиловый спирт, ацетонитрил, оксид меди (II). Данные представлены в таблице 1 (при расчете состава продуктов количество введенных ранее добавок вычитали), из которых видно, что в процессе крекинга без введения добавок выход твердых продуктов составляет – 30,90 мас. %, а газа – 1,40 %, при этом более чем в два раза снижается доля смол с 44,89 % (в исходном битуме) до 19,14 мас. % и наряду с ними - масел с 49,17 до 41,49 мас. %.

Введение добавок в процессе крекинга приводит к увеличению выхода газообразных продуктов (до 3,42-8,50 %), масел (до 43,31-58,91 мас. %) и доли асфальтенов (до 7,34-25,22 мас. %), при этом доля смол существенно снижается (до 3,89-8,77 мас. %).

Наибольший выход целевых продуктов достигается при введении изопропанола (отношение спирт/битум = 2/3) и 1 мас. % оксида меди (II). Суммарный выход жидких продуктов составляет – 75,02 мас. %, из них масел – 58,91 %, смол – 8,77 %, асфальтенов – 7,34 %, выход твердых продуктов и газа составляют соответственно 19,28 и 5,70 мас. %.

Введение смеси вода/ацетонитрил (отношение битум/ацетонитрил/вода = 4/3/1) приводит к существенному снижению выхода доли смол в продуктах крекинга с 19,14 % (в продуктах крекинга, полученных без введения добавок) до 3,89 мас. %, при этом доля асфальтенов увеличивается с 7,07 % (при крекинге без добавок) до 25,22 мас. %.

Таблица 1

Состав продуктов термокрекинга битума в стационарных условиях

Состав продуктов	Исходный битум	Состав продуктов крекинга, мас. %			
		без добавок	добавки		
			1	2	3
Жидкие, в т.ч.:	100,00	67,70	72,25	67,49	75,02
- масла	49,17	41,49	43,64	43,31	58,91
- смолы	44,89	19,14	3,89	7,32	8,77
- асфальтены	5,94	7,07	25,22	16,86	7,34
Твёрдые	-	30,90	23,83	27,34	19,28
Газообразные	-	1,40	3,42	8,50	5,70
1 - H ₂ O + ацетонитрил; отношение битум/ацетонитрил/вода = 4/3/1;					
2 - H ₂ O + ацетонитрил + CuO (1 мас. %), битум/ацетонитрил/вода = 4/3/1;					
3 - изопропанол + CuO (1 мас. %), спирт/битум = 2/3.					

Введение оксида меди (1 мас. %) к смеси вода/ацетонитрил приводит к увеличению выхода газа в процессе крекинга более чем в два раза с 3,42 % (вода/ацетонитрил без оксида меди) до 8,50 мас. % (вода/ацетонитрил и оксид меди (II)). При этом существенно снижается

выход асфальтенов с 25,22 мас. % до 16,86 мас. %.

В проточном реакторе смесь битума с изопропанолом (77,8 и 22,2 мас. % соответственно) с добавкой наноразмерного порошка оксида меди (II) (1 мас. % от количества битума) подавали в реактор. Скорость подачи сырья составляла 4 см³/мин, общая масса смеси составлял 200 г. Крекинг проводили при температуре 450 °С и давлении 49 атм (для достижения сверхкритических условий изопропанола). По окончании процесса крекинга реактор продували азотом, жидкие продукты крекинга выгружали из сепаратора. Реактор промывали хлороформом. Выход кокса определяли по разнице массы пустого реактора и после процесса крекинга, выход газа определялся по разнице масс исходной смеси и суммы масс жидких и твердых продуктов крекинга. Результаты анализа фракционного состава исходного битума и жидких продуктов крекинга представлены в таблице 2.

Таблица 2

Фракционный и компонентный состав продуктов термокрекинга битума

Образец	НК, °С	Содержание продуктов, % мас.			
		содержание фракций		твердые	газ
		НК – 200 °С	200-360 °С		
Исходный битум	116,8	5,1	20,2	0,0	0,0
Автоклав, 450 °С, 60 минут					
Битум	113	1,6	12,8	30,90	1,40
Проточный реактор, 450 °С					
Битум + изопропанол + CuO	79	4,0	36,8	2,2	1,0

Термообработка исходного битума в стационарных условиях приводит к образованию более 30 мас. % кокса и значительному снижению содержания дистиллятных фракций. Анализ фракционного состава продуктов крекинга битума в проточном реакторе в среде изопропанола (в сверхкритическом состоянии) с добавкой наноразмерного порошка оксида меди показал, что происходит значительное снижение температуры начала кипения по сравнению с исходным битумом. Содержание дистиллятных фракций (НК – 360 °С) увеличилось на 15 мас. %. Это свидетельствует об увеличении деструктивных процессов в реакционной среде в сверхкритических условиях в присутствии каталитической добавки оксида меди.

Термообработка битума приводит к значительному снижению содержания масел и смол в составе жидких продуктов крекинга (таблица 3). Это обусловлено протеканием реакций уплотнения компонентов битума со значительным коксообразованием.

Таблица 3

Вещественный состав продуктов крекинга битума в различных условиях

Процесс	S _{общ} в маслах, мас. %	Состав жидких продуктов, мас. %		
		масла	смолы	асфальтены
Исходный битум	0,30	49,17	44,89	5,94
Крекинг в автоклаве	0,43	41,49	19,14	7,07
Битум + изопропанол + CuO в проточных условиях	0,31	56,60	24,28	15,29

Таким образом, отработаны условия термокаталитического крекинга природного битума месторождения Беке при различных условиях в стационарной и проточной установке. Показано, что варьируя условия и добавки можно значительно снизить газо- и коксообразование в процессе крекинга битума, а также существенно улучшить фракционный состав полученных жидких продуктов (“синтетической нефти”). Введение добавок в процессе крекинга в стационарных условиях приводит к увеличению выхода газообразных продуктов (до 3,42-8,50 мас. %), масел (до 43,31-58,91 мас. %) и асфальтенов (до 7,34-25,22

мас. %), при этом доля смол существенно снижается (до 3,89-8,77 мас. %).

ЛИТЕРАТУРА

1. Hosseinpour, M. Successive co-operation of supercritical water and silica-supported iron oxide nanoparticles in upgrading of heavy petroleum residue: Suppression of coke deposition over catalyst / M. Hosseinpour, S.J. Ahmadi, S. Fatemi // Journal of supercritical fluids. – 2015. – V. 100. – P. 70-78.
2. Zhen-Min Cheng, Yong Ding, Li-Qun Zhao. Effects of Supercritical Water in vacuum Residue Upgrading // Energy&Fuels. – 2009. – V.23. – P. 3178–3183.
3. Ongarbayev Y.K., Golovko A.K., Krivtsov E.B., Imanbayev Y.I., Tileuberdi E., Tuleutaev B., Mansurov Z.A. Thermocatalytic Cracking of the Natural Bitumens of Kazakhstan // Solid Fuel Chemistry. – 2016. – Vol. 50, No. 2. – P. 81-87.

Отжан У.Н.,

Сасыкова Л.Р.,

Курманситова А.К.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Высокая реакционная способность ароматических нитросоединений благодаря присутствию ароматических нитрогрупп в сопряжении с электронной системой ароматического кольца обуславливает их широкое применение при синтезе огромного ассортимента различных соединений [1-6]. Получение аминов путем каталитического гидрирования соответствующих нитросоединений является наиболее перспективным способом. Известно, что заместители в любой органической молекуле, а в данном случае - в молекуле ароматического нитросоединения, оказывают существенное воздействие как на распределение электронной плотности, так и на адсорбцию соединения на поверхности катализатора. Адсорбционная способность нитросоединения в зависимости от типа заместителя может либо снижаться, либо увеличиваться и по этой причине на поверхности катализатора будут меняться соотношения между реагентами на поверхности катализатора [7, 8]. Исследование кинетики и механизмов процессов восстановления ароматических нитросоединений различного строения в соответствующие амины, создание высокоэффективных селективных каталитических систем – это одно из актуальных направлений органического и нефтехимического синтеза и представляет теоретический и практический интерес.

Цель исследования - синтез и испытание селективных нанесенных катализаторов для гидрирования ароматических нитросоединений до соответствующих аминов в жидкой фазе. В работе было также изучено влияние продукта реакции на отравление катализатора. Для этого проводилось сравнительное восстановление нитросоединений в смеси с соответствующими аминами (продуктами их восстановления).

Эксперимент проводили в автоклаве и каталитической утке при атмосферном и повышенном давлениях. При выполнении работы использовали хроматографически чистые, подготовленные перегонкой в вакууме ароматические нитросоединения: нитробензол, пара-, орто-нитрофенолы (п-НФ, о-НФ), мета-нитроанилин (м-НА), пара-нитроанилин (п-НА) и п-нитродиэтиланилин (п-НДА).

В работе были приготовлены катализаторы с различным атомным соотношением металлов (от 9:1 до 1:9) на основе металлов VIII-группы. Для синтеза катализаторов применяли водные растворы соответствующих солей металлов 8 группы (PdCl_2 , $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, RuOHCl_3). В качестве носителей катализаторов использовали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, уголь

(С) различных марок, CaCO₃ (ракушечник). Для предотвращения гидролиза при использовании PdCl₂ в раствор добавляли раствор NaCl. При синтезе Pd–Pt катализаторов в некоторых случаях применяли 2%-ный раствор Na₂CO₃.

Эксперимент и анализ исходных соединений и продуктов гидрирования проводили по ранее разработанной методике [9, 10]. Для анализа исходных проб и конечных продуктов реакций использовали ГЖХ, йодометрическое титрование. Реакции проводили с электролитическим водородом из баллона (99,8%), для газожидкостной хроматографии (ГЖХ) применяли гелий (99,992 %) из баллона. В качестве растворителей использовали воду и спирты марки "хч". Реакции изучали с использованием катализатора в количестве 2-5% от массы гидрируемого соединения.

Результаты кинетических измерений по гидрированию ароматических нитросоединений и углеводов оформляли в виде кинетических кривых по прямоугольной системе координат: ось абсцисс - это продолжительность эксперимента (мин., τ), ось ординат – количество поглощенного водорода, см³. Для расчетов брали значения скоростей реакции по первым точкам и к моменту поглощения 1МН₂ водорода.

В результате гидрирования п-НДА в каталитической "утке" выявлено, что активность Pd катализаторов, нанесенных на С, выше, чем у образцов катализаторов, нанесенных на Al₂O₃, что согласуется со снижением основности носителя, которая влияет на степень электронного взаимодействия металл-носитель. По снижению активности приготовленные катализаторы расположились в ряд : Pd/C>Pd/CaCO₃ > Pd/γ-Al₂O₃. Высокая каталитическая активность катализаторов на основе Pd по сравнению с Ni катализатором позволила проводить реакцию в более мягких условиях. У крупнее испытания по гидрированию п-НДА (31, 5 г) в метаноле показали высокую эффективность катализаторов на основе Pd по сравнению с промышленным Ni - Рэней: увеличение выхода целевого продукта, сокращение продолжительности реакции, уменьшение расходов катализатора.

Гидрирование ароматических нитросоединений (НБ, НА, НФ) изучено в автоклаве при широком варьировании условий процесса. Наиболее подходящими катализаторами оказались этанол и изо-пропанол.

По форме кинетических кривых восстановления м-НА можно предположить сильное отравление части поверхности катализатора продуктом реакции. Было проведено совместное гидрирование м-НА и соответствующего амина - м-фенилендиамина (м-ФДА) - продукта восстановления (табл.). При восстановлении смеси количество поглощенного водорода значительно теоретически рассчитанного. Вероятно, продукт восстановления, м-ФДА, адсорбируясь на поверхности катализатора, не дает возможности доступа к поверхности как водороду, так и гидрируемому веществу. По соотношению адсорбционных коэффициентов также видно, м-ФДА имеет более сильную склонность к адсорбции на поверхности катализатора, чем исходное гидрируемое соединение - м-НА.

Таблица 1

Восстановление м-НА и м-НА в смеси с м-ФДА (из расчета на 800 см³ водорода) в эквивалентном количестве при 1,0 МПа, Т=303 К. Катализатор- Pd-Cu/ γ-Al₂O₃ (0,05 г)

№ п/п	Объем поглощенного водорода, см ³	Начальная скорость реакции W, см ³ /min.		Соотношение адсорбционных коэффициентов b ₁ /b ₂
		М-НА	мНА+м-ФДА	
1	50	75,0	25,0	0, 33
2	100	55,0	20,0	0, 36
3	200	35,0	8,0	0, 23
4	300	28,0	7,5	0, 27
5	400	26,0	6,0	0, 23
6	600	20,0	4,0	0, 20
7	700	17,0	3,0	0, 18

Результаты эксперимента позволяют предположить механизм гидрирования изученных ароматических нитросоединений. По-видимому, при гидрировании о- и п-НФ, вначале образуется соответствующее гидроксиламинопроизводное, которое неустойчиво и тотчас же превращается в хинонимин. Этот процесс происходит в очень короткий период времени, поэтому эту частицу очень сложно зафиксировать методом ГЖХ. Далее хиноидная группа очень быстро превращается в соответствующий аминофенол. Последняя реакция протекает значительно легче, чем превращение NO₂- группы в NH₂-группу.

В изученных условиях гидрирования, п-НА, вероятно, восстанавливается по следующей схеме:



Установлено снижение скорости гидрирования при переходе от НБ к НА, п-НДА и НФ. Изученные нитросоединения по уменьшению начальной скорости гидрирования образуют ряд: НБ > п-НА > м-НА > п-НДА (п-НФ) >> о-НФ.

Синтезированные катализаторы изучены комплексом физико-химических методов. Установлено, что площадь поверхности синтезированных катализаторов, нанесенных на С, почти в 2 раза больше, чем поверхности катализаторов, нанесенных на γ -Al₂O₃. Поры катализаторов с носителем γ -Al₂O₃ имеют форму цилиндров, радиус которых в пределах 20-22 Å. Данные РФЭС показали, что палладий на угле полностью восстановлен до нуль-валентного состояния, тогда как на γ -Al₂O₃ палладий полностью не восстановлен. Энергия связи электронов Pd⁰ 3d_{5/2} Pd/С составляет 336,5 эв, что соответствует Pd²⁺.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abdullaev M.G., Gebekova Z.G. Hydrogenation of aromatic nitro compounds on palladium-containing anion-exchange resins // *Pet.Chem.*- 2016.-56.-P.146.
2. Obraztsova, I.I., Eremenko, N.K., Simenyuk, G.Y. Bimetallic catalysts for the hydrogenation of aromatic nitro compounds // *Solid Fuel Chem.*-2012.-46.-P.364.
3. Sassykova, L.R., Masenova, A.T. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrocompounds on supported mono- and bimetallic catalysts // 4-th European Congress on Catalysis. Europacat- IV, Rimini, Italy (Sept.1999). Book of Abstracts, P/028, P.228.
4. Nishimura, S. Hydrogenation and hydrogenolysis. V. Rhodium-Platinum oxide as a catalyst for the hydrogenation of organic compounds // *Bull.chem.soc.Japan.*1961. V.34.P.32.
5. Blaser, H.W., Indolese, A., Setnyder, A., Steiner, H., Studer, M. Supported palladium catalysts for fine chemical synthesis. // *J. Mol. Catal.* 2001. - V. 173.-P. 3-18.
6. Yasuda, Y., Kameoka, T., Sato, T. Sulfur tolerant Pd-Pt/Al₂O₃-B₂O₃ catalyst for aromatic hydrogenation // *Appl.Catalysis. A.* - 1999. -Vol.185. - P.199-201.
7. Rojas H., Borda G., Reyes P., Brijaldo M., Valencia J.. Liquid-phase hydrogenation of m-dinitrobenzene over platinum catalysts // *J. Chil. Chem. Soc.*, 56, № 3 (2011), p.793-798.
8. Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. Пер. с англ.А.А.Слинкина, Москва: Мир, 1966.-С.151-237.
9. Сасыкова, Л.Р., Калыкбердиев, М.К., Башева, Ж.Т., Масенова, А.Т., Рахметова, К.С. Гидрирование ароматического кольца в ароматических нитросоединениях, углеводородах и бензинах // *Изв.НАН РК, серия химии и технологии*, № 1, 2016, С. 64 – 72.
10. Сасыкова Л.Р., Касенова Д.Ш., Масенова А.Т., Бижанов Ф.Б. Хроматографический анализ нитросоединений и продуктов их восстановления // *Журн.прикл.хим.* 1998.Т.71.Вып.8. С.1401-1403.

*Поликанов А.В.,
Хуснутдинова Г.Р.,
Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИНИЦИАТОРА НА ОСНОВЕ ОКСИПРОПИЛИРОВАННОГО АРОМАТИЧЕСКОГО АМИНА В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В современном мире полимерные материалы применяются в самых разнообразных отраслях промышленности и народного хозяйства. Это связано с комплексом уникальных свойств полимерных материалов, которые зависят от применяемых инициаторных систем.

Инициаторные системы позволяют изменять кинетические параметры синтеза полимеров и их физико-химические свойства. Путём введения модификаторов в инициаторные системы появляется возможность оптимизации процесса синтеза полимеров с заданными физико-химическими свойствами.

В настоящее время наиболее перспективными модифицирующими добавками являются азотсодержащие соединения. Данные соединения оказывают влияние на образование свободных радикалов, процессы передачи и обрыва цепи полимеризации. [1,2]. Одним из видов азотсодержащих соединений, способных эффективно влиять на процессы радикальной полимеризации виниловых мономеров, являются оксипропилированные ароматические амины.

Оксипропилированные ароматические амины способны взаимодействовать с перекисью бензоила, являющийся инициатором процесса радикальной полимеризации виниловых мономеров, с изменением скорости образования свободных радикалов.

Целью работы является изучение влияния вторичного оксипропилированного ароматического амина и третичного оксипропилированного ароматического амина на процесс радикальной полимеризации стирола, инициированной перекисью бензоила. Структура исследуемых образцов представлена в работах [3, 4].

В работе исследована радикальная полимеризация мономеров стирола и метилметакрилата в присутствии перекиси бензоила и модифицирующих добавок вторичного- и третичного- оксипропилированных ароматических аминов. Мономеры предварительно подвергались очистке, путём перегонки. Модифицирующие добавки синтезировали путём взаимодействия анилина и оксипропилена в соотношении гарантирующем получение вторичного- и третичного- оксипропилированных аминов. [3, 4].

Процесс полимеризации проводили dilatометрическим методом при различных температурах. Соотношение перекиси бензоила и модифицирующих добавок поддерживалось в пределах 1% от массы инициатора.

В ходе эксперимента показано, что вторичный оксипропилированный ароматический амин оказывает ингибирующее действие на процесс радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата. Это может связано с блокировкой свободных радикалов, образующихся при распаде перекиси бензоила.

Третичные оксипропилированные ароматические амины существенно увеличивают скорость полимеризации. По видимому третичные оксипропилированные амины взаимодействуют с перекисью бензоила с образованием неустойчивого промежуточного соединения, что облегчает распад перекиси бензоила с образованием свободных радикалов.

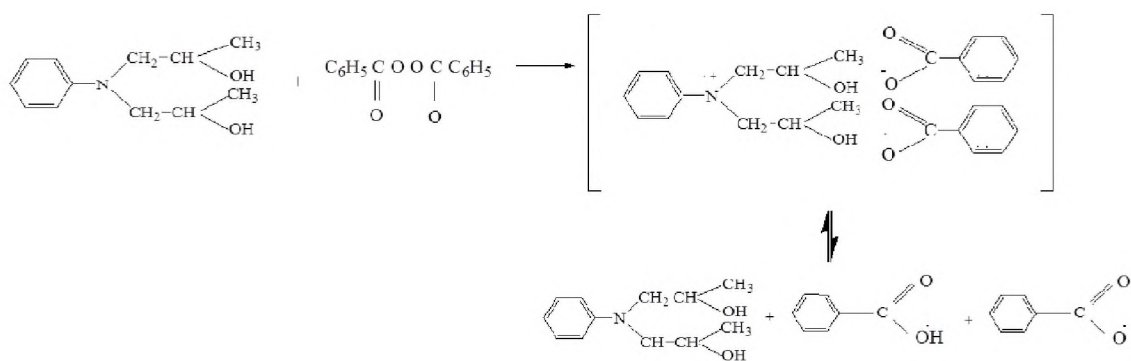


Рис. 1. Механизм образования промежуточного комплекса “амин-перекись бензоила”

Установлено, что процесс полимеризации в присутствии третичного оксипропилированного ароматического амина характеризуется низкой энергией активации и может протекать с высокой скоростью при более низких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галибей В.И., Волошанский И.С., Эпимахов Ю.К. Некоторые особенности полимеризации стирола, инициированной системой пероксид бензоили диметиланилин // Высокомолек. соед. Б.-1982. - Т. 14, №8. - С. 602 -604.
2. Ефремова Е.П., Чихачева И.П., Ставрова С.Д., Богачев Ю.С., Журавлева И.Л., Праведников А.Н. О механизме образования инициирующих радикалов в системе пероксид третичный амин // Высокомолек. соед. А. - 1985. - Т. 27, № 3. - С. 532 - 537.
3. Ярулина Г.Р. Строение третичного N,N' - диоксипропилированного анилина // Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Вестник КГТУ. – 2013. - №12, том 16. – с.12-15.
4. Ярулина Г.Р. Структура монооксипропилированного анилина // Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Вестник КГТУ. – 2011. - №11, с.146-149.

Протасов С.К.

Учреждение образования «Белорусский государственный экономический университет»

Боровик А.А.

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Матвейко Н.П.

Учреждение образования «Белорусский государственный экономический университет»

Мурашов М.В.

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИКИ СУШКИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для получения надежных результатов по кинетике сушки материалов на практике используют опытные данные. Исследования проводят для конкретных материалов и при заданных условиях сушки. Навеску влажного материала подвешивают на весах и располагают в сушилке, через которую пропускают сушильный агент. В определенные промежутки времени фиксируют убывающую массу материала. Для каждого замера определяют количество влаги в материале. Отношение полученного количества влаги к массе сухого материала соответствует влагосодержанию материала. Результаты опытов представляют в виде графической зависимости среднего по объему влагосодержания материала U от времени сушки τ . Полученная кривая сушки позволяет построить кривую скорости сушки, то есть зависимость скорости сушки dU/dt от влагосодержания материала. С этой целью в каждой точке кривой сушки при определенном влагосодержании материала

проводят касательную линию, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен скорости сушки.

Полученные кинетические кривые позволяют определить режимы и время сушки, оценить форму связи влаги с материалом.

Дисперсные материалы, как правило, сушат в ленточных, туннельных и шахтных сушилках. Взаимодействие фаз в таких сушилках осуществляется при профильтровывании сушильным агентом слоя дисперсного материала. Кинетика сушки дисперсных материалов существенно зависит от гидродинамических условий взаимодействия фаз. Для учета гидродинамики дисперсный материал помещают в ячейку с горизонтальной опорной решеткой, которую подвешивают на весах и помещают в вертикальную сушилку. Сушильный агент проходит через слой материала снизу вверх. Точность определения убыли влаги из материала зависит от метода учета аэродинамического воздействия потока сушильного агента на показания весов.

Существенное упрощение проведения опытов по определению кинетики сушки дает метод использования параметров сушильного агента. Исследования проводят в экспериментальной вертикальной сушилке с неподвижной горизонтальной опорной решеткой в нижней части. Сушильный агент подают снизу и прогревают сушилку до необходимой температуры. Сухой дисперсный материал предварительно взвешивают, а затем увлажняют до необходимого влагосодержания. Затем материал помещают на решетку. Перед решеткой и после слоя материала устанавливают термогигрометры. Через определенные промежутки времени фиксируют температуру и относительную влажность сушильного агента до и после слоя материала. Для каждого замера по диаграмме Рамзина определяют влагосодержание сушильного агента. По известному расходу сушильного агента и его разности влагосодержаний до и после слоя, а также времени сушки рассчитывают количество удаленной влаги. Разность общего количества влаги с материалом до замера и удаленной ее части соответствует количеству влаги в материале в данный момент. Отношение общего количества влаги к массе сухого материала дает влагосодержание материала в этот момент времени. По полученным опытным данным строят кинетические кривые.

Опробирование этого метода проводили на лабораторной установке, описание и принцип работы которой представлены в работе [1]. В качестве дисперсного материала использовали силикагель со средним диаметром частиц $3 \cdot 10^{-3}$ м. Высота слоя силикагеля на решетке равнялась 0,08 м. В качестве сушильного агента применяли подогретый до 60° воздух. Скорость воздуха, рассчитанную на полное сечение сушилки, изменяли от 0,17 м/с до 0,678 м/с.

Начальное влагосодержание силикагеля поддерживали равной 0,42 кг/кг см. Сушку материала заканчивали при равенстве влагосодержания воздуха на входе и выходе из для.

Опытные данные представлены в виде кривых сушки и кривых скорости сушки при различных скоростях воздуха в сушилке w .

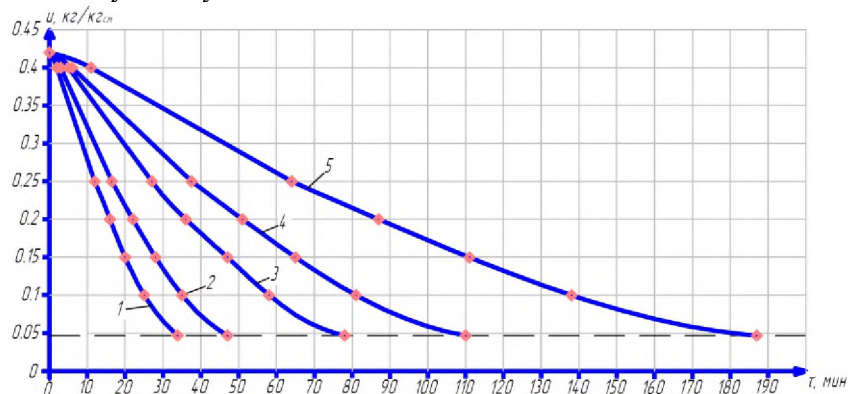


Рис. 1. Кривые сушки: 1 – 0,678 м/с; 2 – 0,55 м/с; 3 – 0,42 м/с; 4 – 0,26 м/с; 5 – 0,17 м/с

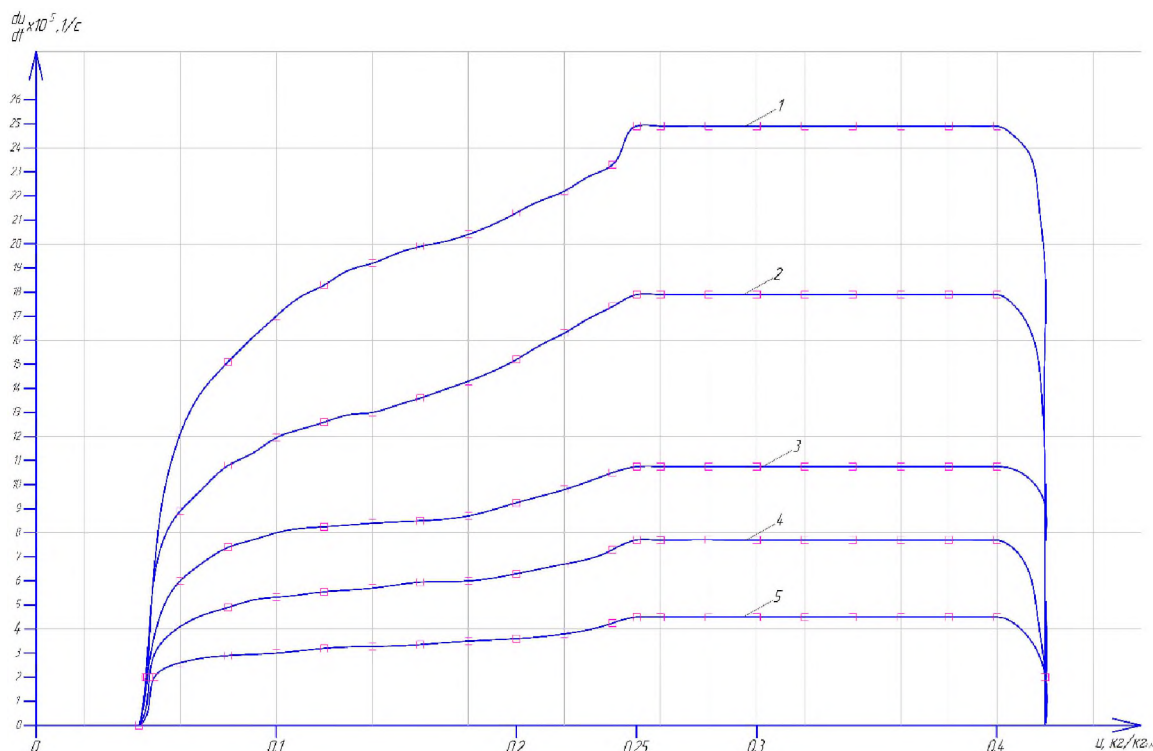


Рис. 2. Кривые скорости сушки: 1 – 0,678 м/с; 2 – 0,55 м/с; 3 – 0,42 м/с; 4 – 0,26 м/с; 5 – 0,17 м/с

Из рисунка 1 видно, что с увеличением скорости воздуха время сушки уменьшается. Увеличение скорости в 4 раза позволяет уменьшить время сушки в 5,5 раза.

Кривые скорости сушки показывают, что скорость сушки дисперсного материала увеличивается при увеличении скорости воздуха.

По своей форме кривые скорости сушки соответствуют кривым для дисперсных материалов, которые в периоде подающей скорости сушки имеют S-образную форму [2].

С помощью кривых скорости сушки были определены скорости сушки в первом периоде N . Данные приведены в таблице.

Таблица 1

Скорость сушки в первом периоде

$w, \text{ м/с}$	0,17	0,26	0,42	0,55	0,678
$N \cdot 10^5 \text{ 1/с}$	4,5	7,2	10,75	17,9	24,9

ЛИТЕРАТУРА

1 Протасов С.К., Матвейко Н.П., Боровик А.А., Вилькоцкий А.И. Сушка силикагеля в неподвижном слое: материалы Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития химии, нефтехимии и нефтепереработки». – Нижнекамск, 25 апреля 2014 г. – С. 67–68.

2. Справочник химика-технолога. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты хим. технологий. Часть СПб, НПО «Профессионал», 2006, 916 м.

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 2-БУТАНОЛА

Поиск новых видов жидких моторных топлив, оказывающих менее негативное влияние на окружающую среду – одна из насущных проблем настоящего времени.

Перспективным представляется использование кислородсодержащих производных предельных углеводородов в качестве высоко октановых моторных топлив или добавок к нефтяным топливам. Кроме повышения октанового числа, их применение позволяет снижать токсичность выхлопных газов автомобилей [1-3]. Наибольший интерес, представляют бутиловые спирты: 1-бутанол, 2-бутанол и 2-метил-1-пропанол (изобутиловый спирт). Из перечисленных изомерных бутиловых спиртов на сегодняшний день наиболее применяем в качестве моторного топлива или высокооктановой присади 1-бутанол, получаемый анаэробной ферментацией растительного сырья [4,5]. Вместе с тем все большее внимание привлекает возможность использования 2-бутанола в качестве моторного топлива или компонента нефтяных топлив, поскольку современные биохимические методы позволяют получать 2-бутанол из возобновляемого сырья [4,5]. 2-Бутанол при одинаковом с 1-бутанолом теплосодержании имеет более высокое октановое число [6,7]. В продуктах окислительных превращений 2-бутанола в двигателях внутреннего сгорания обнаруживают продукты глубокого окисления: формальдегид, уксусный альдегид, полифункциональные кислородсодержащие органические соединения, непредельные углеводороды [8]. Пути образования большинства из перечисленных продуктов пока до конца не установлены. Состав продуктов окисления в основном определяется направленностью первичной атаки субстрата ведущими цепь радикалами.

Направленность окислительных превращений 2-бутанола была оценена по скоростям накопления продуктов его инициированного азодиизобутиронитрилом окисления при 60 °С. В окисленных образцах 2-бутанола после обработки проб трифенилфосфином были обнаружены продукты окисления спирта по всем типам его СН-связей: по положению 1 (1,2-бутандиол), по положению 2 (2-бутанон), по положению 3 (1,3-бутандиол) и по положению 4 (2,3-(R,R и/или S,S)-бутандиол и 2,3-бутандиол (мезо)). Скорости накопления продуктов по СН-связям в положениях 1, 2, 3 и 4 составили, соответственно, $\times 10^8$ моль/л·с: 0.65, 231, 1.62, 1.62. С учетом числа СН-связей в каждом положении была определена относительная реакционная способность СН-связей 2-бутанола в положениях 1, 2, 3 и 4, соответственно: 0.4, 427.7, 1.5, 1. Рассчитаны энергии разрыва всех типов СН-связей 2-бутанола. Расчет проводили методом изодесмических реакций (ИДР) [9], при этом прочности связей в реперных соединениях определяли методом G3MP2B3 [9], а значения тепловых эффектов ИДР вычисляли, используя метод CBS-QB3 [10]. Значения энергии разрыва связей СН-связей 2-бутанола в положениях 1, 2, 3, 4 составили соответственно, кДж/моль: 429.1, 386.7, 419.6, 426.3. Полученные результаты указывают на значительную активацию СН-связи 2-бутанола в положении 2 и дезактивацию не только ближайших к гидроксильной группе СН-связей спирта в положениях 1 и 3, но и более удаленных СН-связей, в положении 4.

Полученные в настоящей работе данные, возможно, будут полезны при составлении кинетических схем процессов окислительных превращений спиртов и установлении каналов образования продуктов их глубокого окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилов, А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив / Данилов А.М. – М.: Химия, 1996. – 232 с.

2. Цыганков, Д.В. Оксигенатные добавки к автомобильным бензинам / Цыганков Д. В., Мирошников А. М. – Saarbrücken : LAP LAMBERT, 2013. – 140 с.
3. Оксигенатные добавки к бензиновым фракциям, повышающие октановые числа моторных топлив / Хамплуллин Р.Ф. [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17. – № 21. – С. 295-301.
4. Nigam, P.S. Production of liquid biofuels from renewable resources / P.S. Nigam, A. Singh // Progress in Energy and Combustion Science. – 2011. – V. 37. – P. 52-68.
5. Тарасов, В.И. Бутанол – биотопливо нового поколения / В.И. Тарасов, В.М. Бирюков, В.К. Попов // Энергия: экономика, техника, экология. – 2009. – №11. – С.44-50.
6. Jin, C. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel / C. Jin, M.Yao H. Liu, et. al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2011. – V. 15. – № 8. – P. 4080-4106.
7. Bøddeker, K.W. Pervaporation of isomeric butanols / K.W. Bøddeker, G. Bengtson, H. Pingel // Journal of Membrane Science. – 1990. – V. 54. – №1-2. – P. 1–12.
8. Moss, J.T., An experimental and kinetic modelling study of the oxidation of the four isomers of butanol / J.T. Moss, A.M. Berkowitz, M.A. Oehlschlaeger et. al. // Journal of Physical Chemistry A. – 2008. – V. 112. – № 43. – P. 10843–10855.
9. Даутова, И.Ф. Энергии диссоциации N-H связей 5,6-дизамещенных производных урацила / И.Ф. Даутова, С.Л. Хурсан // Вестник Башкирского университета. – 2009. – Т. 14. – №1. – С. 57-61.
10. Sarathy, S.M. A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers // S.M. Sarathy, S. Vranckx, K. Yasunaga // Combustion and Flame. – 2012. – V. 159. – P. 2028-2055.

*Рахмонов Р.О.,
З. Собир,
Акбарова М.
Саидов Д.К.,
Амонзода М.М.,
Атоликшоева С.Д.*

Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

СИНТЕЗ ИК-СПЕКТРАЛЬНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-БРОМО-6-П-ЙОДОФЕНИЛИМИДАЗО-[2,1-В]-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА

Известно, что азот- и сераорганические соединения, в том числе гетероциклических соединения содержащих гетероатомов азота и серы являются неотъемлемой составной частью любой нефти. В настоящее время интерес исследователей стало больше привлекает к этим соединениям. Это связано, прежде всего, среди этих соединений найдено гетероциклических соединения с широким спектром флотационных, фитонцидных, [1], инсектицидных свойств, а также среди азоторганических соединения выявлены возможность использование в качестве экстрагенты, ингибиторы коррозии, в качестве катализаторов с переменных металлов [2] и др.

В связи с этим, синтез и исследование свойств этих гетероциклов и их аналогов является актуальной задачи современной органической химии.

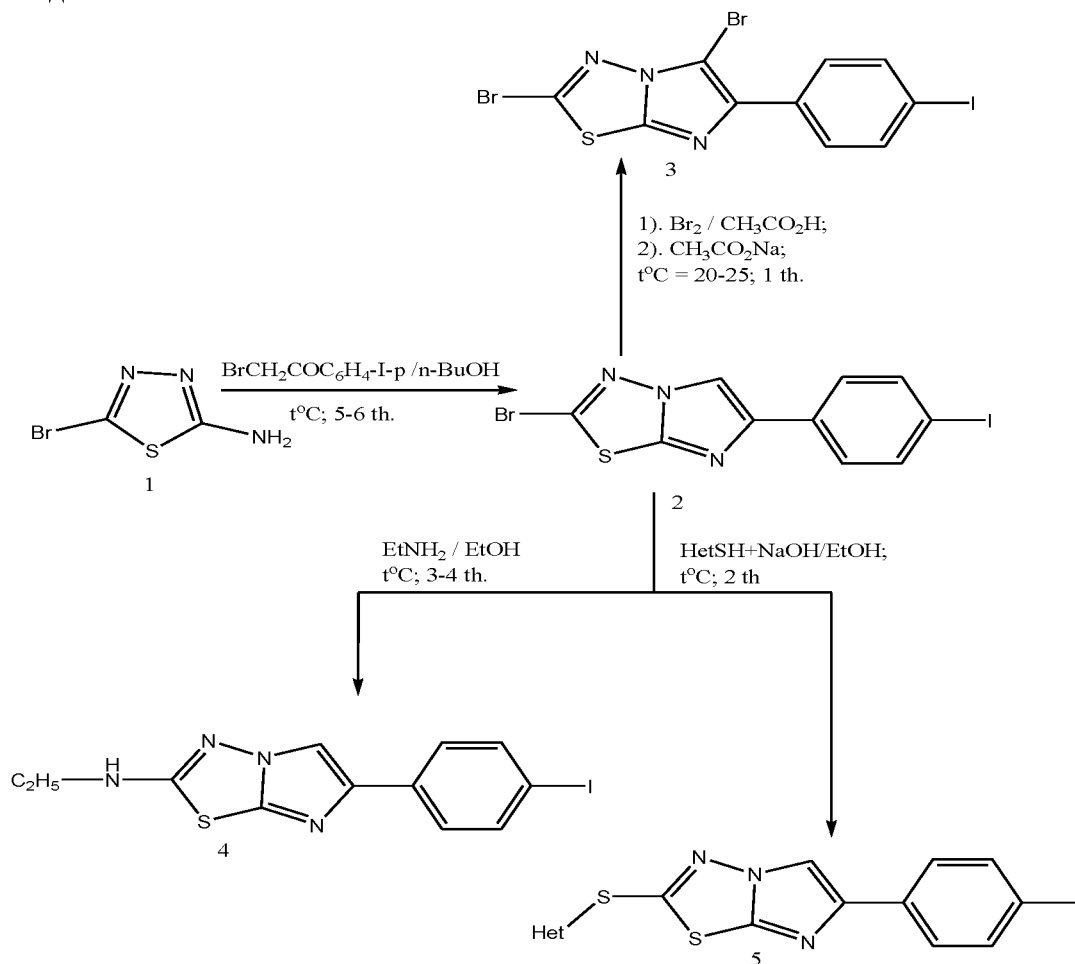
В настоящей работе нами осуществлено синтеза 2-бром-6-п-йодофенилимидазо[2,1-в][1,3,4]тиадиазола (2) на основе циклизации 2-бром-5-амино-1,3,4-тиадиазола п-йодофенацилбромистым и изучено химических превращений ее с целью функционалирования, с электрофильными и нуклеофильными агентами. Для достижения поставленной целью, нами было исследовано реакции 2 с молекулярного брома и первичными

и вторичными аминами. А также была исследовано реакция ацилирования этиламина аксусным ангидридом.

Изучение реакции электрофильного замещения 2 с молекулярным бромом показало, что в среде ледяной уксусной кислоты реакция успешно протекает при комнатной температуре с образованием соединения 3.

При взаимодействии 2 с этиламином (при соотношении 1:2) в среде этанола, при нагревании замещается брома 2 положения данного гетероцикла. Однако при длительном нагревании в избытке этиламина не замещается йода 4 положения фенильной группы. В результате реакции при охлаждении образуется соединения 4 из спиртового раствора в индивидуальном виде. После чего, промываем реакционную смесь воду, получаем соединение 4 с выходом 68 %.

По аналогичной схеме соединения 2 взаимодействует с натриевой соли 2-тио-5-фенил-1,3,4-оксадиазола. В этом случае, при взаимодействии меркаптана с эквивалентным количеством щелочи образуется тиолят-анион (HetS⁻), который является активной нуклеофильной частицей, легко вступающей в реакцию нуклеофильного замещения. Как показали результаты исследования, реакция 2 с меркаптанами протекают гладко в спиртовой среде в присутствии эквимольного количества реагирующих веществ и едкого натрия 1:1:1 при нагревание в течение 30 мин. с образованием соответствующих 2-сульфидпроизводных 6-пара-йодофенилимидазо[2,1-б]-1,3,4-тиадиазола, которые при охлаждение выпадают в виде белого осадка.



Het = 2-тио-5-фенил-1,3,4-оксадиазола

Результаты исследования показывают, что, несмотря на наличие атома йода в положение 4 фенильной группы исходного продукта, бром в положении 2 остается подвижным и вступает в реакцию нуклеофильного замещения.

Чистоту и ход реакции образования соединений 2 - 5 контролировали тонкослойной хроматографией, а строение данного соединения установлено методом ИК-спектроскопией и элементного анализа

Как видно из схемы реакции, благодаря подвижности брома 2 положения и водорода 5 положения соединения 2, реакция нуклеофильной и электрофильного замещения гладко протекает при комнатной температуре и приводит к образованию целевых продуктов (3-5) с хорошим выходом (73, 75 и 78 %).

Результаты исследования показывают, что, несмотря на наличие атомом йода в положении 6-(4-иодфенил)-а соединения 2, бром в положении 2 остается подвижным и вступает в реакцию нуклеофильного замещения.

Соединения 3 и 4 являются бесцветными веществами, хорошо растворяются в большинстве органических растворителей. Очищал и перекристаллизации из смеси этанол – ДМФА (1:2) получают игольчатые кристаллы.

Структура соединений 3-5, установлено методом ИК-спектрометрией и элементного анализа, а проходят испытания антибактериальной активности в условиях *in vitro* в Синьцзянском институте технической физики и химии АН ИР Китая.

ИК-спектры вышеуказанных производных имидазо-[2,1-b]-1,3,4-тиадиазолов были записаны кристаллические образцы на спектрометр Spectrum 65 FT-IR (Perkin Elmer) который оснащен MIRACLE ATR (ZnSe) в Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистана. Каждый записанный спектр был получен в среднем на 16 - 20 сканирований, которые варьировались от 4000 - 600 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Перед измерения образцы были высушены для фонового спектра. Записанные каждые спектры были проанализированы и установлен с помощью программного обеспечения Perkin Elmer Spectrum, версии 10.03.07.

В ИК-спектре соединения 1 в кристаллическом состоянии наблюдается полоса поглощения в области 1640 см^{-1} для C=N-фрагмента тиадиазольного цикла, а полоса поглощения для C=N-фрагмента имидазольного кольца проявляется в области 1526 см^{-1} . Полоса поглощения в области 1454 см^{-1} соответствует валентным колебаниям двойной связи C=C-фрагмента имидазольного кольца. Полоса поглощения C-S-C для тиадиазольного кольца была обнаружена в области 686 см^{-1} . Полоса поглощения в области 604 см^{-1} характерна для 2-C-Br-тиадиазольного фрагмента.

Полоса поглощения замещенной 6-п-И-фенильной группы проявляется в области 3072 см^{-1} , а СН внеплоскостной деформационной колебании обнаружено в области 819 см^{-1} .

Для соединения 3 имеющая полоса поглощения в области 1637 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям C=N-фрагмента тиадиазольного кольца, а полоса поглощения в области 1598 см^{-1} соответствует валентным колебаниям C=N-фрагмента имидазольного кольца. Характерная полоса поглощения в области 680 см^{-1} соответствует валентным колебаниям C-S-C-фрагментам. Полоса поглощения в области около 1438 см^{-1} соответствует валентным колебаниям C=C-фрагмента для имидазольного кольца. Для 5-C-Br полоса поглощения обнаружена в области 607 см^{-1} . Замещения атома водорода 5 положения соединения 2 атомом брома, приводит к изменению интенсивности соединения 3.

Для п-йодофенильной группы обнаружены полоса поглощения в области 3142 см^{-1} в виде слабоинтенсивной полосы, а полоса поглощения деформационных колебаний СН бензольного кольца в области 827 см^{-1} . Полоса поглощения валентного колебания $\delta_{\text{C-Hар}}$ проявлена в области «отпечатков пальцев» 989 и 1049 см^{-1} .

По сравнению с 2 у 2-этиламин-6-п-йодофенилимидазо-[2,1-b][1,3,4]-тиадиазол (4), незначительно изменяется характер полос поглощения в данного гетероцикла. Так как, для C=N-имидазотиадиазольного и C=C-имидазольного фрагментов полосы поглощений проявлены в областях 1531, 1665 и 1493 см^{-1} . Характерная полоса поглощения C-S-C-тиадиазольного фрагмента проявлена в области 685 см^{-1} . Для п-йодфенилгруппы в зависимости от числа атомов водорода в замещенных бензольного кольца [4], обнаружены несколько плоских и неплоских деформационных колебаний в области 1049, 1170, 989 и 827

см⁻¹. Для 2-CH₃-CH₂-NH-группы обнаружены 2922, 2843 см⁻¹ отнесено валентной колебанию CH₃ и CH₂, 3364 см⁻¹ для NH, а также симметричный тип колебания CH₃ проявляется в области 1389 см⁻¹ в слабом поле.

В ИК-спектрах соединения 5 характерная эндоциклических полоса поглощения для C=N-, C-S-C-тиадиазольного и C=C-, C=N-имидазольного фрагменты обнаружено в области 1604, 695 и 1476, 1517 см⁻¹. Для экзоциклический функциональных группы 2-фенил-1,3,4-оксадиазол и п-иодофенильной группы полоса поглощения проявлено в виде наиболее интенсивной полосы в ИК-спектре.

Исходя из этого, нами выявлено, что наличие заместителей 2, 5 и 6 положение данных гетероциклов, влияют на распределение электронной плотности, происходит изменении в интенсивности некоторых пиков данных соединений. В ИК-спектре полученных соединений, обнаружены характерные полосы поглощения имидазо-тиадиазольного цикла и экзоциклический функциональных групп 2, 5 и 6 положении и других полосы относящиеся данных гетероциклов, соответствуют литературным данным [3-5].

Таким образом, замена брома и водорода в положении 2 и 5 соединения 2 на этиламина, 2-тио-5-фенил-1,3,4-оксадиазола и брома полосы поглощения характерного данному гетероцикла, незначительно сдвигают в сторону интенсивной поле, которые влияют на распределение электронной плотности этого соединения, происходят изменения в интенсивности некоторых пиков гетероцикла.

Полученные данные по исследованию ИК-спектрометрии соединения 2-5, который характеризуют их строения, могут быть использованы для идентификации соответствующих соединений, определение положения заместителей в имидазо-[2,1-b]-1,3,4-тиадиазольного кольца и других гетероциклов.

Авторы выражают глубокую благодарность рабочей группе и д.х.н, профессору Мухидинову З.К. за оказание помощи при выполнении ИК-спектральных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.У. Нуманов, И.М. Насыров. Гетероатомные компоненты нефтей Таджикской депрессии. Монография. Изд-во «Дониш», 1973, 230 стр.
2. Г.Ф. Большаков. Азоторганические соединения нефти. Монография. Новосибирск, Изд-во «Наука», 1988, 216 стр.
3. Kamal Atta F.M. Synthesis and Antibacterial Activities of Novel Imidazo[2,1-b]-1,3,4-thiadiazoles. /Kamal Atta F.M., O.M. Omaima Farahat O. M., Ahmed, Mohamed Z. A., Marei G. // - J. Molecules. **2011**. 16, pp. 5496..
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. / Наканиси К. // М.: Мир. 1965, с. 31-69
5. Н.А. Анисимова. Идентификация органических соединений. / Н.А. Анисимова// Учеб. пособ. по органич. химии, Горно-Алтайск РИО Горно-Алтайского госуниверситета 2009, стр. 60-62.

*Садыков А.И.,
Хуснутдинова Г.Р.*

*Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»*

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА МОЛЕКУЛЯРНО- МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИСТИРОЛА

В данное время полистирол имеет довольно высокое значение и имеет широчайшее применение во многих областях народного хозяйства. Наибольшая часть получаемого полистирола применяется в быту (упаковочные материалы, различные изделия из него) и

строительстве (теплоизоляция, облицовочные и иные материалы), однако благодаря широкому комплексу свойств, полистирол может применяться в великом множестве отраслей, начиная от производства, кончая медициной и электротехникой [1].

Основным методом получения полистирола является радикальная полимеризация стирола. При промышленном производстве полистирола реакцию полимеризации проводят при повышенных температурах, а в мономер, из которого и будет образовываться будущий полимер, как правило, вводят различные необходимые добавки, такие как пластификаторы, наполнители, стабилизаторы, модификаторы свойств и другие вещества. Меняя условия реакции и добавки к реакционной массе возможно получение полистирола с различными заданными свойствами, позволяющими ему выполнять широкий спектр задач[2].

Однако сам процесс полимеризации довольно капризен и непредсказуем, он требователен к чистоте веществ и условиям. Так из одних и тех же веществ при различных условиях можно получить полимеры с разными свойствами. Зачастую довольно сложно определить будущие свойства получаемого полимера[3].

В ходе данной работы рассматривается влияние инициатора и различных параметров свободнорадикальной реакции полимеризации стирола на конечные молекулярно-массовые характеристики получаемого полимера.

Целью данной работы является исследование молекулярно - массовых характеристик полистирола, полученного в присутствии иницирующих комплексов N,N'-диоксипропилированный анилин - пероксид бензоила, N,N'-диоксипропилированный толуидин –пероксид бензоила, а также без использования ароматического амина.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полистирола проводился путем определения молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом. При использовании этого метода молекулярный вес образца рассчитывался исходя из характеристической вязкости полимера в растворителе. В качестве растворителя использовался толуол при температуре в 25°C.

Характеристическую вязкость определяли по формуле (1):

$$|\eta| = K \cdot M^\alpha \quad (1),$$

где: K и α – константы для системы полимер-растворитель при определенной температуре. В зависимости от природы растворителя величина α , определяющая степень свернутости макромолекулы, колеблется в пределах 0,5-0,8; M – молекулярный вес полимера.

Для определения молекулярной массы полимера изначально готовится раствор полимера в растворителе. Для этого в колбу помещают навеску из 0,1 г мелкоизмельченного образца, затем приливают 10 мл толуола, используемого в качестве растворителя. После этого полученную смесь перемешивают и оставляют на 20 часов до полного растворения полимера.

Через указанный срок времени в вискозиметр, находящийся в термостате, при температуре 25°C, заливают 15 мл растворителя и определяют время истечения толуола от верхней до нижней метки. После 2-3 измерений времени истечения в вискозиметре к растворителю приливают 0,2-0,3 мл раствора полимера и тщательно перемешивают. У полученного раствора снова определяется время истечения смеси, после чего еще 4 раза повторяют данную процедуру.

Подставляя значения $|\eta|$, k и α в формулу (1) мы сможем найти молекулярный вес полимера:

$$\lg M = 1,408 \lg |\eta| + 5,455, \text{ где}$$

для полистирола (растворитель толуол, температура 25°C) k=1,408 и $\alpha=5,455$ [4].

Результаты полученных анализов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Молекулярно – массовые характеристики полистирола

Наименование полимера	Характеристическая вязкость, см ³ /гр	Средневязкостная молекулярная масса, гр/моль
Полистирол (инициатор перекись бензоила)	1,034	298844,26
Полистирол (инициатор N,N'-диоксипропилированный анилин + перекись бензоила)	1,355	437290,99
Полистирол (инициатор N,N'-диоксипропилированный толуидин + перекись бензоила)	1,452	481231,15

ЛИТЕРАТУРА

1. Большая советская энциклопедия : в 30 т. / гл. ред. А. М. Прохоров. — 3-е изд. — М. : Сов. энцикл., 1969–1978. — 30 т.
2. Малкин А.Я. Полистирол. Физ. хим. основы получения и переработки. – М.: Химия, 1975 – 263 с.
3. Пол Д., Ньюмен С., Полимерные смеси: Пер с англ./под редакцией Д.Пола, С.Ньюмена. 1-й том, – М.: Мир, 1981 – 541 с.
4. Шатенштейн А.И. и др. Практическое руководство по определению молекулярного веса и молекулярно-весового распределения полимеров. М.: Издательство "Химия", 1964.

*Тихонова С.С.,
Линькова Т.С.*

*Нижекамский химико-технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»*

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОКСИПРОПИЛИРОВАНИЯ П-ТОЛУИДИНА

Для определения кинетики процесса синтеза оксипропилирования п-толуидином применяется ампульный метод [1-3]. Данный метод проводится при температурах 90 и 110 °С. При этом мольные соотношения п-толуидина к окиси пропилена составляют 0,5 : 1; 1,1 : 1 и 2 : 1.

Процесс взаимодействия веществ протекает в десяти реакторах. Реакторы представляют собой полые толстостенные металлические цилиндры высотой 10 см и диаметром 1 см. Затем реакторы закладывают в предварительно нагретый термостат, заполненный маслом. Результаты ампульного метода при температуре 90 °С приведены в таблицах 1-3.

Таблица 1

Мольное соотношение п-толуидин : ОП = 0,5 : 1

Время	Содержание, % масс				
	10 мин	20 мин	40 мин	1 ч	2 ч
ОП	19,30	17,65	16,33	14,69	13,86
п-Толуидин	44,15	43,65	39,84	39,22	37,49
МОПТ	32,30	35,15	38,67	39,85	43,10
ДОПТ	4,25	4,55	5,16	6,24	7,55
Сумма	100	100	100	100	100

Таблица 2

Мольное соотношение п-толуидин : ОП = 1,1 : 1

Содержание, % масс					
Время	10 мин	20 мин	40 мин	1 ч	2 ч
ОП	23,81	23,49	22,79	21,98	18,01
п-Толуидин	69,73	69,28	68,31	67,31	57,60
МОПТ	6,46	7,21	8,84	10,63	22,92
ДОПТ	-	0,02	0,06	0,08	1,47
Сумма	100	100	100	100	100

Таблица 3

Мольное соотношение п-толуидин : ОП = 2 : 1

Содержание, % масс					
1	2	3	4	5	6
Время	10 мин	20 мин	40 мин	1 ч	2 ч
ОП	14,4	10,57	7,51	6,30	4,93
п-Толуидин	40,09	38,35	35,2	33,15	30,20
МОПТ	44,46	47,22	51,99	54,75	58,15
ДОПТ	2,05	3,86	5,30	5,80	6,72
Сумма	100	100	100	100	100

Как видно из данных, при мольном соотношении 1,1 : 1 при температуре 90 °С содержания окиси пропилена и п-толуидина находятся в пробе МОПТ в большом количестве. То есть оба компонента недостаточно хорошо провзаимодействовали друг с другом. Значит, содержание чистого МОПТ в пробе при данном соотношении будет минимальным.

А при мольном соотношении 2 : 1 при температуре 90 °С содержания в пробе ОП и п-толуидина находятся в значительно малом количестве - это свидетельствует о том, что образование чистого МОПТ в пробе становится максимальным.

Результаты ампульного метода при температуре 110 °С приведены в таблицах 4-6.

Таблица 4

Мольное соотношение п-толуидин: ОП = 0,5 : 1

Содержание, % масс					
Время	10 мин	20 мин	40 мин	1 ч	2 ч
ОП	13,43	10,74	8,30	6,38	3,45
п-Толуидин	11,78	10,72	9,34	8,51	7,94
МОПТ	49,66	52,34	55,26	57,61	59,21
ДОПТ	25,13	26,20	27,10	27,50	29,40
Сумма	100	100	100	100	100

Таблица 5

Мольное соотношение п-толуидин : ОП = 1,1 : 1

Содержание, % масс					
Время	10 мин	20 мин	40 мин	1 ч	2 ч
ОП	20,23	18,38	15,41	13,24	6,98
п-Толуидин	71,48	60,25	50,45	43,54	37,94
МОПТ	8,29	21,37	31,10	38,07	48,57
ДОПТ	-	-	3,04	5,15	6,51
Сумма	100	100	100	100	100

Мольное соотношение п-толуидин : ОП = 2 : 1

Содержание, % масс					
Время	10 мин	20 мин	40 мин	1 ч	2 ч
ОП	16,31	15,26	12,41	10,14	4,16
п-Толуидин	82,16	81,81	79,13	76,42	56,39
МОПТ	1,53	2,93	8,46	13,21	36,25
ДОПТ	-	-	-	0,23	3,2
Сумма	100	100	100	100	100

Как видно из таблиц, при мольном соотношении 0,5 : 1 при температуре 110 °С содержание исходных веществ в пробе минимально, что свидетельствует об образовании чистого МОПТ в пробе в большом количестве.

В пробе при мольном соотношении 2 : 1 при температуре 110 °С п-толуидин находится в избытке по сравнению с окисью пропилена. То есть окись пропилена не успевает быстро прореагировать с большим количеством п-толуидина. А, значит, образование чистого компонента МОПТ в данной пробе будет невелико.

После проведения анализа по содержанию различных компонентов в пробе МОПТ можно говорить о селективности и степени превращения процесса.

Зависимость степени превращения амина от времени пребывания сырья в реакционной зоне показана на рисунках 1 и 2.

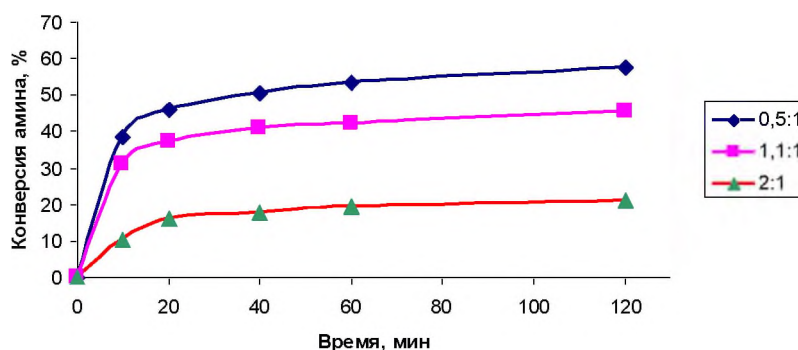


Рис.1. Зависимость конверсии амина от времени при t=90 °С

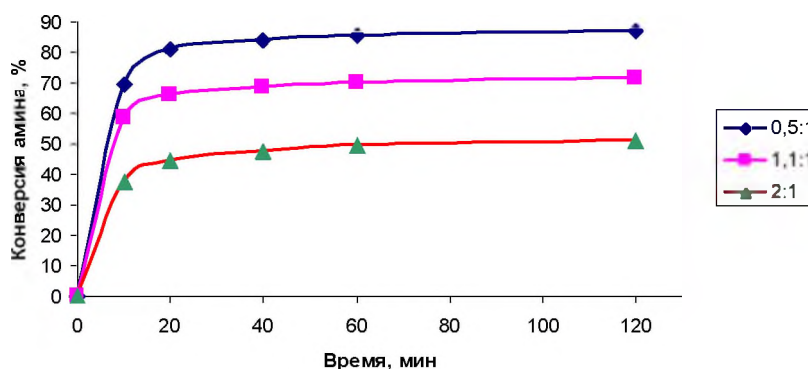


Рис. 2. Зависимость конверсии амина от времени при t=110 °С

Как видно из графиков, с увеличением времени пребывания сырья в реакционной зоне конверсия амина увеличивается. Это характерно для трех мольных соотношений (0,5 : 1, 1,1 : 1 и 2 : 1). При этом степень превращения в мольном соотношении 0,5 : 1 максимальна, а в 2 : 1 - минимальна. Максимальную конверсию амина можно объяснить тем, что в данном случае п-толуидин полностью прореагировал с ОП. А вот минимальную конверсию амина можно объяснить тем, что п-толуидин находился в избытке и не полностью прореагировал с ОП.

Второй параметр, влияющий на степень преарращения исходного сырья, - это температура. Их зависимость представлена на рисунке 3.

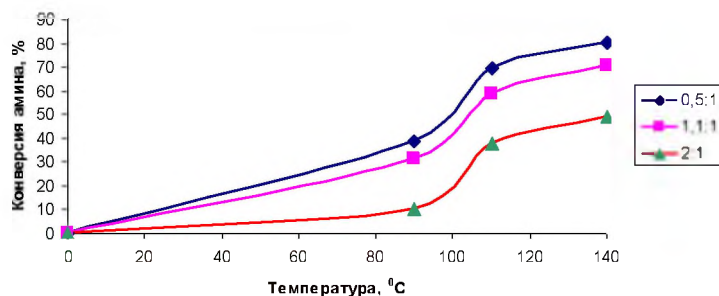


Рис. 3. Зависимость конверсии амина от температуры

Как видно из графика, с увеличением температуры степень превращения амина увеличивается.

Селективность (избирательность) характеризует долю сырья из превращенного, пошедшего на целевую реакцию, то есть на образование МОПТ.

Зависимость селективности образования МОПТ от времени пребывания сырья в реакционной зоне представлена на рисунках 4 и 5.

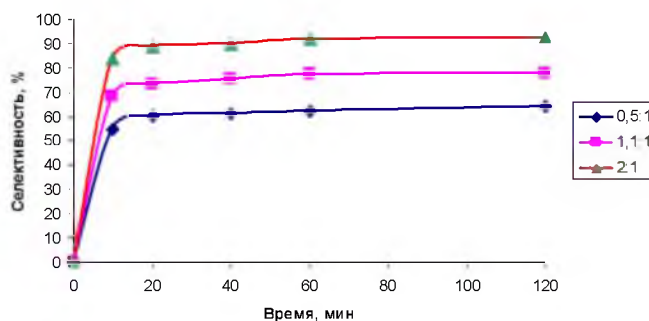


Рис. 4. Зависимость селективности образования МОПТ от времени при t=90 °C

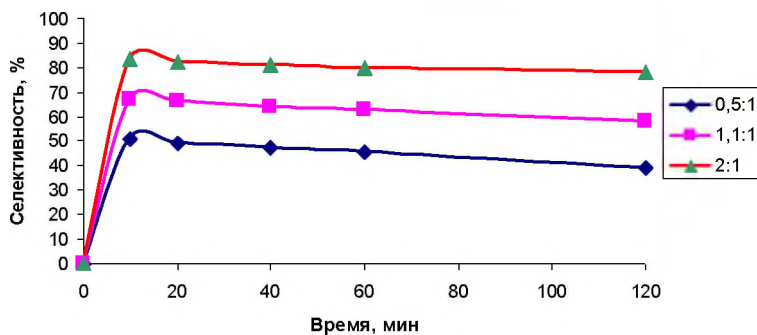


Рис. 5. Зависимость селективности образования МОПТ от времени при t=110 °C

Как видно из графика 4, с ростом времени пребывания сырья селективность образования МОПТ увеличивается. А вот на рисунке 5 избирательность образования МОПТ падает. Это объясняется тем, что при температуре 110 °C наряду с образованием целевого продукта идет рост образования побочного продукта. Поэтому селективность падает.

Зависимость селективности образования МОПТ от температуры представлена на рисунке 6.

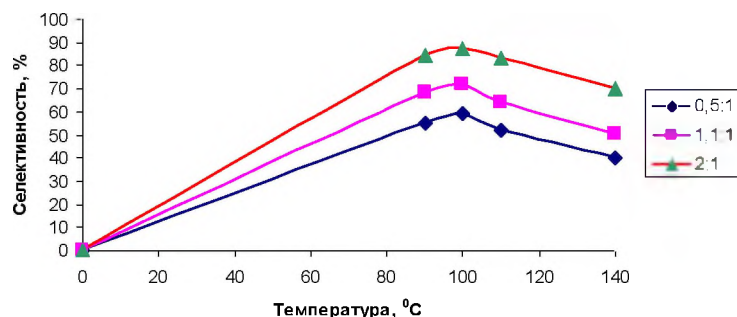


Рис. 6. Зависимость селективности образования МОПТ от температуры

Как видно из графика, селективность увеличивается до температуры 100 °С, а свыше 100 °С - падает. Свыше 100 °С в большом количестве образуется не только МОПТ, но и ДОПТ. Поэтому при высоких температурах избирательность процесса оксипропилирования ароматических аминов уменьшается.

Таким образом, для некаталической реакции второго порядка оптимальной температурой является 100 °С, а оптимальным мольным соотношением п-толуидин : окись пропилена = 1,1 : 1. Поскольку при данных параметрах достигаются максимальные технико-экономические показатели процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Линькова, Т.С. Состав и строение продуктов оксипропилирования п-толуидина / Т.С. Линькова, Д.Н. Земский // Вестник КГТУ. – 2014. – т.17. - №4. – с.56-59.
2. Линькова, Т.С. Технологические основы процесса получения N-оксипропилированного анилина / Т.С. Линькова, Д.Н. Земский, С.С. Тихонова, С.К. Курлянд // Материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 50-летию Нижнекамского химико-технологического института «Проблемы и перспективы развития химия, нефтехимии и нефтепереработки», том 1. Изд-во РИО НХТИ, Нижнекамск, 2014 – с. 177.
3. Тихонова, С.С. Изучение физико-химических свойств N-оксипропилированного и N,N'-диоксипропилированного п-толуидина / С.С. Тихонова, Т.С. Линькова // Материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 50-летию города Нижнекамска «Проблемы и перспективы развития химия, нефтехимии и нефтепереработки», том 1. Изд-во РИО НХТИ, Нижнекамск, 2016 – с. 44-46.

Тихонова С.С.,

Линькова Т.С.

Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»

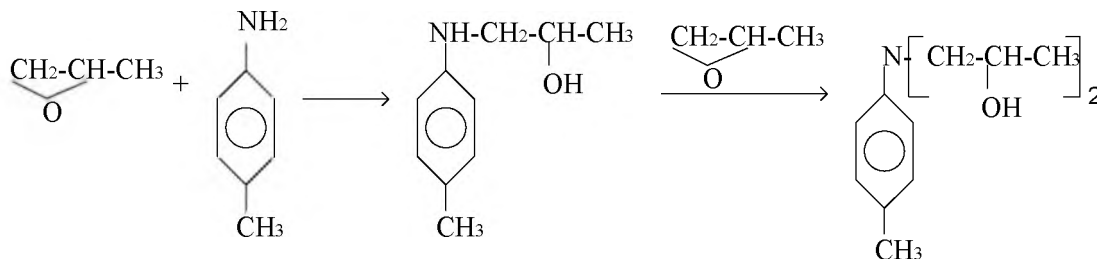
ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ОКСИПРОПИЛИРОВАННОГО П-ТОЛУИДИНА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

Оксиалкилированные ароматические амины находят широкое применение в строительстве, в автомобильной, резинотехнической и шинной промышленности [1-3].

В настоящее время авторы [4-7] глубоко изучают процесс оксипропилирования анилина и п-толуидина. В качестве исходного сырья используют анилин или п-толуидин и окись пропилена (ОП). При этом получают продукты с различной степенью оксиалкилирования.

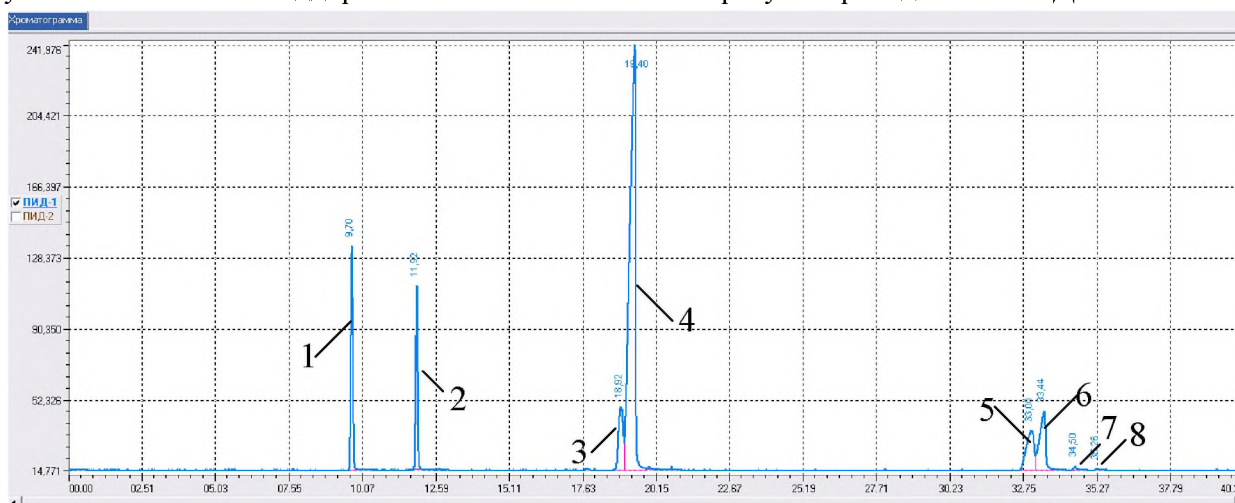
Химизм взаимодействия п-толуидина и ОП описывается ниже. Образовавшиеся вторичные амины также являются реакционно-способными соединениями, а наличие

гидроксильного заместителя способствует образованию оксониевого комплекса, вследствие чего окисный цикл легче раскрывается с присоединением ароматического амина.



Целью исследования является изучение строения оксипропилированного п-толуидина хроматографическим и ИК-спектроскопическим методами.

Для наблюдения за ходом реакции оксипропилирования применялся газохроматографический метод. Для проведения газохроматографического метода использовался хроматограф «КристалЛюкс - 4000М». Для детектирования выходящих из колонки веществ используется пламенно-ионизационный детектор с последующей регистрацией результатов анализа на мониторе персонального компьютера. Обработка хроматограмм осуществлялась с использованием программы «NetChrom for Windows V2.1». Длина капиллярной колонки 50 м и диаметр 0,32 мм. Температурно-программируемый режим колонки: температура детектора - 310 °С, испарителя - 340 °С; расходы мл/мин: воздух - 400, водород - 80, газ-носитель - 90. Данные параметры колонки выбраны такими, чтобы пики оставались острыми, симметричными и не размывались. Давление устанавливается и поддерживается автоматическим регулятором давления РД-02.



1 - окись пропилена, 2 – непревращенный п-толуидин, 3, 4 - МОПТ, 5-8 - ДОПТ

Рис. 1. Хроматограмма

На рисунке 1 показано восемь пиков. Первый пик выходит на 9,78 минуте – это окись пропилена. Второй пик выходит на 11,78 минуте – это непревращенный п-толуидин. Третий и четвертый пики – монооксипропилированный п-толуидин (МОПТ). Третий пик имеет время удерживания в колонке хроматографа 18,92 мин., четвертый пик времени удерживания 19,40 мин., массовое соотношение соединения третьего пика к соединению четвертого пика равно 0,13 к 1. Столь малое различие во временах удерживания данных компонентов свидетельствует об одинаковом структурном, но различном изомерном строении. Пятый-восьмой пики – побочный продукт диоксипропилированный п-толуидин (ДОПТ).

По данным, накопленным в процессе изучения реакции оксипропилирования толуидина, было сделано предварительное заключение о том, какие функциональные группы присутствуют в молекулах изучаемых веществ с наибольшей вероятностью. Проверку наличия этих функциональных групп проводили на ИК-спектрометре с фурье-преобразованием модели «ИнфраЛЮМ ФТ-02». Прибор управляется прикладной

программой «СпектраЛЮМ», работающей в операционной среде Windows-98. Программа автоматизирует процесс измерения и обработки спектра, позволяет оператору в удобной форме получать информацию об образце и имеет развитую систему просмотра и обработки полученных данных.

Условия снятия ИК-спектров МОПТ и ДОПТ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Условия ИК-спектроскопического анализа

Параметр	Значение
Границы диапазона, см ⁻¹	800...4000
Разрешение, см ⁻¹	0,5
Скорость сканирования, кГц	3,38
Количество сканов	5

Предел допускаемой абсолютной погрешности измерений по шкале волновых чисел не более $\pm 0,05$ см⁻¹. На рисунке 2 приведен ИК-спектр N-монооксипропилированного п-толуидна.

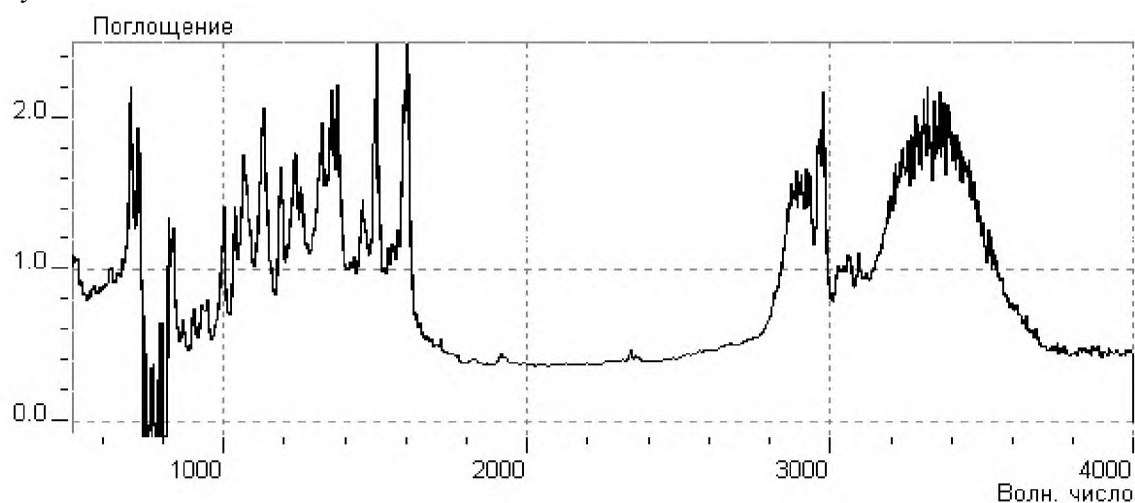


Рис. 2. Спектр поглощения N-монооксипропилированного п-толуидина в четыреххлористом углероде

На ИК-спектре монооксипропилированного п-толуидина можно отметить появление полосы 2950 см⁻¹, которая характеризует наличие метиленовой группы. В области поглощения 1600 - 1550 см⁻¹ проявляются деформационные колебания NH- группы вторичных аминов, но однозначно выделить ее невозможно вследствие ее маскировки колебаниями ароматического кольца.

Известно, что в области 3500 - 3200 см⁻¹ наблюдается специфические полосы, вызванные валентными колебаниями NH- группы. Первичные амины в разбавленных растворах в инертных растворителях имеют две полосы поглощения, у третичных аминов соответствующих полос поглощения нет. В спектре N-оксипропилированного п-толуидина имеется только одна широкая интенсивная полоса поглощения в диапазоне 3200 - 3400 см⁻¹.

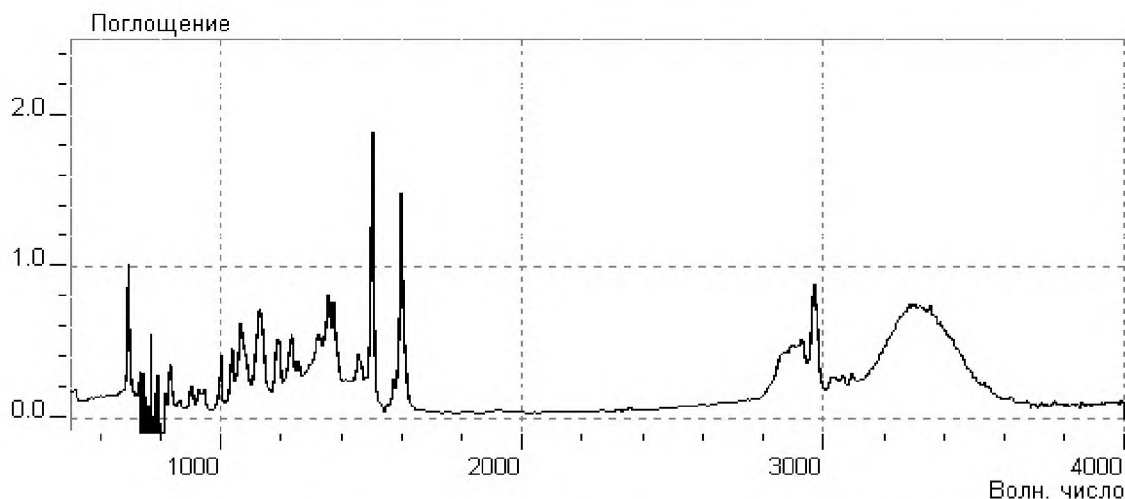


Рис. 3. ИК-спектр диоксипропилированного п-толуидина

На данном ИК-спектре видно наличие СН- группы при 2960 см^{-1} , NH- группы при 3200 см^{-1} . Диоксипропилированный п-толуидин содержит группировку С-О-С, колебания которой не характерны, однако в области $1200\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ появляется интенсивная полоса, связанная с участием полярной связи С-О, но она перекрывается скелетными колебаниями бензольного кольца.

Таким образом, было изучено хроматографическим и ИК-спектрометрическим методами анализа строение оксипропилированного п-толуидина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорофеева, Ю.Н. Особенности синтеза и эффективность стабилизирующих систем / Ю.Н. Дорофеева, Н.И. Ионова, Д.Н. Земский // Вестник КГТУ. - 2009. - №3. - с. 52-56.
2. Дорофеева, Ю.Н. Влияние состава олигомерных аминных стабилизаторов на термоокислительное старение вулканизатов / Ю.Н. Дорофеева, Д.Н. Земский // Каучук и резина. - 2009. - №6. - с. 12-13.
3. Ионова, Н.И. Влияние особенностей структуры оксипропилированных ароматических аминов на физико-механические свойства резиновых смесей. Сообщение 2 // Н.И. Ионова, Д.Н. Земский, Ю.Н. Дорофеева, С.К. Курлянд, Е.Г. Мохнаткина // Каучук и резина. - 2011. - №1. - с. 9-12.
4. Ярулина, Г.Р. Особенности оксипропилирования ароматических аминов / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Ю.Н. Дорофеева // Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов.- II Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева: тезисы докладов. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. - 404 с.
5. Ярулина, Г.Р. Кинетические закономерности оксипропилирования анилина / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // Вестник КГТУ. - 2011. - №7. - с. 37-41.
6. Ярулина, Г.Р. Структура монооксипропилированного анилина / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // Вестник КГТУ. - 2011. - №11. - с. 146-149.
7. Ярулина Г.Р., Земский Д.Н. Структура изомеров образующихся в процессе β -оксипропилирования анилина и п-аминодифениламина/ Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // Сборник научных статей конференции «Новые химические технологии: производство и применение». - Пенза, 2011. - с. 99-102.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИПРОПИЛИРОВАННОГО П-ТОЛУИДИНА

В настоящее время на кафедре ХТОВ глубоко изучают процесс оксипропилирования анилина и п-толуидина окисью пропилена [1-8]. Основными видами сырья в данной работе являются ароматический амин (п-толуидин) и окись пропилена.

Ароматические амины, применяемые для синтеза стабилизаторов: фенилендиамин, анилин, толуидин, п-аминодифениламин, толуилендиамин.

п-Толуидин получают каталитическим гидрированием соответствующих нитросоединений (продуктов нитрования толуола) в г. Дзержинске. Состав продуктов нитрования толуола представлен в таблице 1.

Таблица 1

Состав продуктов нитрования толуола

Компонент	Состав, % масс.
Мононитротолуол	75,0
Динитротолуол	25,0

Окись пропилена используют с производства завода СПС ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Целью данной работы является разработка технологии получения оксипропилированного п-толуидина.

Технологию данного процесса можно смоделировать пользуясь программным пакетом «Unisim Design».

Процесс взаимодействия п-толуидина с окисью пропилена (ОП) осуществляется в реакторе идеального смешения. Для поддержания изотермичности процесса организуется циркуляция теплоносителя по рубашке аппарата. Температура процесса поддерживается на уровне $100 \pm 0,5$ °С. Процесс ведется до полного исчерпания ОП, что контролируется манометром, подключенным к реактору. Были проведены испытания с различным мольным соотношением исходных компонентов. Мольное соотношение амин : ОП варьировалось в диапазоне 0,8-6 : 1 [5-8]. Непревращенный амин отгоняли на вакуумной установке.

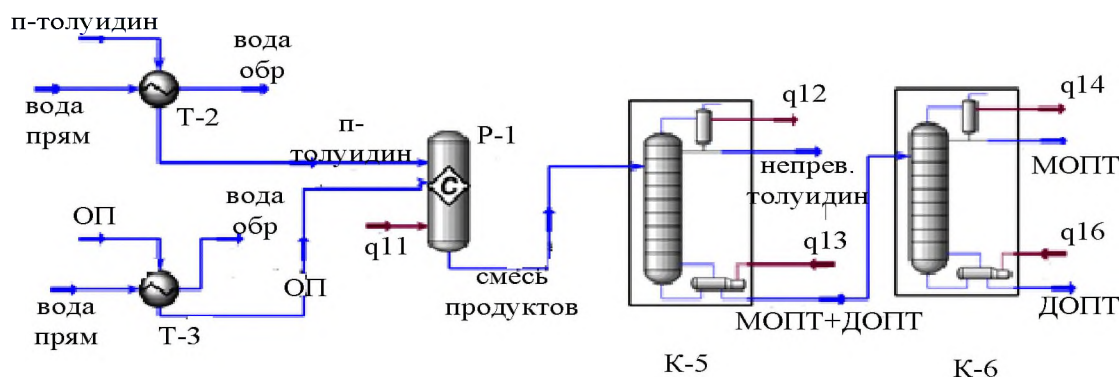


Рис. 1. Схема материальных потоков синтеза и выделения оксипропилированного п-толуидина

Результаты проведенных испытаний с различным мольным соотношением исходного сырья представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты экспериментов

Соотношение п-толуидина : ОП	6:1	5:1	4:1	3:1	2:1	1,2:1	1:1	0,8:1
Показатели процесса								
Конверсия ОП, %	100	100	100	100	100	100	100	100
Конверсия п-толуидина, %	16,63	20,04	22,99	28,25	41,04	65,40	77,92	84,06
Селективность образования МОПТ, %	100	100	91,32	82,30	78,04	72,48	71,76	51,22
Материальный баланс								
Расход п-толуидина, кг/ч	1376	1353	1321	1271	1180	1033	973	894
Расход ОП, кг/ч	124	147	179	229	320	467	527	606
Расход целевого продукта МОПТ, кг/ч	352,8	418,2	427,8	455,5	582,8	755,1	839,1	593,6
Расход побочного продукта ДОПТ, кг/ч	0	0	55,06	132,4	221,3	387,5	446,1	763,9
Расход непревращенного п-толуидина, кг	1147	1082	1017	912,1	695,8	357,4	214,8	142,5
Тепловой баланс								
Узел подогрева сырья	35,87	38,87	43,03	49,53	61,35	80,47	88,27	98,54
Реакторный блок	57,27	75,71	92,87	121,0 0	180,3 0	272,5	311,50	325,8 0
Ректификационный блок	834,3	997,2	998,7	1014, 33	1023, 6	1059,76	1076,2	1177, 8
Итого, кВт	927,44	1111,7 8	1134,6	1184, 86	1265,2 5	1412,73	1475,97	1602, 1
Удельные энергозатраты, кВт/кг	2,62	2,66	2,65	2,60	2,17	1,87	1,76	2,70

Из полученных данных видна зависимость увеличения селективности МОПТ и энергозатрат процесса при увеличении подачи п-толуидина, которая представлена на рисунке 2.

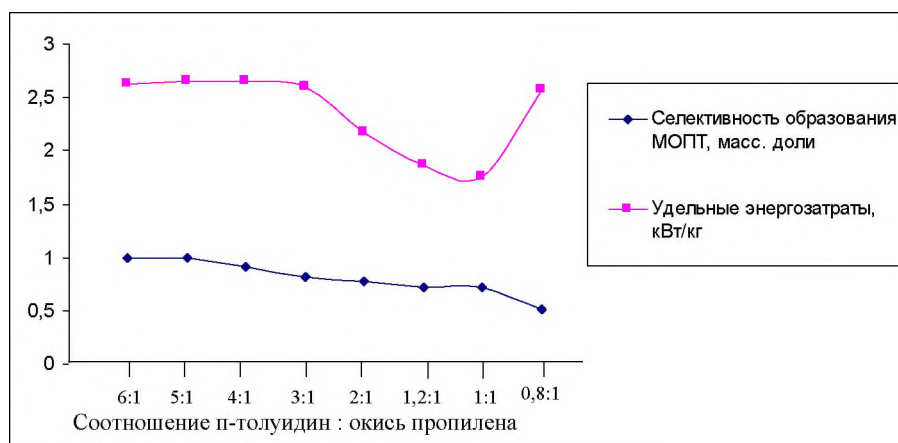


Рис.2. Зависимость селективности образования МОПТ и удельных энергозатрат процесса от соотношения исходных реагентов

Большое количество непревращенного п-толуидина, в виду его избытка в реакционной смеси, приводит к высоким энергозатратам на стадии выделения (2,66 кВт энергии на 1 кг целевого продукта при соотношении 5 : 1), это связано с достаточно высокой теплотой парообразования п-толуидина, которая составляет 42980 кДж/кмоль. При дальнейшем увеличении соотношения п-толуидин : ОП наблюдается незначительное снижение энергетических затрат, что может быть объяснено 100 % селективностью процесса образования оксипропилированного п-толуидина и отсутствием энергозатрат на стадию разделения моно- и диоксипропилированного п-толуидина.

Однако значительное снижения соотношения п-толуидин : ОП приводит к резкому увеличению энергозатрат вследствие образования ДОПТ. Таким образом, при соотношении 0,8 : 1 селективность процесса составляет 51,22 %. Для разделения образовавшегося в процессе МОПТ и ДОПТ необходимо затратить 2,70 кВт энергии на 1 кг МОПТ. Избыток ОП в исходной смеси приводит к большим энергозатратам для выделения МОПТ, чем затраты на выделение непревратившегося п-толуидина, в связи с большей теплотой парообразования МОПТ (49400 кДж/кмоль).

Сравнение полученных кривых приведенных на рисунке 3.32 позволяет определить наиболее оптимальное соотношение реагентов 1 : 1, при котором достигаются достаточно высокие технико-экономические показатели при приемлемых энергозатратах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ионова, Н.И. Влияние особенностей структуры оксипропилированных ароматических аминов на физико-механические свойства резиновых смесей. Сообщение 2 // Н.И. Ионова, Д.Н. Земский, Ю.Н. Дорофеева, С.К. Курлянд, Е.Г. Мохнаткина // Каучук и резина. - 2011. - №1. - с. 9-12.
2. Ярулина, Г.Р. Особенности оксипропилирования ароматических аминов / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Ю.Н. Дорофеева // Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов.- II Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева: тезисы докладов. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. - 404 с.
3. Ярулина, Г.Р. Кинетические закономерности оксипропилирования анилина / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // Вестник КГТУ. - 2011. - №7. - с. 37-41.
4. Ярулина, Г.Р. Структура монооксипропилированного анилина / Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // Вестник КГТУ. - 2011. - №11. - с. 146-149.
5. Ярулина Г.Р., Земский Д.Н. Структура изомеров образующихся в процессе β-оксипропилирования анилина и п-аминодифениламина/ Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский // Сборник научных статей конференции «Новые химические технологии: производство и применение». - Пенза, 2011. - с. 99-102.
6. Линькова, Т.С. Состав и строение продуктов оксипропилирования п-толуидина / Т.С. Линькова, Д.Н. Земский // Вестник КГТУ. – 2014. – т.17. - №4. – с.56-59.
7. Линькова, Т.С. Технологические основы процесса получения N-оксипропилированного анилина / Т.С. Линькова, Д.Н. Земский, С.С. Тихонова, С.К. Курлянд // Материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 50-летию Нижнекамского химико-технологического института «Проблемы и перспективы развития химия, нефтехимии и нефтепереработки», том 1. Изд-во РИО НХТИ, Нижнекамск, 2014 – с. 177.
8. Тихонова, С.С. Изучение физико-химических свойств N-оксипропилированного и N,N'-диоксипропилированного п-толуидина / С.С. Тихонова, Т.С. Линькова // Материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 50-летию города Нижнекамска «Проблемы и перспективы развития химия, нефтехимии и нефтепереработки», том 1. Изд-во РИО НХТИ, Нижнекамск, 2016 – с. 44-46.

Хоанг Х.И.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
Ахмадуллин Р.М.
НТЦ «Ахмадуллины – Наука и Технологии»–ИП Ахмадуллина А.Г.
Ахмадуллина Ф.Ю.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
Закиров Р.К.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
Ахмадуллина А.Г.
НТЦ «Ахмадуллины – Наука и Технологии»–ИП Ахмадуллина А.Г.

**МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ
В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА
НА ОСНОВЕ 3,3',5,5'-ТЕТРА-ТРЕТ-БУТИЛ-4,4'-СТИЛЬБЕНХИОНА**

В настоящее время в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности остро стоит проблема очистки сернисто-щелочных стоков (СШС). Как показывает отечественный и зарубежный опыт, наиболее эффективным способом обезвреживания сульфидной серы в стоках является их окисление кислородом воздуха в присутствии катализатора. Существует большая разновидность катализаторов для очистки СШС, таких как гетерогенные и гомогенные катализаторы окисления сернистых соединений, содержащие в качестве активного компонента оксиды [1-3], гидроксиды, шпинели металлов переменной валентности [4], фталоцианины металлов переменной валентности [5] и др. В настоящей работе в качестве катализатора предлагается растворенный в керосиновой фракции 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-стильбенхион (далее по тексту стильбенхион), обладающий высокой каталитической активностью, селективностью и стабильностью в щелочных средах. Керосиновая фракция выполняет одновременно роль носителя катализатора и депонирующей кислород среды.

М.А. Менковский и В.Т. Яворский [6] описали механизм реакции жидкофазного окисления сульфидной серы в присутствии бензохинона. На основании предложенного авторами [6] механизма окисление сульфидной серы в присутствии стильбенхинона может протекать следующим образом: первая стадия - окисление сульфидной серы стильбенхиноном с его восстановлением до 1,2-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенила); вторая стадия - регенерация катализатора окислением 1,2-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенила) до стильбенхинона в щелочной среде (схема 1). Кроме двух основных стадий в каталитическом окислении сульфидной серы протекает побочная реакция, окисленная сульфидной серы кислородом.

Исследования показали, что скорость окисления сульфидной серы стильбенхиноном выше скорости регенерации катализатора, поэтому регенерация катализатора является лимитирующей стадией в реакции каталитического окисления сульфидной серы в присутствии стильбенхинона и зависит от рН среды.

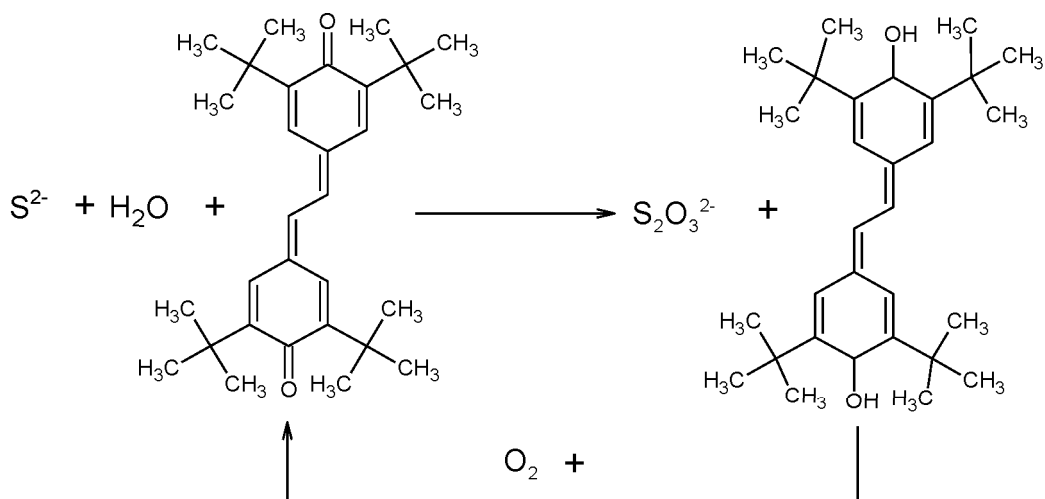


Схема 1 - Окисление сульфидной серы в присутствии гомогенного катализатора на основе стильбенхинона

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2529500 Ru, МКП⁷ B01J 31/22, B01J 23/24, B01J 23/72, B01J23/75, B01J 23/755. Катализатора для окисления сернистых соединений / Ахмадуллин Р.М.; Ахмадуллина А.Г.; Агаджанян С.И., заявитель и патентообладатель Ахмадуллин Р.М.; Ахмадуллина А.Г. -№ 2012133847/04. – Заявл. 07.08.2012, опубл. 27.09.2014.
2. Bui, D.N. Polymeric Heterogeneous Catalysts of Transition-Metal Oxides: Surface Characterization, Physicomechanical Properties, and Catalytic Activity / D.N. Bui, R.M. Akhmadullin, A.G. Akhmadullina etc // Chemphyschem Articles, September 16, 2013.
3. Akhmadullin, R.M. Catalytic activity of manganese and copper oxides in the oxidation of sulfur compounds/ R. M. Akhmadullin, D.N. Bui, A. G. Akhmadullina, and Ya. D. Samuilov // Kinetics and Catalysis, 2013, Vol. 54, No. 3, pp. 334–337
4. Пат. 2255805 RU, МКП⁷B01J 23/70, B01J 23/94, B01D 53/86. Гетерогенный катализатор окисления неорганических и/или органических соединений на полимерном носителе/ Кочеткова Р.П.; Кочетков А.Ю.; Коваленко Н.А.; патентообладатель Кочетков А.Ю. - № 2003105374/04. - Заявл. 25.02.2003, опубл. 10.07.2005.
5. S.A.Borisenkova, E.G.Girenko, B.G.Gherassimovatal./J.PorphyrinsPhthalocyanines, 1999,№3. –P.210-215.
6. Агаев, Г.А., Настека В.И., Сеидов З.Д. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов // Г.А. Агаев, В.И. Настека, З.Д. Сеидов – М.: Недра, 1996. – 301 с.

*Хуснутдинова Г.Р.,
Земский Д.Н.*

*Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»*

ИНИЦИИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ОКИСПРОПИЛИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В настоящее время с практической точки зрения актуальным является поиск новых инициаторов и регуляторов роста цепи, позволяющих проводить радикальную полимеризацию виниловых мономеров без гель-эффекта вплоть до глубоких конверсий. Использование иницирующих систем на основе окиспропилированных ароматических аминов и перекиси бензоила представляет несомненный интерес в плане разработки новых эффективных методов управления ростом полимерной цепи в условиях радикального

инициирования, так как это дает возможность целенаправленно влиять на кинетические параметры процесса, а также на молекулярно-массовые характеристики макромолекул, а в некоторых случаях на состав и структуру полимеров [1,2].

В свободнорадикальной полимеризации в качестве инициаторов наиболее изучены пероксидные соединения, среди них часто применяется пероксид бензоила. Процесс полимеризации в присутствии аминов протекает с образованием комплекса амин-перекись бензоила, в котором затем происходит переход электрона от амина к перекиси с образованием ионной пары и бензоатного радикала [3].

В работе [4] было установлено, что третичные амины типа $C_6H_5NR_2$ (где $R - CH_3, C_2H_5, C_2H_4OH$) ускоряют процесс полимеризации, а первичные и вторичные амины ингибируют этот процесс.

Целью данной работы является определить влияние температурно-временных и концентрационных факторов на процесс радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии монооксипропилированного анилина и N,N' -диоксипропилированного анилина.

Виниловые мономеры очищали 10% водным раствором щелочи, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и дважды перегоняли в вакууме. Методика приготовления исследуемых аминов представлена в работах [5,6]. Пероксид бензоила сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы.

Процесс полимеризации проводили в dilatометре при различных температурах. Рабочий режим температур поддерживался в циркуляционном термостате, точность измерений $\pm 0,05^\circ C$.

Полимеризация проводилась при различных концентрациях исследуемых иницирующих комплексов. Был поставлен холостой опыт, где процесс проходил без добавления инициаторов, а также с использованием перекиси бензоила без добавления исследуемых объектов.

Объектами исследования выступали монооксипропилированный анилин и N,N' -диоксипропилированный анилин. Анализируя полученные экспериментальные данные процесса полимеризации можно отметить, что реакция протекает с большей начальной скоростью, по сравнению с иницированием только в присутствии перекиси бензоила. Также было замечено, что скорость реакции полимеризации уменьшается с увеличением количества моль вещества третичного амина в зависимости от температуры. Показатели скорости процесса полимеризации существенно зависят от концентрации иницирующих агентов.

Установлено, что реакция протекает по первому порядку, с энергией активации равной 113 кДж/моль. Значение энергии активации процесса полимеризации стирола в присутствии только перекиси бензоила составила 117 кДж/моль, что соответствует литературным данным радикальной реакции полимеризации [1,2].

Образование комплекса можно подтвердить окраской раствора перекиси бензоила и N,N' -диоксипропилированного анилина в растворителе в темно зеленый цвет, который с течением времени переходит в желто-коричневый оттенок.

Экспериментальные данные по показателям скорости процесса полимеризации в присутствии вторичного оксипропилированного ароматического амина показали, что они слабо влияют на реакцию радикальной полимеризации виниловых мономеров [7].

Присутствие оксипропилированных ароматических аминов в составе иницирующей системы сказывается как на значениях начальной скорости, так и на виде кинетических зависимостей полимеризации метилметакрилата (рисунок 1,2).

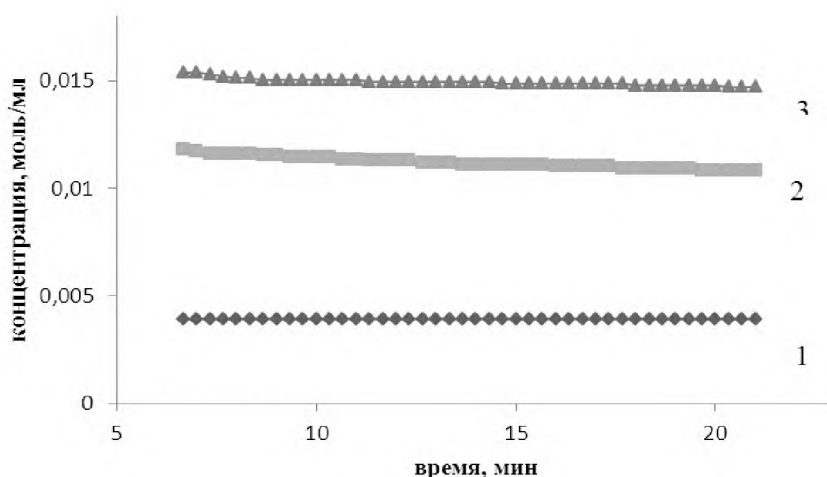


Рис. 1. Кинетика процесса полимеризации метилметакрилата в присутствии монооксипропилированного анилина и перекиси бензоила в мольном соотношении 1:1 соответственно при различных температурах (1) - 40°C, (2) – 60 °C, (3) - 80°C

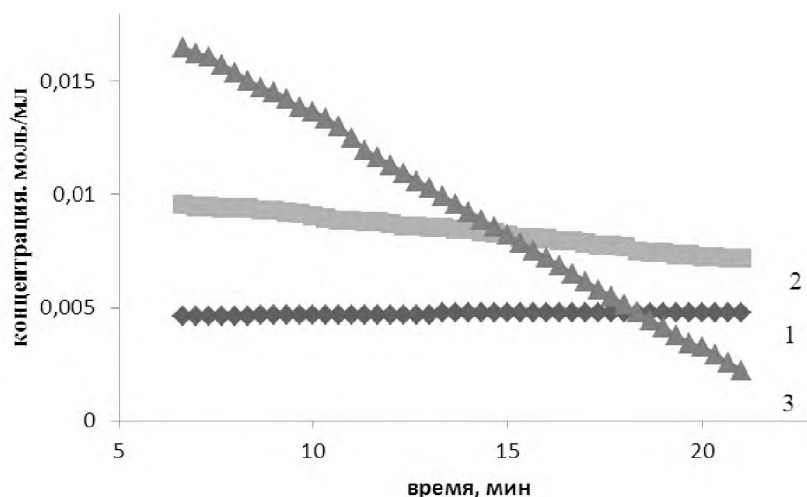


Рис. 2. Кинетика процесса полимеризации метилметакрилата в присутствии N,N'-диоксипропилированного анилина и перекиси бензоила в мольном соотношении 1:1 соответственно при различных температурах (1) - 40°C, (2) – 60 °C, (3) - 80°C

На рисунках 1, 2 представлена линейная зависимость концентрации мономера от времени, что подтверждает первый кинетический порядок реакции радикальной полимеризации в присутствии иницирующей системы оксипропилированный ароматический амин – перекись бензоила.

Из экспериментальных данных можно отметить, ещё большее влияние третичного амина при повышении температуры полимеризации. Данное влияние объясняется образованием промежуточного комплекса, который ускоряет процесс образования активных центров полимеризации и соответственно приводит к увеличению скорости полимеризации.

В работе определены кинетические закономерности протекания процесса радикальной полимеризации виниловых мономеров. Показано, что скорость полимеризации зависит от концентрации вводимого инициатора и температуры процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исламова Р.М. Металлокомплексные соединения в контролируемой радикальной полимеризации виниловых мономеров [Текст]: дис...доктора. Хим. Наук: 02.00.06: защищена 15.06.10: утв. 12.12.10 / Исламова Регина Маратовна. – Уфа, 2010. – 358 с.

2. Заикина, А.В. Радиальная полимеризация метилметакрилата в присутствии соединения, содержащего ферроценильную и аминную группы [Текст]: дис...канд. хим. наук: 02.00.06: защищена 22.01.06: утв. 27.07.06 / Заикина Анна Викторовна. – Уфа, 2006. – 112 с.
3. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М: Наука. – 1966. – 300 с.
4. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе // А.Ф. Николаев, М: Химия. – 1964. – 780 с.
5. Ярулина Г.Р. Структура монооксипропилированного анилина // Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Вестник КГТУ. – 2011. - №11, с.146-149.
6. Ярулина Г.Р. Строение третичного N,N' - диоксипропилированного анилина // Г.Р. Ярулина, Д.Н. Земский, Вестник КГТУ. – 2013. - №12, том 16. – с.12-15.
7. Lai J., Green R. Effect of amine accelerators on the polymerization of methyl methacrylate with benzoyl peroxide // J. Polymer Science. - 1955. - V. 17, №85.-P. 403-409.

*Якимцова Л.Б.,
Киевицкая Д.В.*

Белорусский государственный университет

СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ И 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

Ранее было установлено [1], что водные растворы сополимеров (СП) акрилата натрия (ANa) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (АМПСNa) в присутствии триацетата хрома (АХ) под действием повышенной пластовой температуры способны образовывать полиэлектролитные гидрогели (ПЭГГ) и могут быть использованы в нефтедобывающей промышленности, в частности в технологиях ограничения водопритоков в нефтяных пластах. Однако сополимеризация АМПСNa с ANa в водных растворах приводит к значительному обогащению СП звеньями ANa [2], что нежелательно, поскольку [3] сшивание сополимеров происходит в результате взаимодействия катионов Cr (III) только с карбоксилатными группами и большое содержание звеньев ANa приводит к увеличению густоты шивки и снижению водопоглощения ПЭГГ.

В то же время известно, что совместная полимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты с метакриловой кислотой [4] приводит к получению СП, обедненного звеньями метакриловой кислоты. Чтобы сополимеризация в водном растворе не приводила к получению СП с высокой концентрацией карбоксилатных групп, ANa заменили натриевой солью метакриловой кислоты (MANa).

Цель работы - установить влияние состава СП MANa и АМПСNa на динамику гелеобразования, степень набухания и величину гель-фракции ПЭГГ, а также оценить термическую устойчивость водных растворов СП при температуре, имитирующей пластовую.

Синтез гомополимеров и СП MANa и АМПСNa осуществляли по механизму свободно-радикальной полимеризации в 40% водном растворе по методике [2]. Средневязкостная молекулярная масса гомополимера АМПСNa, определенная в соответствии с [5], составила $2,0 \cdot 10^6$ Да. О молекулярной массе СП судили по значениям характеристической вязкости в водном растворе NaCl концентрацией 5 моль/л при 25°C [5]. Сопоставив величины характеристической вязкости гомо- и сополимеров можно принять, что молекулярная масса СП находится в пределах от $1 \cdot 10^6$ до $2 \cdot 10^6$ Да. Содержание звеньев MANa в СП установлено методом ИК-спектроскопии [6]. Гелеобразующие композиции получали при 95°C по методике [1]. Концентрация полимера в композициях с использованием дистиллированной воды и раствора, идентичного грунтовой воде, составляла 2 и 4%, концентрация Cr³⁺ - 800 мг/л. За динамикой гелеобразования следили по процедуре бутылочного теста: через

определенные промежутки времени образцы композиций извлекали из термостата, оценивали их внешний вид и присваивали индекс по Сиданскому [7]. Величины гель-фракции (δ) и степени набухания в расчете на гель-фракцию ($q_{гг}$) оценивали гравиметрическим методом. Устойчивость СП в 2%-х водных растворах при температуре, имитирующей пластовую, определяли измерением характеристической вязкости полимеров после термического старения по отношению к исходной вязкости (в %).

Динамика гелеобразования композиций с АХ на основе 2%-х растворов сополимеров МАНa и АМПСNa, а также полиметакрилата натрия (ПМАНa) в дистиллированной воде и в модели грунтовой воды в процессе их выдерживания при температуре 95°C, показана в таблице 1. Время гелеобразования определяли по переходу консистенции композиции из вязкого раствора (индекс *B*) в очень пластичный высокотекучий гель (индекс *C*). Формирование ПЭГГ из растворов с 4%-й концентрацией СП протекало в том же режиме, что и с 2%-ми растворами. Снизить концентрацию полимера в композиции до 1% не удалось из-за недостаточно высокой молекулярной массы синтезированных СП.

Таблица 1

Динамика гелеобразования композиций на основе 2%-х растворов СП МАНa и АМПСNa с АХ при температуре 95°C

Раствор, идентичный грунтовой воде, pH=7		Продолжительность нагревания, ч						
Мол. доля МАНa в смеси мономеров	Мол. доля звеньев МАНa в СП	0	4	6	10	15	20	24
0,2	0,15	<i>B</i>	<i>B/C</i>			<i>C</i>		
0,3	0,24		<i>B/C</i>	<i>C</i>		<i>C/D</i>		<i>D</i>
0,5	0,38		<i>B</i>	<i>B/C</i>	<i>C</i>		<i>C/D</i>	
0,7	0,59		<i>B/C</i>			<i>C</i>		
1	1 (ПМАНa)		<i>B</i>			<i>B/C</i>		<i>C</i>
Дистиллированная вода, pH=6,5								
0,2	0,15	<i>B</i>	<i>B/C</i>			<i>C</i>		
0,3	0,24		<i>B/C</i>	<i>C</i>		<i>C/D</i>		<i>D</i>
0,5	0,38		<i>B</i>	<i>B/C</i>	<i>C</i>		<i>C/D</i>	
0,7	0,59		<i>B/C</i>			<i>C</i>		
1	1 (ПМАНa)		<i>B</i>			<i>B/C</i>		<i>C</i>

ПЭГГ с максимальными индексами получены из СП, содержащих 0,24 - 0,38 мол. долей звеньев МАНa. ПМАНa образует гидрогель за счет формирования межмолекулярных координационных связей с ионом хрома, в отличие от гомополимера АNa, нагревание которого приводило к выпадению в осадок темно-зеленого порошка полиакрилата хрома в результате формирования внутримолекулярного комплекса [1].

На рисунке 1 представлена зависимость величины гель-фракции ПЭГГ от мольной доли звеньев МАНa при 2 и 4% концентрации СП в дистиллированной и грунтовой воде в композиции с АХ после нагревания в течение 24 ч при температуре 95°C.

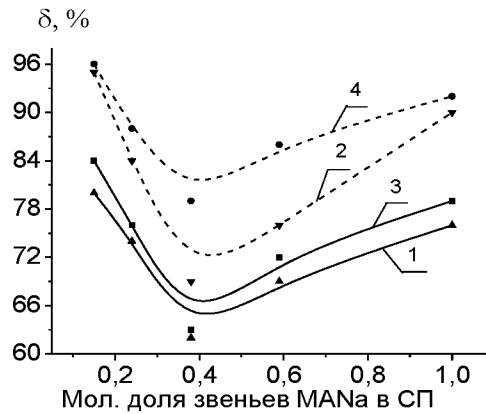


Рис. 1. Зависимость геле-фракции ПЭГГ (δ) от мольной доли звеньев MANa в СП в дистиллированной (1, 2) и грунтовой (3, 4) воде при концентрации СП 2 (1, 3) и 4% (2, 4) в композиции с АХ

ПЭГГ с минимальным значением геле-фракции получены на основе СП, содержащего 0,38 мол. долей звеньев MANa. Увеличение концентрации СП в гелеобразующей композиции в 2 раза (кривые 2, 4 на рисунке 1) приводит к росту величины геле-фракции. Процентное содержание геле-фракции, определяемое в грунтовой воде (кривые 3 и 4 на рисунке 1), несколько завышено за счет массы солей жесткости по сравнению с полученным в дистиллированной воде.

На рисунке 2 приведены зависимости степени набухания тех же образцов ПЭГГ от состава СП с максимумом при содержании звеньев MANa 0,38 мол. долей. Наличие солей жесткости в грунтовой воде снижает степень набухания ПЭГГ в 3,5 – 9,6 раза при практически одинаковом индексе геля (таблица 1), что связано с подавлением полиэлектролитного набухания СП в присутствии низкомолекулярных электролитов. Несмотря на некоторое возрастание значений геле-фракции, увеличение концентрации СП в гелеобразующих композициях с 2 до 4 % нецелесообразно, поскольку не ускоряет процесс гелеобразования и значительно снижает степень набухания.

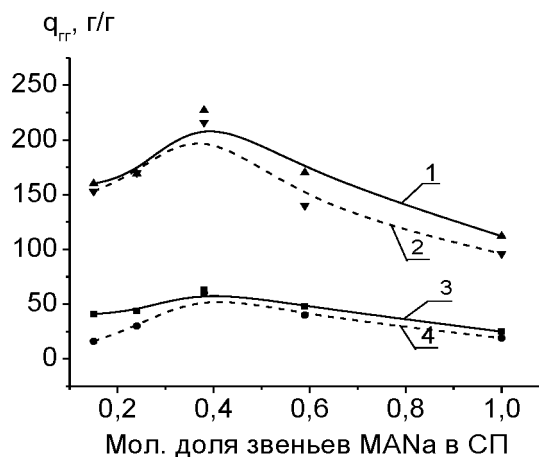


Рис. 2. Зависимость степени набухания ПЭГГ ($q_{гр}$) в дистиллированной (1, 2) и грунтовой (3, 4) воде от мольной доли звеньев MANa в СП при его концентрации 2 (1, 3) и 4% (2, 4) в композиции с АХ

За изменением длины полимерной цепи в процессе термического старения 2%-х растворов СП в дистиллированной воде судили по снижению их характеристической вязкости по отношению к вязкости полимера до термообработки (рисунок 3).

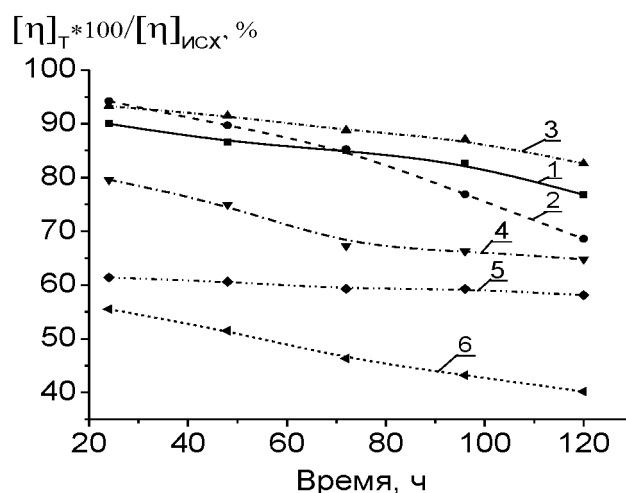


Рис. 3. Зависимость изменения относительной характеристической вязкости от длительности термического старения при 95°C 2% растворов гомополимера АПМСNa (1); СП МАНa и АПМСNa с мольной долей звеньев МАНa 0, 15 (2); 0, 24 (3); 0,38 (4); 0,59 (5) и ПМАНa (6)

Через определенное время выдерживания растворов гомо- и сополимеров при температуре 95°C отбирали пробы и полимеры осаждали в ацетон. Осажденные полимеры сушили до постоянной массы и определяли их характеристическую вязкость в растворе NaCl концентрацией 5 моль/л. Характеристическую вязкость полимера после термического старения $[\eta]_T$ делили на вязкость исходного образца $[\eta]_{исх}$ и умножали на 100. Наиболее термически устойчивыми оказались гомополимер АПМСNa (кривая 1) и сополимеры с низким содержанием звеньев МАНa (кривые 2 и 3 на рисунке 3). Наименьшей стойкостью к термическому воздействию в растворе обладал ПМАНa (кривая 6).

Таким образом, оценка динамики гелеобразования и свойств полученных гидрогелей показали, что оптимальное содержание звеньев МАНa в сополимере с АПМСNa составляет 0,24 – 0,38 мол. долей, а концентрация СП в гелеобразующих композициях – 2%. Набухание ПЭГГ в растворе, идентичном грунтовой воде, в несколько раз ниже по сравнению с дистиллированной водой за счет подавления полиэлектролитного набухания солями жесткости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Якимцова, Л.Б. Гелеобразование композиций гомо- и сополимеров акрилата натрия и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия [Текст] / Л.Б. Якимцова, О.К. Сакович // Проблемы и перспективы развития химии, нефтехимии и нефтепереработки: мат. Междунар. науч.-практ. конф., посв. 50-летию Нижнекамского химико-технологического института (25 апреля 2014 г.). Нижнекамск, 2014. – Т.1. – С. 320-323.
2. Куренков, В.Ф. Сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия в концентрированных водных растворах / В.Ф. Куренков, А.В. Куренков, Ф.И. Лобанов // Высокомолекулярная химия, серия Б. - 2009. - Т. 51, № 8. - С. 1554-1558.
3. Шахно, О.В. Состав макромолекулярных металлокомплексов в полиэлектролитных гидрогелях на основе функционализированных полиакриламидов, сшитых ацетатом хрома (III) / О.В. Шахно, Е.В. Гринюк, Л.П. Круль // Докл. НАН Беларуси. – 2013. – Т. 57, № 3. – С. 63–69.
4. Rivas, B. Synthesis, characterization and polychelatogenic properties of poly[(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid)-co-(methacrylic acid)] // B. Rivas, E. Martinez, E. Pereira, K. Geckeler // Polymer International. – 2001. – Vol. 50. – P. 456–462.
5. Fisher, L.W. Chain characteristics of poly(2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonate)

polymers. Light-scattering and intrinsic-viscosity studies / L.W. Fisher, A.R. Sochor, J.S. Tan // *Macromolecules*. - 1977. - Vol. 10, № 5. - P. 949 – 954.

6. Якимцова, Л.Б. Сополимеризация метакрилата натрия и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия [Текст] / Л.Б. Якимцова, Е.В. Гринюк, Т.М. Шейпак, Д.В. Киевицкая // Перспективы развития и современные проблемы образования, науки и производства: мат. Всеросс. науч.-практ. конф., посв. 50-летию города Нижнекамск (20 апреля 2016 г.): в 2-х т. Т. 1. – Нижнекамск: Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 2016. – С. 51-54.

7. Sydansk, R.D. A new conformance-improvement-treatment chromium (III) gel technology / R.D. Sydansk, O.C. Marathon // *SPE*. – 1988. – Vol. 3, №3 – P. 17–20.

Алексеев Е.И.,
Зенитова Л.А.,
Янов В.В.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ПУТЕМ НАПОЛНЕНИЯ НАТУРАЛЬНЫМ КАУЧУКОМ

Введение

Темп производства и потребления полиэтилена в России неуклонно растёт. Так, производство полиэтилена (ПЭ) в России по итогам 2015 г. выросло на 8,5% и достигло отметки в 1.6 млн. т. Учитывая доступность и тот факт, что ПЭ является одним из наиболее стойких к разложению материалов, можно сказать о существующей проблеме загрязнения окружающей среды изделиями из ПЭ и их отходов.

В тоже время по итогам 2015 г. в России рынок биополимеров не превысил 10% от общего производства пластмасс, причем этот рынок обуславливается только компостируемыми и биооснованными материалами. В Европе этот показатель намного выше. Несмотря на то, что такие материалы могут применяться в разных сферах, и перерабатываться на том же оборудовании, что и обычные полимеры, их распространение на данный момент сильно отстает от таких крупномасштабных полимеров как ПЭ, ПП, ПВХ и др., главным образом из-за стоимости получения. Одним из наиболее перспективных подходов к получению биоразлагаемых материалов является введение малых добавок веществ, ускоряющих их способность к биодеструкции микроорганизмами почвы после утилизации. Среди полимеров, способных к биологическому распаду, относится натуральный каучук (НК). НК вырабатывается растениями и не накапливается в природе, что свидетельствует об его микробиологическом разрушении под действием бактерий и грибов. В 2006г Roy Ram Vinod с сотрудниками исследовали биодеградацию вулканизированного и несшитого НК под действием *Pseudomonas sp.* Выявлено, что происходит деградация каучука, о чем свидетельствует уменьшение содержания органического углерода и прочности при разрыве после пятимесячной экспозиции для несшитого НК на 60,88 % и резины, вулканизированной перекисью дикумила на 41,66 % соответственно. Деструкция невулканизированного НК происходит в большей степени по сравнению с сшитым аналогом, что подтверждается образованием альдегидных соединений [1]. В этой связи большой практический интерес представляет модификация ПЭВД натуральным каучуком с целью придания свойства биоразлагаемости.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся ПЭВД производства ПАО «Казаньоргсинтез», который широко используют для изготовления изделий различного назначения. В качестве добавки в ПЭВД был введен НК в количестве 7,5; 10; 12,5 и 15 масс. % производства Вьетнам. Смеси ПЭВД с НК получали на лабораторном двухшнековом смесительном экструдере с повышением температуры смешения от 60°C в зоне загрузки до 190°C в экструзионной головке. После кондиционирования образцов в течение 24ч., были проведены исследования по изучению кооперативного влияния УФ-излучения, температуры и влажности на реологические и физико-механические свойства данных композиций, т.к. в естественной среде данные полимерные композиции подвергаются воздействию не только микроорганизмов, обитающих в почве, но и воздействию влаги, температуры и солнечного света, которые могут оказать существенное влияние на способность исследуемых полимерных смесей к биодеструкции. По сути, такие исследования являются ускоренными испытаниями, позволяющими с известной степенью вероятности прогнозировать поведение композиций в условиях депонирования. Использовалась камера искусственного климата с ультрафиолетовым облучением QUV 80-spray (QLab Corporation, США) при следующих параметрах проведения эксперимента: мощность излучения 1,55 Вт/м², лампы УФ-света

UVA-340 с преимущественным излучением в области 340 нм, время экспозиции исследуемых образцов в камере 72ч. с температурой, при которой происходило облучение 60°C, разбрызгивание и конденсация влаги при 50 °С. Измерения показателя текучести расплава (ПТР) полимерных смесей проводили на экструзионном пластометре UGT-7100-MI (Gotech, Тайвань) при следующих условиях: нагрузка 2,16 кгс, температура экструзионной камеры 190°C. Физико-механические испытания образцов проводили на универсальной испытательной машине UGT-AI7000-M (Gotech, Тайвань) на лопатках типа 1, отлитых на лабораторной литьевой машине, при скорости движения подвижного зажима 25 мм/мин.

Обсуждение результатов

Влияние добавок натурального каучука на свойства ПЭВД приведены в табл 1.

Таблица 1

Значения разрушающего напряжения, показатели текучести расплава и ударной вязкости по Шарпи полимерной смеси ПЭВД-НК до и после климатических испытаний

НК, %	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа		Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²		Показатель текучести расплава, г/10 мин.	
	Климатические испытания					
	до	после	до	после	до	после
0,0	11,8	9,7	46,9	43,5	1,66	0,12
7,5	11,4	10,3	65,1	62,8	1,25	0,74
10,0	10,5	10,1	63,2	56,4	0,96	0,92
12,5	10,2	9,7	61,7	56,3	0,865	1,1
15,0	9,2	8,9	60,9	54,5	0,79	1,41

Изменения ПТР смесей под действием климатических испытаний ассимбатно ходу кривой зависимости ПТР - количество введенного НК без обработки. Во всем исследованном интервале концентраций ПТР композиций растет, а вязкость, соответственно, падает, что, связано с присутствием в композиции быстродеструктурируемого НК. При анализе показателей прочности полимерных смесей видно, что в общем случае введение НК во всем исследуемом интервале приводит к понижению прочностных показателей по сравнению с чистым ПЭВД. Аморфный НК нарушает кристалличность и ориентационные взаимодействия ПЭ, тем самым снижая его прочность. Аналогично ведет себя показатель ударной вязкости. С введением НК он становится ниже, чем у чистого ПЭВД.

Заключение

Таким образом, используя натуральный каучук как модифицирующую добавку к ПЭВД, можно при незначительном снижении физико-механических характеристик повысить способность смесей к биодеструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cherian, E. and K. Jayachandran, 2009. Microbial Degradation of Natural Rubber Latex by a Novel Species of Bacillus sp. SBS25 Isolated from Soil. International Journal of Environmental Research, 4(3): 599-604.

Арзамасцев В.С.,
Козлова В.В.,
Левкина Н.Л.

Энгельсский технологический институт (филиал)

Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАМИДА 6 НА СТАДИИ СИНТЕЗА ДИСПЕРСНЫМ БАЗАЛЬТОМ

Развитие современной техники требует создания полимерных материалов с повышенными свойствами. Одним из основных способов создания полимерных материалов, с повышенными функциональными свойствами является модификация существующих полимеров и наполнителей.

Перспективным методом введения наполнителя в полиамидную матрицу является полимеризационное наполнение, которое по сравнению с традиционными способами совмещения полимера и наполнителя имеет ряд преимуществ. При полимеризационном наполнении обеспечивается более равномерное распределение наполнителя в матрице, что положительно влияет на физико-механические характеристики готового ПКМ. При этом снижается количество стадий технологического процесса производства наполненных композиций, что приводит к положительному экономическому эффекту.

Для направленного регулирования свойств полиамида 6 в работе предложено введение дисперсного базальта в качестве модифицирующей добавки на стадии синтеза полимера.

В качестве объектов исследования служили:

- полиамид-6, синтезированный в лабораторных условиях методом катионной полимеризации с использованием капролактама (ГОСТ 7850-86) и фосфорной кислоты (ГОСТ 6552-80);

- дисперсный базальт.

Идентификацию полученного полимера проводили методом ИКС. Интерпретацию полученных спектров (рис. 1) проводили с использованием литературных данных.

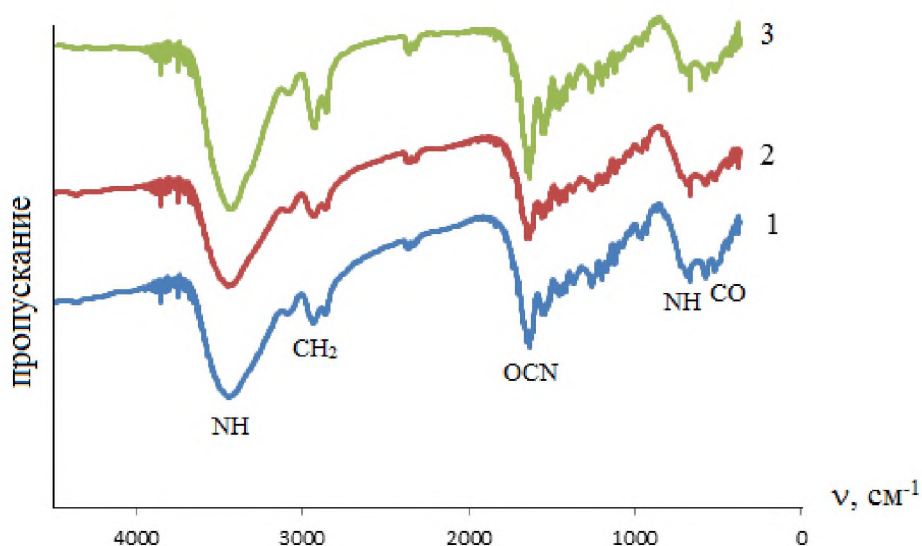


Рис.5. ИКС: 1- ПА-6 синтезированный, 2- ПА-6 промышленный; 3 – ПА-6 +1% ДБ

Из приведенных данных следует, что спектр синтезируемого ПА-6 полностью идентичен спектру промышленного ПА-6 и содержит отчетливые характеристические полосы амидных групп.

При введении дисперсного базальта происходит увеличение интенсивности полос характерных для NH-, CH₂- колебаний, что свидетельствует о возникновении взаимодействия между ПА-6 и дисперсным базальтом, можно предположить, что между компонентами возникают водородные связи.

Комплексная оценка эксплуатационных свойств ПА-6, модифицированного на стадии синтеза дисперсным базальтом, показала, что проявляется тенденция к повышению ударной вязкости и твердости по Бринеллю композита (табл. 1).

Таблица 1

Влияние содержания дисперсного базальта на физико-механические характеристики композитов на основе полимеризационнонаполненного ПА-6

Содержание наполнителя, %	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Плотность, г/см ³	Водопоглощение, %
-	41,28	47,69	94,6	12,6	1,020	3,6
0,5	39,3	42,4	83,8	7,5	1,097	4,0
1	37,7	44,1	109,7	8,2	1,126	4,1
5	36,8	43,0	97,9	8,1	1,157	4,1
10	22,2	31,3	160,4	6,4	1,173	4,7

Наибольшее положительное влияние модификатора достигается при введении 1% дисперсного базальта в среду синтеза. При этом ударной вязкости повышается на 25%, твердость по Бринеллю возрастает на 14%.

Полиамиды являются гидрофильными материалами, поэтому изучали водопоглощение образцов в течении 1 суток. Водопоглощение образцов на основе синтезированного ПА-6 не превышает 5%, что соответствует справочным данным (водопоглощение промышленного ПА-6 примерно 10%).

Таким образом, модификация полиамида 6 на стадии синтеза дисперсным базальтом является перспективным направлением создания полимерматричных композиционных материалов с регулируемым комплексом функциональных свойств.

*Бармаков Р.Д.,
Охотина Н.А.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ОБЗОР МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ И СПОСОБЫ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЗДЕЛИЙ

3D печать начинает свою историю с 1948 года. Чарльз Халл разработал технологию послойного выращивания физических трёхмерных объектов из фотополимеризующейся композиции (ФПК). Данная технология была названа «стереолитографией» (STL). В 1986 году был получен патент на изобретение, тогда же была основана компания «3D System». После чего началась разработка первого промышленного устройства для трёхмерной печати. Спустя год был представлен разработанный прототип. Так как термин «3D принтер» ещё не был введён в оборот, аппарат Чарльза Хала получил название «установка для стереолитографии».

Устройство печатало смоделированный на компьютере трёхмерный объект из жидкой фотополимеризующейся композиции. Слой за слоем наносился на подвижную платформу, погружаемую в ванну с ФПК. Толщина каждого слоя составляла примерно 0,1-0,2 мм. [1]

3D-печать – это процесс создания разнообразных объектов по чертежам, сделанным с использованием компьютерного моделирования. Он заключается в последовательном наложении слоев материала в разной форме. Это отличает данный метод от традиционных техник механической обработки, большинство из которых основано на удалении материала путём его обрезания или сверления (субтрактивные процессы).

Объекты, полученные таким методом, могут использоваться на любой стадии жизненного цикла продукции. Возможно использование для быстрого прототипирования и создания образцов, так и для полноценного производства.

Сегодня эта технология широко используется в ювелирном и обувном производстве, промышленном дизайне, архитектуре, инженерии и конструировании, автомобильной, космической, стоматологической и медицинской промышленности, образовании, геоинформационных системах, гражданском строительстве и многих других профессиональных сферах, и новые области применения добавляются в этот список каждый год. [2]

Существующие технологии:

- стереолитография (Stereo Lithography Apparatus или сокращённо SLA);
- лазерное спекание порошковых материалов (Selective Laser Sintering, SLS);
- послойная печать расплавленной полимерной нитью (Fused Deposition Modeling, FDM);
- технология моделирования Ink Jet Modelling (имеет следующие запатентованные подвиды - 3D Systems (Multi-Jet Modeling, MJM), PolyJet (Objet Geometries, PolyJet) и Solidscape (Drop-On-Demand-Jet, DODJet));
- технология склеивания порошков (Binding powder by adhesives);
- ламинирование листовых материалов (Laminated Object Manufacturing, LOM).

В настоящее время самими распространенными материалами являются: акрилонитрилбутадиенстирол (ABS), полилактид (PLA), ударопрочный полистирол HIPS, нейлон (PA). Также используются такие пластики как: поливиниловый спирт (PVA), поликарбонат (PC), полиэтилен высокой плотности (HDPE), полипропилен (PP), поликапролактон (PCL), полифенилсульфон (PPSU), полиметилметакрилат (Acrylic), полиэтилентерефталат (PET), древесные имитаторы (LAYWOO-D3, BambooFill), имитаторы песчаника (Laybrick), имитаторы металлов (BronzeFill)

Рост объёмов 3D печати заставляет задумываться и об экологической стороне вопроса. К положительным сторонам использования полимеров в 3D-печати можно отнести следующие факты:

1. возможность использования материалов вторичной переработки.
2. напечатанные изделия могут быть переработаны, и материал может быть использован повторно;
3. некоторые виды используемых при печати пластиков могут разлагаться естественным путём.

Ниже будут описаны одни из самых популярных для 3D печати пластиков, а также приведены методы утилизации изделий.

АБС

АБС-пластик (акрилонитрилбутадиеновый пластик) – термопластичный аморфный тройной сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола, название которого образовано из начальных букв наименований мономеров. Продукт привитой сополимеризации стирола с акрилонитрилом и бутадиеновым каучуком, получаемый эмульсионной сополимеризацией стирола с акрилонитрилом в присутствии латекса каучука. Сочетание акрилонитрильных и бутадиеновых звеньев с фрагментами стирола обеспечивает АБС-пластику эластичность и необходимую ударопрочность, что делает его одним из самых востребованных пластиков для производства сложных формованных изделий с высокой степенью вытяжки. АБС-пластик – ударопрочный материал, относящийся к инженерным пластикам. Обладает более высокой стойкостью к ударным нагрузкам по сравнению с полистиролом общего назначения, ударопрочным полистиролом и другими сополимерами стирола. Превосходит их по механической прочности и жесткости. Износостоек. Выдерживает кратковременный нагрев до 90-100°C. Максимальная температура длительной эксплуатации: 75 – 80 °С. АБС-пластик пригоден для нанесения гальванического покрытия, для вакуумной металлизации, а также для пайки контактов. Хорошо сваривается. Рекомендуются для точного литья. Имеет

высокую размерную стабильность. Дает блестящую поверхность. Имеются специальные марки с повышенным и пониженным блеском. Стоек к щелочам, смазочным маслам, растворам неорганических солей и кислот, углеводородам, жирам, бензину. Растворяется в ацетоне, эфире, бензоле, этилхлориде, этиленхлориде, анилине, анизоле. Не стоек к ультрафиолетовому излучению. Характеризуется ограниченной устойчивостью против атмосферных воздействий и пониженными электроизоляционными свойствами по сравнению с полистиролом общего назначения и ударопрочным полистиролом. [3]

К основным минусам ABS-пластика относится высокая степень усадки при охлаждении – потеря объема может составлять до 0,8%. Вследствие этого возникают определенные трудности при печати, приводящие к различным дефектам.

PLA

Полилактид – полиэфир молочной (2-гидроксипропионовой) кислоты. Данный полимер относится к классу биоразлагаемых (наряду с поливинилацетатом, поликапролактоном, другими алифатическими и ароматическими полиэфирами), производство которых непрерывно растет в последние годы, с целью заместить по мере возможности устойчивые к воздействию окружающей среды полимерные материалы.

Полилактид может быть получен из полностью возобновляемых природных материалов. Благодаря наличию в своем составе сложноэфирной группы, полилактид способен постепенно гидролизироваться в относительно мягких условиях. При гидролизе полилактида образуется молочная кислота, поэтому считается, что использование материалов на основе полилактида не наносит ущерб биосфере; полимер быстро разлагается в природной среде под действием бактерий (в течение двух месяцев), образуя в конечном итоге H₂O и CO₂. Полилактид является заменой полимеров, полученных из нефтепродуктов, таких как полиэтилентерефталат, кроме этого, он дешев, нетоксичен и биосовместим с тканями человека. Он применяется в быту (пищевая упаковка, одноразовая посуда, пакеты, различная тара), а также в биомедицине. [4]

Возможность его применения в 3D-печати обусловлена низкой температурой плавления – 170-180°C. К положительным качествам относится низкая усадка.

Поливиниловый спирт

Поливиниловый спирт – твердый бесцветный полимер. Гигроскопичен, устойчив в большинстве органических растворителей, нефтепродуктов, разбавленных кислот и щелочей, окислителей, света, микроорганизмов. Основной растворитель – вода.

Поливиниловый спирт (ПВС) относится к семейству синтетических полимеров, который практически полностью растворяется в воде. Благодаря этому немаловажному свойству он нашел широкое применение во многих областях промышленности и народного хозяйства. Его используют при изготовлении различных красок, клеев, в качестве стабилизатора – для некоторых пищевых продуктов. Не последнюю роль ПВС играет в медицине: из него производят хирургические нити, оболочки таблеток, а также возможно его использование в качестве полимерной матрицы для получения лекарственных препаратов пролонгированного действия, для получения которого необходимо использовать модифицированный ПВС. [5]

Данный пластик при низком уровне влажности обладает высокой прочностью на разрыв. Прочность падает при возрастании уровня влажности, но увеличивается эластичность. Температура переработки составляет 160-175°C, что дает возможность использовать PVA в принтерах, которые предназначены для печати ABS и PLA-пластиками.

Полилактоны

Полилактоны, являющиеся продуктами полимеризации лактонов, нетоксичны и хорошо совместимы с тканями организмов. Наиболее широко из них применяется поликапролактон (PCL), представляющий собой полукристаллический полимер с температурой стеклования около -60 °C и сравнительно низкой температурой плавления (от 59 до 64 °C). Поликапролактон хорошо смешивается со многими другими полимерами, а время его полной

деструкции составляет порядка 2-3 лет: например, для полной деструкции поликапролактону с исходной средней молекулярной массой 50 кДа требуется три года. [6]

Поликапролактон малоприспособлен для создания функциональных механических моделей ввиду вязкости (температура стеклования составляет -60°C) и низкой теплостойкости (температура плавления составляет 60°C). С другой стороны, этот материал прекрасно подходит для производства макетов и пищевых контейнеров. [7]

Как отмечалось ранее, остро стоит вопрос переработки как полимерных изделий в целом, так и 3D моделей в частности. Из описания пластиков видно, что среди полимеров есть такие, которые под действием внешних биологических факторов могут разрушаться в приемлемые сроки (до трёх лет), некоторые же и вовсе растворяются водой. Кроме того, для печати моделей для некоторых сфер потребления возможно использование как вторичного гранулята, так и продукты переработки старых 3D моделей. Механизм переработки изделий 3D печати весьма прост:

1. изделие проходит стадию очистки и просушки;
2. далее его измельчают при помощи дробилки;
3. полученный дроблент экструдирован в мононить для дальнейшего использования.

Большинство пластиков могут быть переработаны неоднократно.

В настоящий момент индустрия 3D печати набирает всё большие обороты. Потребность различных сфер жизнедеятельности в изготовлении многомерных моделей и прототипов растёт день ото дня. Медицинские протезы, модели планировки застройки и даже полноценные жилые дома, прототипы деталей и робототехника, машиностроение и дизайн – 3D печать востребована уже повсеместно. Разумеется, растут объёмы производства изделий. Как и любые продукты из пластика, чаще всего имеющие ограниченный срок годности или актуальности, их нужно учиться перерабатывать. К счастью, технологически прорывы и инновации происходят не только в методах производства, но и в методах вторичной переработки твёрдых бытовых отходов. Пластики – наше настоящее и, несомненно, будущее. Но чтобы оно было светлым, внедрять повсеместный рециклинг полимерных изделий на всех уровнях жизни человека нужно уже сегодня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лысыч М. Н., Шабанов М. Л., Скрыпников А. Е. Перспективы использования технологий 3D печати // Молодой ученый. 2014. №11. С. 69-73.
2. E.Canessa, C.Fonda, M.Zennaro. Low-cost 3D Printing for Science, Education and Sustainable Development. Italy: ICTP 2013. P. 10
3. Полимерные материалы [Электронный ресурс] URL: <http://www.polymerbranch.com/catalogp/view/8.html> (дата обращения: 20.03.2017)
4. Шляхтин А.В. Влияние среды на реакционную способность мономеров в синтезе полилактидов и сополимеров акрилонитрила // диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. с.23
5. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 2. М.Л.: Изд. АН СССР, 1960. С.15
6. С.А. Кедик, Е.С. Жаворонок, И.П. Седишев, А.В. Панов, В.В. Суслов, Е.А. Петрова, М.Д. Сапельников, Д.О. Шаталов, Д.В. Ерёмин. Полимеры для систем доставки лекарственных веществ пролонгированного действия (обзор) // Перспективные синтетические и природные полимеры. №4. август 2013
7. Информационный портал о 3D-печати [Электронный ресурс] URL: <http://www.3dtoday.ru> (дата обращения 20.03.2017)

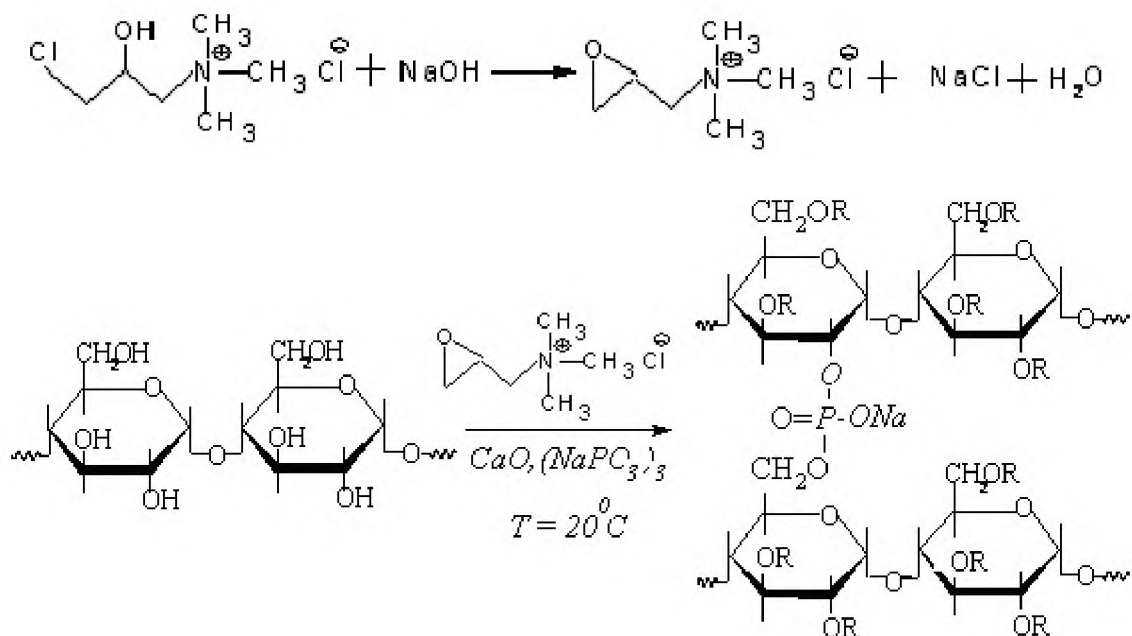
Бутрим С.М.,
Бильдюкевич Т.Д.,
Бутрим Н.С.,
Юркишович Т.Л.

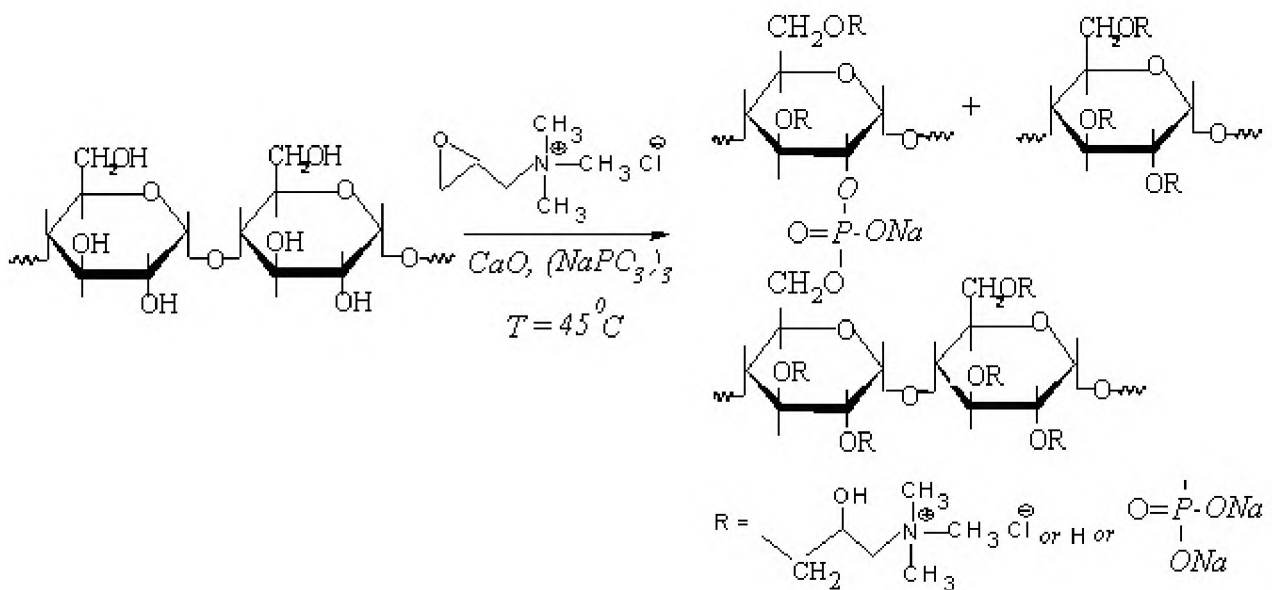
Учреждение Белорусского государственного университета
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

ПОЛУЧЕНИЕ СШИТЫХ КАТИОННЫХ КРАХМАЛОВ РАЗЛИЧНОГО БОТАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Одним из направлений повышения эффективности строительства скважин является совершенствование составов буровых растворов за счет применения новых полисахаридных реагентов. Так биополимеры обладают комплексом уникальных свойств, основным из которых является возможность эффективного управления реологическими характеристиками буровых растворов за счет их псевдопластичности и тиксотропности, которые обеспечивают очистку скважин от выбуренной породы при низких гидродинамических сопротивлениях. Вследствие этого немаловажным представляется также развитие методов получения поперечносшитых катионных крахмалов, в частности их синтеза методом полусухой катионизации, т.е. с использованием минимального количества воды, и как следствие, менее энергозатратным способом. Исследования ученых направлены в настоящее время на получение биodeградируемых флокулянтов на основе привитых производных полиакриламида и полисахаридов [1, 2], а также модифицированных полисахаридов, содержащих различные функциональные группы [3 - 5].

В основу метода синтеза поперечносшитых катионных крахмалов положен наш способ [6] с внесением в него изменений по мольному соотношению исходных компонентов и одновременному введению сшивающего агента, что позволяет получить диспергируемые в холодной воде сшитые катионные крахмалы с высокой степенью замещения и высокой вязкостью их водных дисперсий согласно общей схеме:





Разработан метод одностадийной катионизации и поперечной сшивки картофельного и кукурузного крахмалов с использованием в качестве сшивающего агента триметафосфата натрия.

Показано, что при одностадийном процессе эффективность реакции фосфорилирования крахмала уменьшается при увеличении концентрации триметафосфата натрия в системе, при этом эффективность реакции катионизации не изменяется.

Как видно из гистограммы, приведенной на рис. 1, эффективность катионизации крахмала в значительной степени зависит от его природы, что связано с различной надмолекулярной структурой и морфологией гранул исходных крахмалов.

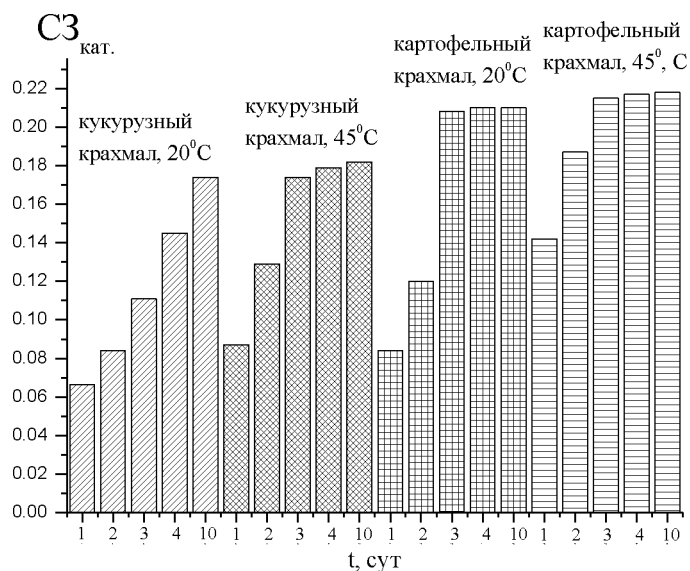


Рис. 1. Гистограмма катионизации полусухим способом различных видов крахмала от времени реакции ($T = 20$ и $45^{\circ}C$, $0,25\%$ $(\text{NaPO}_3)_3$, мольное соотношение компонентов в системе крахмал : ХГПТМАХ : $[\text{CaO} + \text{NaOH}] : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,24 : 0,48 : 2,8$) Наибольшие скорость и степень катионизации характерны для картофельного крахмала, а наименьшие – для кукурузного. Так, например, для картофельного крахмала эффективность катионизации достигает $89,3\%$, а для кукурузного крахмала – $71,2\%$. Данный способ катионизации крахмала позволяет сохранять его гранулярную структуру и при достижении определенной степени замещения ($C_{3 \text{кат.}} > 0,1$) получать катионные крахмалы, которые

образуют прозрачные коллоидные дисперсии в холодной воде, в отличие от традиционно используемых в качестве проклеивающих средств в бумажной промышленности катионных крахмалов с низкой степенью замещения ($S_{\text{кат.}} = 0,02 - 0,07$), растворимых только в горячей воде. Как видно из рис. 1, при проведении реакции при комнатной температуре для картофельного крахмала максимальное содержание катионных групп достигается уже на 3 сутки.

Дифрактограммы, представленные на рис. 2, свидетельствуют о несущественном уменьшении степени кристалличности для обоих видов крахмалов после их катионизации при различных условиях. Видно, что основные рефлексы, характерные для картофельного ($2\theta = 14.1, 17.0, 19.5$ и 22.1°), кукурузного ($2\theta = 15.1, 17.2, 17.9$ и 22.9°) крахмалов отчетливо

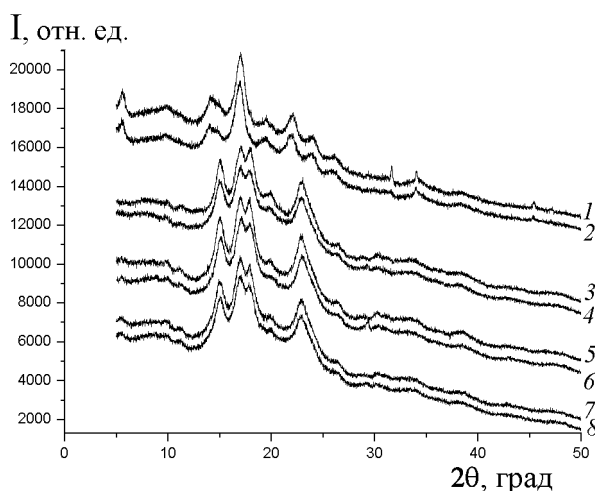


Рис. 2. Дифрактограммы нативных картофельного (1), кукурузного (3) крахмалов и сшитых катионных картофельного (2), кукурузного (4 - 8) крахмалов, полученных в следующих условиях: мольное соотношение компонентов в системе крахмал : ХГПТМАХ : [CaO + NaOH] : H₂O = 1 : 0,24 : 0,48 : 2,8); 2, 4 - T = 20 °C, 0,25 % (NaPO₃)₃, t = 4 сут; 5 - T = 20 °C, 0,25 % (NaPO₃)₃, t = 1 сут; 6 - T = 45 °C, 0,25 % (NaPO₃)₃, t = 4 сут; 7 - T = 20 °C, 5 % (NaPO₃)₃, t = 4 сут; 8 - T = 45 °C, 5 % (NaPO₃)₃, t = 4 сут

выражены во всех образцах их сшитых катионных производных даже после 4 суток реакции в данных условиях. Из дифрактограмм видно, что несколько уменьшается пиковая интенсивность дифракционных максимумов, при этом их положение и ширина не меняются, что может говорить об общем незначительном уменьшении доли кристаллических областей в сшитом катионном крахмале при сохранении параметров кристаллической ячейки и размеров самих кристаллитов.

Установлено, что у полученных сшитых катионных крахмалов степень кристалличности образцов независимо от температуры (20 – 45 °C), времени реакции (24 – 96 ч) и дозы сшивающего агента (0,05 – 5,0 %) снижается очень незначительно. Следует отметить, что все сшитые катионные крахмалы, имеющие $S_{\text{кат.}} > 0,1$, легко диспергируются в холодной воде с образованием однородных вязких клейстеров, несмотря на незначительную аморфизацию крахмалов после их катионизации и сшивки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pal, S. High performance polymeric flocculants based on modified polysaccharides Microwave assisted synthesis [Text] / S.Pal, G.Sen, S.Ghosh, R.P. Singh // Carbohydr. Polym. – 2012. – V.87. – P. 336–342.
2. Sen, G. A novel polymeric flocculant based on polyacrylamide grafted carboxymethylstarch [Text] / G. Sen, R.Kumar, S.Ghosh, S.Pal // Carbohydr. Polym. – 2009. – V. 77. – P. 822–831.

3. Ghimici, L. Novel biodegradable flocculating agents based on cationic amphiphilic polysaccharides [Text] / L. Ghimici, M.Nichifor // Bioresour. Technol. – 2010. – V. 101. – P. 8549–8554.

4. Wie, Y. Synthesis and flocculating properties of cationic starch derivatives [Text] / Y. Wie, F.Cheng, H.Zhen // Carbohydr. Polym. – 2008. – V. 74. – P. 673–679.

5. Zhang, B. Effect of structure and charge of polysaccharide flocculants on their flocculation performance for bentonite suspensions [Text] / B. Zhang, H.Su, X.Gu, X.Huang, H.Wang // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2013. – V. 436. – P. 443–449.

6 Бутрим, С.М. Получение катионных крахмалов полусухим методом и их применение [Текст] / С.М.Бутрим, Т.Д.Бильдюкевич, Н.С.Бутрим, Т.Л.Юркштович // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2013. – Т. 56. – № 3. – С. 83–88.

*Бутрим С.М.,
Бильдюкевич Т.Д.,
Бутрим Н.С.,
Юркштович Т.Л.*

*Учреждение Белорусского государственного университета
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»*

ФЛОКУЛЯНТЫ НА ОСНОВЕ СШИТЫХ КАТИОННЫХ КРАХМАЛОВ

Катионные полисахариды – важные коммерческие продукты, которые находят широкое применение в различных областях промышленности: производство бумаги и картона, нефтедобыча и флотация руды, обезвоживание шлам и осадков, водоподготовка [1]. Большинство широко используемых флокулянтов – это производные полиакриламида, что связано с их хорошей растворимостью в воде, высокой молекулярной массой и способностью образовывать нейтральные, а также катионные и анионные структуры в результате полимераналогичных превращений или сополимеризации соответствующих мономеров [2, 3]. Однако синтетические флокулянты не биодegradуемы и могут обладать высокой токсичностью, что в значительной степени стимулирует поиск новых флокулянтов на основе возобновляемого сырья. Исследования ученых направлены в настоящее время на получение биодegradуемых флокулянтов на основе привитых производных полиакриламида и полисахаридов [4, 5], а также модифицированных полисахаридов, содержащих различные функциональные группы [6 - 8]. В основу метода синтеза сшитых катионных крахмалов положен разработанный нами способ [9] с внесением в него изменений по мольному соотношению исходных компонентов и одновременному введению сшивающего агента - $(\text{NaPO}_3)_3$.

Синтезированы образцы поперечносшитого катионного картофельного и кукурузного крахмалов с регулируемыми вязкостными свойствами, водные дисперсии которых при различных температурах и степенях сшивки проявляют псевдопластичные свойства. На модельных системах 0,1% каолиновых дисперсий была показана возможность использования синтезированных поперечносшитых катионных крахмалов в качестве флокулянтов.

Результаты исследований кинетики и эффективности флокуляции модельных каолиновых суспензий синтезированными сшитыми катионными крахмалами разного ботанического происхождения представлены на рис. 1 - 3. Видно, что каолиновые суспензии в отсутствие флокулянта достаточно стабильны в течение длительного промежутка времени (рис. 1). Введение же в систему сшитого катионного крахмала приводит к быстрой дестабилизации каолиновых дисперсий, при этом для всех катионных крахмалов с увеличением дозы в интервале 0,5 - 7,5 мг/г_{каолин} скорость флокуляции частиц дисперсий каолина возрастает. Следует отметить (рис. 1), что наиболее эффективно и с наибольшей скоростью происходит флокуляция дисперсий каолина в присутствии сшитого катионного картофельного крахмала ($S_{\text{кат.}} = 0,183$). Исследованные модифицированные крахмалы

имеют близкие степени замещения по катионным группам, при этом достаточно большая протяженность области флокуляции наблюдается только у сшитого катионного картофельного крахмала 0,5 - 7,5 мг/Г_{каолин}, а сшитый катионный кукурузный крахмал проявляет хорошие флокулирующие свойства в значительно более узком интервале доз: 1,0 - 2,5 мг/Г_{каолин}.

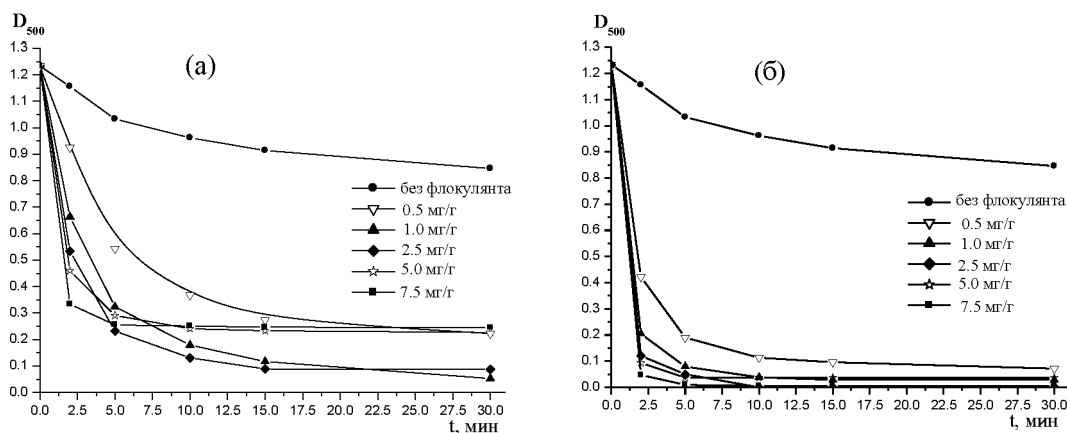


Рис. 1. Кинетические кривые флокуляции 0,1% каолиновых суспензий при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии различных доз: (а) сшитого катионного кукурузного крахмала ($CЗ_{кат.} = 0,174$), (б) сшитого катионного картофельного крахмала ($CЗ_{кат.} = 0,183$).

Объяснить такой характер поведения флокулянтов на основе исследуемых катионных крахмалов, учитывая, что определяющими факторами в их эффективности по дестабилизации каолиновых дисперсий являются плотность катионного заряда, а также молекулярная масса и степень разветвления полисахаридных цепей, достаточно сложно. Так, при одинаковом содержании катионных групп в макромолекулах более эффективно проявляет флокулирующие свойства при низкой дозе 0,5 - 1,0 мг/Г_{каолин} сшитый катионный картофельный крахмал ($\eta = 53\text{ мПа}\cdot\text{с}$), по сравнению с кукурузным ($\eta = 12\text{ мПа}\cdot\text{с}$), имеющим при этом более низкое значение динамической вязкости (как следствие и молекулярной массы). Таким образом, эффективность флокуляции минеральных систем может определяться не только молекулярной массой полимера, но и размерами макромолекул в растворе, которые в сильной степени зависят от заряда макроионов и жесткости полимерной цепи.

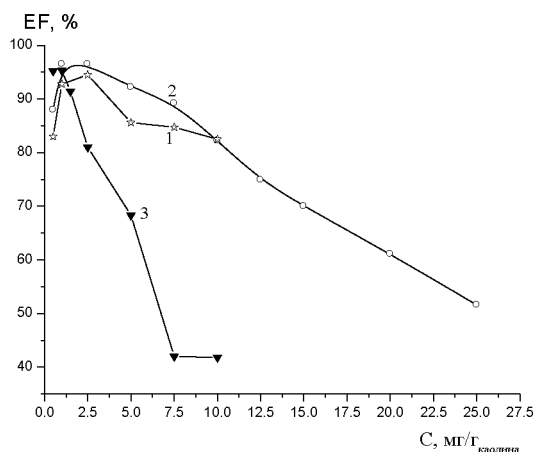


Рис. 2. Зависимость эффективности флокуляции 0,1 % каолиновых суспензий ($t_{сед.} = 15\text{ мин}$, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) от дозы различных катионных флокулянтов: (1) сшитого катионного кукурузного крахмала ($CЗ_{кат.} = 0,174$), (2) сшитого катионного картофельного крахмала ($CЗ_{кат.} = 0,183$), (3) Zetag® 8165

На рис. 2 приведены зависимости эффективности флокуляции дисперсий каолина под действием различных сшитых катионных крахмалов по сравнению с синтетическим катионным флокулянт Zetag[®]8165, структурная формула которого представлена на рис. 3. Видно, что, проявляя высокую эффективность по дестабилизации дисперсии каолина при низкой дозе 0,5 мг/Г_{каолин}, синтетический флокулянт Zetag[®] 8165 в отличие от исследуемых сшитых катионных крахмалов имеет очень узкую область флокуляции 0,5 – 1,0 мг/Г_{каолин}, что в значительной степени затрудняет управление этим процессом и повышает опасность ухудшения агрегации частиц при незначительном отклонении от оптимальной дозы реагента.

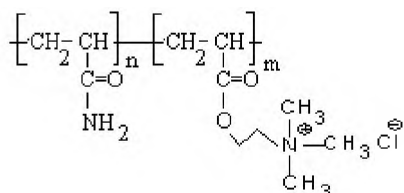


Рис. 3. Структурная формула синтетического катионного флокулянта – сополимера акриламида и N,N,N-триметил-2-[(1-оксо-2-пропенил)окси]этан аммоний хлорида (Zetag[®] 8165)

Такая активность синтетического флокулянта связана с тем, что он имеет очень высокие плотность заряда, молекулярную массу ($\eta = 485$ мПа·с) и жесткость полимерного каркаса, что позволяет ему быстро адсорбироваться по мостичному механизму на отрицательно заряженных частицах каолина, вызывая образование больших и плотных флокул при достаточно низкой дозе реагента.

На рис. 4 приведены кинетические кривые флокуляции 0,1, 0,5 и 1,0 %-ных дисперсий каолина сшитым катионным картофельным крахмалом в дозе 2,5 мг/Г_{каолин}.

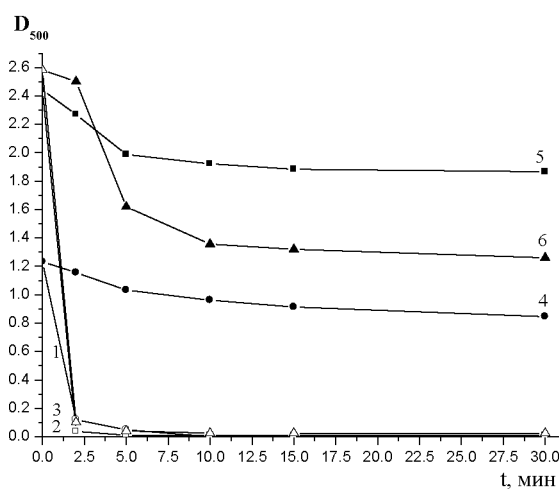


Рис. 4. Кинетические кривые флокуляции 0,1 (1, 4), 0,5 (2, 5) и 1,0 % (3, 6) каолиновых суспензий при T = 20 °С в присутствии сшитого катионного картофельного крахмала (СЗ_{кат.} = 0,183) в дозе 2,5 мг/Г_{каолин} (1 - 3) и без добавления флокулянта (4 - 6)

Видно, что использование синтезированного сшитого катионного крахмала достаточно эффективно в качестве флокулянта для всех изученных концентраций каолиновых дисперсий, при этом максимальное осветление систем достигается уже в течение 2-5 минут.

Установлено, что в интервале температур 20 – 80 °С водные дисперсии сшитых катионных крахмалов проявляют псевдопластичные свойства, при этом их динамическая вязкость может изменяться в очень широких пределах: увеличиваться (до 310 Па·с) с возрастанием доли триметафосфата натрия в системе до 5,0 % и уменьшаться (до 0,1 - 10,0

Па·с) при снижении концентрации $(\text{NaPO}_3)_3$, а также с увеличением температуры и времени проведения реакции катионизации.

Исследование флокулянтных свойств синтезированных сшитых катионных крахмалов различного ботанического происхождения с использованием в качестве модельных систем каолиновых суспензий показало их высокую эффективность и после проведения промышленных испытаний на объектах по очистке сточных вод и других предприятиях, широко использующих синтетические флокулянты (обогащение руды, целлюлозно-бумажная, нефте-газодобывающая промышленности) они могут стать перспективной заменой катионным флокулянтам на основе трудно биodeградируемых полиакриламидов, что снизит нагрузку на окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Prado H.J., Matulewicz M.C. // *European Polymer Journal*. 2014. V. 52. P. 53–75.
2. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. // *Полиакриламид / Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия, 1992. –192 с.*
3. Мягченков В.А., Баран А.А., Бектуров Е.А., Булидорова Г.В. *Полиакриамидные флокулянты. Казань: Изд-во Каз. гос. технол. ун-та, 1998. – 39с.*
4. Pal S., Sen G., Ghosh S., Singh R.P. // *Carbohydr. Polym.* 2012. V. 87. P. 336–342.
5. Sen G., Kumar R., Ghosh S., Pal S. // *Carbohydr. Polym.* 2009. V. 77. P. 822–831.
6. Ghimici L., Nichifor M. // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. P. 8549–8554.
7. Wie Y., Cheng F., Zhen H. // *Carbohydr. Polym.* 2008. V. 74. P. 673–679.
8. Zhang B., Su H., Gu X., Huang X., Wang H. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2013. V. 436. P. 443–449.
9. Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Юркштович Т.Л. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 3. С. 83–88.*

Вагизова З.Р.,

Мохнаткина Е.Г.

Нижекамский химико-технологический институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА НА НЕОДИМОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

С целью изучения физико-механических свойств вулканизатов на основе *цис*-1,4-полибутадиенов, синтезированных с использованием модифицированной каталитической системы, подготовлена серия лабораторных образцов.

Испытания лабораторных образцов *цис*-1,4-полибутадиена, синтезированного в присутствии модифицированной каталитической системы, проводили в сравнении с промышленными образцами: «неодимовый» полибутадиен производства ПАО Нижнекамскнефтехим» и «титановый» полибутадиен производства ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука», в стандартных резинах.

Полученные результаты показывают, что вулканизаты на основе опытных образцов *цис*-1,4-полибутадиенов с улучшенными характеристиками, синтезированных с использованием каталитических систем на основе модифицированных соединений неодима, по комплексу физико-механических свойств соответствуют характеристикам лучших промышленных аналогов, а по показателям сопротивление раздиру, эластичность по отскоку и усталостная выносливость превосходят их.

*Городничева Е.А.,
Мохнаткина Е.Г.*

*Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»*

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСПЫТАНИЯ НА РЕОМЕТРЕ НА ВУЛКАМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕЗИН

Вулканизация - технологический процесс, в котором пластичный каучук превращается в резину. В результате вулканизации фиксируется форма изделия, и оно приобретает необходимые прочность, эластичность, твердость, сопротивление раздиру, усталостную выносливость и другие полезные эксплуатационные свойства.

С химической точки зрения вулканизация - соединение ("сшивание") гибких макромолекул каучука в трехмерную пространственную сетку (так называемую вулканизационную сетку) редкими поперечными химическими связями. Поперечные химические связи - мостики образуются под действием различных агентов вулканизации и представляют собой фрагменты молекул самого агента. От химического состава этих мостиков зависят многие эксплуатационные характеристики резин, например сопротивление термоокислительному старению, скорость накопления остаточных деформаций в условиях сжатия при повышенных температурах, стойкость к действию агрессивных сред.

Существует несколько методов оценки качества вулканизационной сетки и физико-механических свойств резин. Одним из самых информативных методов является испытания на вибрационных реометрах.

В работе приведены результаты испытаний на реометре резиновых смесей различного состава при различных температурах испытаний. Рассматривается расширенный набор реометрических характеристик резиновых смесей, подробно рассматривается изменение скорости вулканизации резин в зависимости от температуры вулканизации.

*Данильченко А.В.,
Кияненко Е.А.,
Зенитова Л.А.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ЭЛАСТИЧНЫЕ ПЕНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА

Виброизоляционные материалы это эластичные полиуретановые пены, которые представляют собой химически и физически сложные синтетические материалы, которые образуются в результате реакций жидких полиизоцианатов и жидких полиолов в присутствии ряда других ингредиентов, необходимых для образования целевого продукта. Хотя конечный полимер и называется полиуретаном, он может также содержать значительное количество полимочевинных и других опознаваемых химических связей [1].

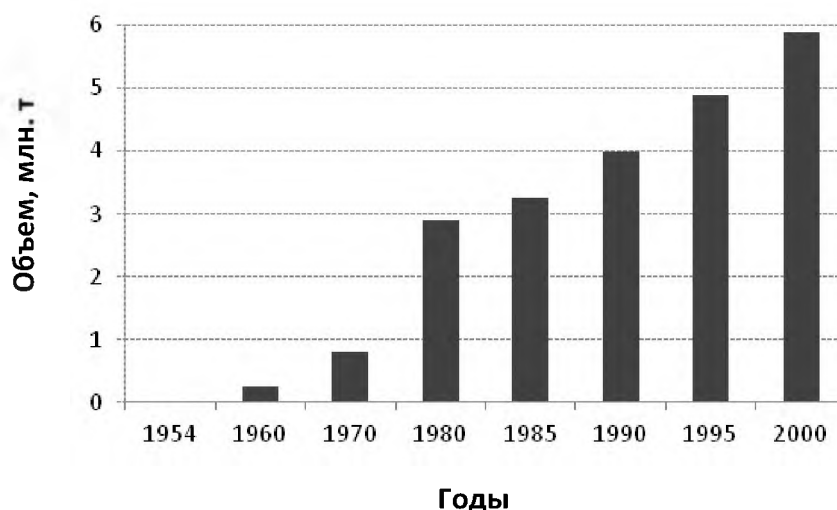
Основным спросом эластичные полиуретановые вспененные материалы пользуются в качестве амортизационных материалов при производстве мебели, транспортных средств и упаковки. Несущая способность и другие физические свойства эластичных пен варьируют в столь широком диапазоне, что они обеспечивают такую степень комфорта и защиты, как никакой другой амортизационный материал. Надлежащий выбор изоцианата, полиола, добавок и технологии производства позволяет получить эластичные пены, способные удовлетворить техническим требованиям самых различных областей применения: стройматериалы для дома, производство эластичного пенопласта, полиолы на основе простых полиэфиров.

Особенно эффективно использование полиуретановых вспененных материалов в

качестве поглотителей [2-5]. Современные эластичные пены устойчивы к воздействию влаги, не впитывают запахи, их легко чистить. Они значительно более долговечны, чем альтернативные материалы, им легко придать нужную форму, сшить, скомпоновать из отдельных частей с использованием традиционной обивочной технологии.

Начиная со скромного коммерческого старта в 1954 г. объем продаж эластичных полиуретановых пен постоянно рос, пока не занял к настоящему времени шестую позицию среди всех пластмасс. Рис. 1 иллюстрирует значительный рост производства данных материалов.

Рис. 1. Мировой рост объемов сбыта эластичных полиуретановых вспененных полиуретанов



В настоящее время одним из крупнейших производителей эластичных вспененных материалов является австрийская компания «Getzner Werkstoffe GmbH». Материал «Sylomer», выпускаемый данной фирмой применяется в качестве упругого элемента для виброизоляции инженерного оборудования, фундаментов зданий, рельсовых путей, в конструкциях плавающих полов и др.

При всех положительных качествах и востребованности виброизоляционных материалов такого уровня в настоящее время аналогов российских производителей не существует. С целью восполнения ниши производства виброизоляционных материалов на российском рынке на кафедре ТСК ФГБОУ ВО КНИТУ начаты работы по разработке эластичных пенополиуретанов, не уступающих по физико-механическим свойствам виброизоляционных материалов мирового уровня.

Для получения эластичных полиуретановых пен использовали полиольную часть (компонент А) и изоцианатную на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианат (компонент Б).

В процессе проведения экспериментальных работ получены эластичные вспененные полиуретановые материалы со смешанной открыто-закрытой структурой ячеек «Вибромат».

Физико-механические свойства полученного материала «Вибромат» представлены в таблице 1.

Таблица 1
Физико-механические свойства разработанного материала «Вибромат» по сравнению с аналогом «Sylomer»

Наименование показателя	«Вибромат»	«Sylomer»
Предельная статистическая нагрузка, Н/мм ²	0,053	0,042 – 0,45
Пиковая нагрузка Н/мм ²	2	2 – 5
Статистический модуль сдвига, Н/мм ²	0,08	0,08 – 0,58
Динамический модуль упругости, Н/мм ²	0,18	0,17–1,00

Из таблицы 1 видно, что показатели разработанного материала «Вибромат» соответствуют нижнему пределу аналога – «Sylomer».

В настоящее время проводятся исследовательские работы по улучшению физико-

механических свойств материала «Вибромат».

ЛИТЕРАТУРА

1. Клемпнер Д. Полимерные пены и технологии вспенивания: Пер. с англ./ Под ред. К.т.н.А.М. Чеботаря.– СПб.: Профессия, 2009.– 600 с.
2. Wood A.S. Urethanes Put It All Together and Come Up with 900 Million lbs, Mod. Plast. (1970) 47/11, p. 68-72.
3. Oertel G. Polyurethanes in their Fifth Decade. Kunststoffe (1981) 71, p. 2-7.
4. Allport D.C. Polyurethanes: the Learning Curve. Plastics and Rub. Proc. Appl. (1984) 4/2, p. 173-180.
5. Oertel G., Reichmann W. Polyurethanes-Milestones and Visions through the Year 2000, Proceedings of the 1991 SPI Polyurethanes Conference (1991), Technomic, Lancaster, Pa., p. 2-6.

*Захарова Е.В.,
Плакунова Е.В.,
Панова Л.Г.*

*Энгельсский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»*

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МОДИФИКАТОР ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Эпоксидные полимеры до настоящего времени остаются наиболее перспективными среди других высокомолекулярных органических веществ с точки зрения получения материалов с высокими физико-механическими свойствами. Эпоксидные заливочные и пропиточные компаунды, благодаря разнообразию технологических свойств, высоким диэлектрическим показателям, химической стойкости и широкому температурному диапазону эксплуатации от -270°C до $+200^{\circ}\text{C}$, а для отдельных составов от -300°C до $+250^{\circ}\text{C}$, в сочетании с другими ценными свойствами являются незаменимыми в электротехнической, радиотехнической, электронной и химической промышленности.

Эпоксидные композиции, применяемые в качестве пропиточных и заливочных компаундов должны обладать невысокой вязкостью, эластичностью, а также пониженной горючестью, что и решается в данной работе.

В качестве основного компонента состава использовали эпоксидную смолу марки ЭД-20, в качестве отвердителя применялся полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Решение задачи разработки эпоксидных композиций, сочетающих высокие показатели механической прочности, жесткости, диэлектрических и других свойств с простотой технологии переработки невозможно без применения наполнителей.

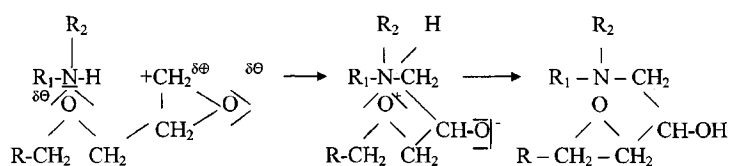
Наполнение - это традиционный, широко используемый и высокоэффективный способ направленного регулирования свойств сетчатых полимеров.

Выбор наполнителей определяется в первую очередь размерами его частиц, а также формой и характером их упаковки. В качестве дисперсного наполнителя в работе использовался полифосфат аммония (APP) – $(\text{NH}_4\text{PO}_4)_n$ - APP-2 и APP-3, отличающиеся степенью полимеризации. Выбор полифосфата аммония обусловлен наличием в его составе кроме фосфора еще и азота, являющегося синергетиком усиливающим эффективность фосфора и оказывающим самостоятельное влияние на физико-химические процессы при пиролизе. Кроме того APP, снижает дымообразование и ингибирует коррозию перерабатываемого оборудования.

Применение отверждающихся эпоксидных композиций, как правило, связано с использованием модификаторов регулирующих свойства композиций в исходном и конечном состояниях, на стадиях отверждения и переработки. Отверждение таких многокомпонентных систем является сложным многостадийным процессом, включающим

как образование пространственно сшитой полимерной матрицы, так и формирование ее структуры. Поскольку эти процессы в отверждающихся композициях протекают одновременно, они взаимно влияют на механизм и кинетику каждого.

В качестве сшивающего агента для эпоксидного олигомера ЭД-20 использовался ПЭПА, относящийся к отвердителям нуклеофильного типа. Взаимодействие ПЭПА с концевыми эпоксидными группами осуществляется за счет миграции подвижного атома водорода аминогруппы:



Для осуществления полной сшивки эпоксидного олигомера соотношение между количеством атомов водорода и числом эпоксидных групп в олигомере должно быть стехиометрическим. На начальных стадиях отверждения ЭД-20, когда не все молекулы поперечно сшиты, смола является термопластичной. При дополнительном отверждении поперечные сшивки становятся общими, и композиция переходит в отвержденное состояние.

Исследование кинетики отверждения эпоксидной композиции с АРР-2 и АРР-3 показало, что их введение в эпоксидный олигомер в количестве от 1 до 20 масс.ч. практически не оказывает влияния на кинетику процесса отверждения эпоксидного олигомера. Об этом свидетельствуют близкие значения параметров отверждения, табл. 1.

Таблица 1

Параметры отверждения эпоксидных композиций

Состав материала, масс. ч., отвержденных 15% ПЭПА	Время гелеобразования, $\tau_{гел.}$, мин.	Время отверждения, $\tau_{отв.}$, мин.	Максимальная температура отверждения, T_{max} , оС	Время достижения макс скорости отверждения, мин.
100ЭД-20	24	39	127	24
100ЭД-20 +1% АРР-2	28	38	135	13
100ЭД-20 +5% АРР-2	25	32	140	16
100ЭД-20 +10% АРР-2	17	34	130	18
100ЭД-20 +20% АРР-2	25	39	128	20
100ЭД-20 +1% АРР-3	26	37	130	6
100ЭД-20 +5% АРР-3	20	32	115	5
100ЭД-20 +10% АРР-3	21	36	125	12
100ЭД-20 +20% АРР-3	29	44	120	18

Так как наполнитель влияют на процессы структурообразования эпоксидных композиций, следовательно, возможно изменение их физико-механических свойств.

Деформационно-прочностные свойства зависят от количества наполнителя в композиции. Увеличение степени наполнения полимерной матрицы может способствовать снижению прочности при изгибе.

При исследовании влияния количества АРР на комплекс физико-механических свойства установлено, что при увеличении как АРР-2 и АРР-3 в составе композиции до 10 масс. ч. приводит к возрастанию разрушающего напряжения при изгибе ~ в 2 раза, но практически не оказывает влияния на ударную вязкость, табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойств эпоксидных композиций

Состав композиции, масс.%, отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Разрушающее напряжение при изгибе, $\sigma_{из}$, МПа	Ударная вязкость, $a_{уд.}$, кДж/м ²
100ЭД-20	17	3

100ЭД-20 +1% APP-2	26	3
100ЭД-20 +5% APP-2	34	3
100ЭД-20 +10% APP-2	34	4
100ЭД-20 +20% APP-2	32	4
100ЭД-20+1% APP-2	36	3
100ЭД-20 +5% APP-2	40	3
100ЭД-20 +10% APP-2	40	4
100ЭД-20 +20% APP-2	35	4

Эпоксидные смолы относятся к коксующимся при горении полимерам, однако, у некоторых из них кокса образуется очень мало. Горючесть смол, их способность к коксообразованию зависит от типа эпоксидной смолы и обусловлена содержанием в составе продуктов деструкции значительного количества горючих соединений. При воздействии температуры вначале наблюдается улетучивание не сшитых эпоксидных групп, а затем разлагается высокомолекулярная фракция, освобождая оксид углерода, метан, этан, этилен, пропилен, ацетон, формальдегид, ацетальдегид, бензол. Для снижения горючести эпоксидных смол перспективным способом является применение ЗГ, содержащих атомы галогена, фосфора, азота.

Однако количество эффективных в эпоксидных композициях ЗГ невелико. Принятые в ряде стран законы об охране окружающей среды, запрещающие использование галогенсодержащих ЗГ обуславливают необходимость поиска новых эффективных ЗГ, особенно полифункционального назначения.

Также исследовано влияние наполнителя APP-2 и APP-3 на пиролиз и горение эпоксидных композиций.

Таблица 3

Физико-химические свойства компонентов и эпоксидного композита, отвержденного ПЭПА

Состав композиции, масс.ч.	Температурный интервал деструкции	Начальная температура пиролиза, °С	Выход кокса, % масс	Энергия активации, E _a , кДж/моль
ЭД-20+15ПЭПА	190	200	53 (390°С)	212
APP-2	85	230	74(375°С)	78
ЭД-20+5 APP-2	105	200	65 (305°С)	145
ЭД-20+10APP-2	80	195	72 (275°С)	121
ЭД-20+20APP-2	80	180	74 (260°С)	116

По данным термогравиметрического анализа, табл.3, APP-2 разлагается в интервале температур 230-375°С с потерей 26% массы. Разложение APP-2 происходит с образованием полифосфорной кислоты и аммиака:



APP-2 достаточно стабилен до 700°С и сохраняет до 60% массы. Процесс разложения эндотермичен, что снижает передачу теплового потока на полимер.

APP-2 разлагается в температурном интервале деструкции эпоксидного полимера, табл.3, следовательно, его продукты разложения будут оказывать влияние на процессы при термоокислительной деструкции и горении эпоксидного полимера.

Введение в эпоксидный олигомер APP-2 инициирует его разложение, что проявляется в более низкой начальной температуре деструкции и повышенном выходе карбонизованного остатка. Выход кокса с увеличением содержания APP-2 увеличивается, табл.3, сужается температурный интервал деструкции. Уменьшается также выделение летучих и не достигается предельная их концентрация, что подтверждается данными по горючести.

Кроме изменения состава летучих продуктов и уменьшения их количества в снижении горючести велика роль полифосфорной кислоты и кокса. Что подтверждается показателями горючести, табл. 4.

При введении малых добавок АРР-2 и АРР-3 в эпоксидный олигомер потери массы при горении на воздухе снижаются с 78 % до 45-52%, табл. 4, что также свидетельствует о влиянии АРР на структурообразование эпоксидного олигомера. Образцы с большим содержанием АРР не поддерживают горение на воздухе и потери массы равны нулю. Такие материалы относятся к классу трудногораемых. Следует отметить большую эффективность влияния на процесс горения АРР-2, табл. 4.

Таблица 4

Показатели воспламеняемости (КИ) и горючести эпоксидных полимеров

Состав композиции, масс.%, отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	КИ, % объем.	Потери массы при поджигании на воздухе, Δm , %
100 ЭД-20	19	78
100ЭД-20 +1% АРР-2	24	45
100ЭД-20 +5% АРР-2	32	1
100ЭД-20 +10% АРР-2	33	0,9
100ЭД-20 +20% АРР-2	36	0,7
100ЭД-20 +1% АРР-3	23.5	52
100ЭД-20 +5% АРР-3	28	8
100ЭД-20 +10% АРР-3	29.5	2
100ЭД-20 +20% АРР-3	34	1

Влияние АРР на процесс горения связано с тем, что полифосфорная кислота создает на поверхности деструктирующего материала защитный слой, препятствующий процессам взаимодиффузии окислителя в полимер и > летучих продуктов деструкции в зону горения, а также ухудшает теплообмен между окружающей средой и полимером. Тяжелые пары аммиака вытесняют окислитель и горючие газы из зоны пламени и снижает их содержание.

Из полученных данных можно сделать вывод, что АРР-2 является эффективным наполнителем и замедлителем горения для эпоксидных полимеров. В результате его участия в процессе разложения эпоксидного полимера происходит изменение материального и теплового баланса, механизмов пиролиза и горения. АРР действует в газовой, конденсированной фазах и на поверхности их раздела, то есть во всех зонах горения.

Зиннатуллина Д.И.,

Мохнаткина Е.Г.

Нижекамский химико-технологический институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ВОСКА РАЗЛИЧНОЙ ВЫПУСКНОЙ ФОРМЫ

Защитные воски являются физическими антиозонантами и применяются для защиты поверхности резиновых изделий от озона. Озонозащитные воски представляют собой сложную смесь линейных и разветвлённых насыщенных углеводородов. Химический состав восков определяется способом получения и качеством исходного сырья.

Механизм действия защитных восков заключается в образовании, вследствие миграции компонентов носков, на поверхности изделия плотной пленки, физически изолирующей резину от контакта с озоном. Образование плёнки воска на поверхности резины является производной составляющей миграционной способности пестков, которая, в свою очередь, определяется растворимостью и способностью к диффузии компонентов воска в резине. Миграционная способность компонентов восков при заданной концентрации в

резине с ростом их молекулярной массы и степени разветвленности увеличивается, а ростом температуры уменьшается.

Озонопроницаемость плёнки зависит от размеров кристаллов воска и плотности их упаковки. По принятой классификации воски разделяются на крупнокристаллические (размер кристаллов свыше 30 мкм) мелкокристаллические (5-30 мкм.) и микрокристаллические (менее 5 мкм.). Различия в структуре плёнки воска определяются составом выцветающих компонентов. Известно, что даже малые количества разветвленных алканов уменьшают размеры кристаллов воска и увеличивают плотность их упаковки.

Оптимальный уровень защитных свойств резин достигается при использовании восков, представляющих собой весьма узкие фракции парафинов с максимумами, находящимися в диапазоне $C_{26} - C_{36}$, при соотношении линейных и разветвленных парафинов 70:30 и при минимальном содержании примесей других соединений.

Чаще всего воски отечественного производства вводятся в резиновую смесь в жидком виде. В данной работе рассматривается возможность производства воска марки Паралайт17 в гранулированной форме. Представлены результаты, полученные в лабораторных условиях, сравнительных испытаний резиновых смесей с применением воска различной выпускной формы.

*Зиятдинова Э.И.,
Исхакова Д.Д.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ОДНОРАЗОВЫХ ШПРИЦЕВ

В современном мире существует свыше 400 различных видов пластмассовых отходов. Из-за специфических свойств полимерных материалов, которые не подвергаются гниению, коррозии, а при сжигании полимеров образуется токсичная зола и газы, такие как аммиак, оксиды азота, хлороводород, диоксины, - проблема их утилизации носит, прежде всего, экологический характер. Наряду с этим возникают экономические проблемы, так как постепенно возрастают потребности в удешевлении сырья для производства полимеров. [1]

Полимерные отходы - это ценное сырье, которое можно регенерировать и повторно использовать для получения полимерных материалов или как сырье для получения мономеров, олигомеров, смазочных масел, строительных материалов, и, наконец, как топливо.

Материальные и энергетические ценности, заключенные в отходах, относительно небольшие затраты на регенерацию определяют получение существенного экономического эффекта, усиливающегося благодаря экономии первичного сырья.

Поэтому, в последнее время, большой интерес представляет собой вторичная переработка с получением материалов, продуктов, изделий, пригодных к дальнейшему использованию.

Медицинские отходы значительно отличаются от остальных отходов тем, что в них кроется опасность для человека, обусловленная, прежде всего наличием в их составе возбудителей различных инфекционных заболеваний, токсических, а нередко и радиоактивных веществ. К тому же длительность выживания в таких отходах патогенных микроорганизмов достаточно велика. Так, например, если в 1г бытовых отходов содержится 0,1-1 млрд микроорганизмов, то в медицинских - до 200-300 млрд микроорганизмов.

Сегодня на отечественном фармацевтическом рынке широко представлены стерильные изделия медицинского назначения. Производители постоянно совершенствуют и расширяют их ассортимент. Особое место среди них занимают шприцы инъекционные одноразового применения. В первую очередь это определяется их использованием как медицинскими специалистами для оказания помощи больным с тяжелыми патологическими процессами, так и далекими от медицины людьми для оказания помощи себе или своим близким и знакомым.

Шприц состоит из цилиндра и шток - поршня (разборного или неразборного). Цилиндр имеет наконечник-конус типа "Луер", упор для пальцев и градуированную шкалу. Узел шток-поршень состоит из штока с упором, поршня с уплотнителем и линией отсчета. [2]

Материалы, из которых изготавливают шприцы, зависят от их конструкции, назначения и метода стерилизации. Материалы должны быть совместимы с инъекционными препаратами. Для изготовления рекомендуются в основном определенные сорта полипропилена высокой плотности, полистирола и сополимера стирола и акрилонитрила, отвечающие фармакопейным требованиям.

Согласно требованиям нормативных документов, отходы здравоохранения подразделяют на 5 классов опасности:

- А – неопасные;
- Б – опасные (рискованные);
- В – чрезвычайно опасные;
- Г – приближенные к промышленным;
- Д – радиоактивные.

В силу специфики применения использованные одноразовые шприцы относятся к отходам класса Б или В. Их утилизация производится с соблюдением технологий и мер предосторожности, предусмотренных для работы с отходами соответствующего класса опасности. [2]

На сегодняшний день существуют различные способы переработки одноразовых шприцев.

Термические методы

1) Сжигание

Термический метод уничтожения отходов, а попросту, их сжигание уже не является оптимальным решением проблемы медицинских отходов. Выяснилось, что сжигание не так уж и безобидно и при всех своих достоинствах обладает такими неприятными особенностями, как, например, образование диоксинов. Диоксины - это загрязнители, выделяющиеся при сжигании отходов, вызывающие ряд заболеваний, включая рак, повреждения иммунной системы, нарушение деятельности репродуктивной и других систем организма. Кроме того, они обладают свойством биокумуляции, то есть способны перемещаться по пищевым цепям от растений к животным, концентрируясь в мясе и молоке и, как результат, в теле человека. Диоксины являются предметом особого беспокойства, так как повсеместно распространяются в окружающей среде человека на тех уровнях, на которых способны вызвать нарушения жизнедеятельности живых организмов. Поэтому целые популяции уже сейчас страдают от пагубных последствий воздействия диоксинов.

2) Пиролиз

Альтернативой обычным методам термической переработки твердых отходов являются технологии, предусматривающие предварительное разложение органической фракции отходов в бескислородной атмосфере (пиролиз), после чего образовавшаяся концентрированная парогазовая смесь (ПГС) направляется в камеру дожигания, где в режиме управляемого дожига газообразных продуктов происходит перевод токсичных веществ в менее или полностью безопасные. Одним из достоинств пиролизных установок является то, что для них не надо строить капитальные сооружения и высокие дымовые трубы. Установки могут монтироваться под навесом или в ангарах легкого типа на бетонном основании.

3) Плазменная технология.

В плазменных системах используется электрический ток, который ионизирует инертный газ (например, аргон) и формирует электрическую дугу с температурой около 6000°C. Медицинские отходы в этих установках нагреваются до 1300-1700 °С, в результате чего уничтожаются потенциально патогенные микробы, и отходы преобразовываются в шлак, металлы и инертные газы. [3]

Альтернативные методы

Вынужденное сокращение использования установок для сжигания отходов стало причиной создания нового производства - альтернативных систем обработки медицинских отходов. Они различаются по пропускной способности, мощности и сокращению объема обрабатываемых отходов. В их основе лежит несколько следующих методов:

- нагревание отходов минимум до 90-950 °С посредством микроволновых печей, радиоволн, горячего масла, горячей воды, пара или перегретых газов;
- обработка отходов химикалиями типа гипохлорита натрия или диоксида хлора;
- обработка отходов горячими химикалиями;
- обработка медицинских отходов источником радиации.

1) Химические утилизаторы

В химических утилизаторах отходы подвергаются воздействию обеззараживающих химических веществ, в результате чего утрачивают свою эпидемиологическую опасность. Существует несколько таких способов нейтрализации отходов. Однако, поскольку получаемый в результате обработки продукт нуждался в нейтрализации, эти способы не нашли практического применения. Главный недостаток химических утилизаторов - необходимость постоянного использования дорогого запатентованного дезинфектанта. Кроме того, отмечаются повышенная шумность при работе аппарата и чересчур высокая влажность отходов на выходе. Дороговизна технического обслуживания и запасных частей (например, измельчителя) также заставляет некоторых потенциальных покупателей отказаться от приобретения таких установок.

2) Термохимические утилизаторы

Термохимические установки сочетают в себе нагревание отходов с их обработкой дезинфицирующими составами. Загруженные в реакционную камеру отходы измельчаются быстровращающимися массивными острыми ножами. Одновременно за счет трения измельчаемых отходов о стенки камеры происходит их нагревание до 150-160 °С. При этом в камеру впрыскивается раствор гипохлорита натрия. Обеззараживание отходов происходит вследствие их нагрева и контакта с продуктами распада гипохлорита (газообразным хлором и окисью хлора). Токсичность и взрывоопасность выделяющихся газов обуславливают необходимость оснащения установки мощными фильтровентиляционными устройствами, что является ограничением в ее применении. К достоинствам аппарата стоит отнести хорошую производительность (100-130 л исходных отходов в час) и высокую степень измельчения, а следовательно, уменьшение объема отходов. [3]

Механический способ переработки

Высокое качество готовых изделий и стабильность технологического процесса могут быть обеспечены лишь при равномерном дозировании измельченных или гранулированных отходов и хорошем смешении их с исходным сырьем.

В процессе вторичного использования пластмасс необходимо предотвратить или уменьшить ухудшение их физико-механических и реологических свойств вследствие старения, вызываемого напряжением сдвига и нагреванием - термомеханическим воздействием, которому подвергаются полимеры при размоле, расплавлении и формовании. С этой целью в композиции на основе вторичных полимерных материалов вводят дополнительные стабилизаторы, которые позволяют без изменения технологических свойств полимеров сохранить их эксплуатационные характеристики. [3]

Сбор и сортировка медицинских отходов являются наиболее слабым звеном в процессе организации переработки. Идеальная сортировка отходов должна обеспечить разделение их по видам, маркам, цвету, степени загрязненности, содержанию инородных материалов, физико-механическим свойствам, что требует больших затрат и делает утилизацию отходов неэффективной.

Наиболее простой и в то же время удовлетворяющей основным требованиям является сортировка, осуществляемая в процессе сбора медицинских отходов непосредственно на рабочем месте, то есть на стадии их образования.

Технологический процесс переработки вторичного полимерного сырья проходит по стандартной схеме:

- измельчение;
- отмывка;
- сушка;
- грануляция.

Отобранные медицинские отходы поступают на предварительную очистку. Вторичное сырье подается на загрузочный транспортер установки для предварительного измельчения.

Измельчение сырья происходит в результате взаимодействия зубчатого ротора, имеющего пластинчатые ножи, со стационарно закрепленной гребенкой. [3]

Механизм разрушения полимерных материалов принципиально отличается от процессов, протекающих при измельчении низкомолекулярных соединений, так как энергия разрушения полимеров расходуется главным образом на механические потери. Поэтому оптимальные условия для измельчения отходов полимерных материалов возникают при высоких скоростях деформирования. Разрушению способствуют также снижение температуры, при которой материал становится стеклообразным, хрупким. [4]

Далее материал поступает в моечную ванну, обеспечивающую промывку измельченного материала.

Мойка осуществляется в две стадии. Сначала промывается измельченный материал в системе с ПАВ, а затем просто водой. Материал далее подается в вибросито. Здесь происходит отделение загрязненной промывной воды, которая затем сливается в отстойник.

После вибросита материал поступает в центрифугу для просушки. Влажность вторичного сырья на выходе из центрифуги составляет 10%. Далее материал шнеком подается в сушильную камеру барабанного типа.

Сушка осуществляется путем обдува материала потоком горячего воздуха, поступающего от электробатарей.

На режим сушки оказывают влияние следующие показатели:

- начальная влажность продукта, вес;
- расход воздуха;
- время прохождения продукта внутри установки.

После просушки материал поступает в бункер-накопитель, а затем с помощью питателей принудительно загружается в бункер экструдера для грануляции. Материал, проходя по цилиндру, уплотняется, расплавляется и гомогенизируется. Корректировку температурных режимов проводят в процессе работы в зависимости от свойств сырья.

Для устранения воздуха, газа и летучих веществ материальный цилиндр оснащен прорезями. Выйдя из цилиндра, расплав поступает в зону грануляции. Здесь материал продавливается через фильеру со многими отверстиями, а затем срезается вращающимися ножами. Гранулы под действием центробежной силы отбрасываются к стенкам, где охлаждаются потоком воздуха. [4]

Самым оптимальным методом из всех выше изложенных является механический способ переработки, так как при этом методе практически не выделяется вредных веществ, и к тому же готовый продукт может использоваться повторно, поэтому в настоящее время способ механической переработки усовершенствуется, и начинает иметь массовый характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов, В.В. Пластмассовые отходы: Сбор, сортировка, переработка [Текст] // журн. Полимерные материалы - 2001, вып № 11,12. - М, 2001. – 195 с.
2. Якименко, В.Б. Методы обработки медицинских отходов [Текст] // журн. ТБО - 2006, вып. №12. -М, 2006. – 305 с.
3. Бобович, Б.Б. Переработка отходов производства и потребления [Текст] / Б.Б. Бобович, В.В. Девяткин. - М.: наукиздат., 2000. – 421 с.

Корчина Л.В.

ГАПОУ СО «Поволжский колледж технологии и менеджмента»

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПАН-ЖГУТИКА

Комплексные исследования, проводимые в области технологии полимерматричных композиционных материалов [1], свидетельствует о том, что модификация волокнистого наполнителя в решающей степени влияет на реализуемый комплекс свойств композиционных материалов на основе модифицированных нитей. В связи с этим в работе изучено влияние ПАН-жгутика, обработанных аппретами различной химической природы, на свойства получаемого композита

Межфазное взаимодействие в композиционном материале является результатом химических реакций между функциональными группами, расположенными на поверхности наполнителя, и связующего, а также результатом физического взаимодействия этих групп в процессе сорбции, ориентации молекул или участков цепей связующего и механического закрепления их на поверхности путем заполнения пор и трещин [2]. Характером этого взаимодействия определяются структурные особенности и свойства получаемого композита. В то же время характер этого взаимодействия можно в значительной степени изменять модификацией, например, волокнистого наполнителя.

В связи с этим в работе исследовали влияние модифицированного ПАН-ТЖ на структуру и прочностные свойства эпоксидного композита на его основе. Для исследования использовали образцы эпоксидного композита, армированного ПАН-ТЖ, аппретированным органоцианоксидными модификаторами: АГМ-9 - 3 – аминопропилтриэтоксисилан; Silquest А-187 – γ -глицидоксипропилтриметоксисилан; Sulquest А-174 (3-метакрилоксипропилтриметоксисилан).

Исследования структурных особенностей полученных ПКМ проводились методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) (рис. 1).

ИК-спектр ЭД-20 (кривая 1) характеризуется наличием интенсивного пика при 3450 см^{-1} , который соответствует валентным колебаниям группы -ОН. В диапазоне от 3000 до 2860 см^{-1} наблюдаются пики средней интенсивности, ответственные за валентные колебания групп СН (2990 см^{-1}) и CH_2 (2870 см^{-1}). Наличие деформационных колебаний группы CH_2 подтверждается присутствием пика при 1475 см^{-1} . Интенсивные пики при 1650 и 1550 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям первичных и вторичных аминогрупп (RNH_2 и R_2NH соответственно). Также следует отметить наличие деформационных колебаний группы - CH_3 , соответствующих пику в области 1380 см^{-1} . Полоса при 1245 см^{-1} характеризует валентные колебания группы -С-О-С-, а пик при 915 см^{-1} соответствует валентным колебаниям эпоксидного кольца.

Анализ данных ИКС композита ЭД-20+ПАН-ТЖ+АГМ-9 (кривая 2) свидетельствует о том, что его спектральная картина отличается от спектра ЭД-20 (кривая 1). Появляется небольшой пик в области 2240 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям группы $\text{C}\equiv\text{N}$, что говорит о присутствии полиакрилонитрильного наполнителя в эпоксидном композите. В области 2930 см^{-1} наблюдается исчезновение пика, соответствующего валентным колебаниям группы -СН. Полоса, присутствующая в области 1750 см^{-1} , характеризуется наличием группы С=О. Резко сокращается интенсивность пика эпоксидного кольца при 915 см^{-1} .

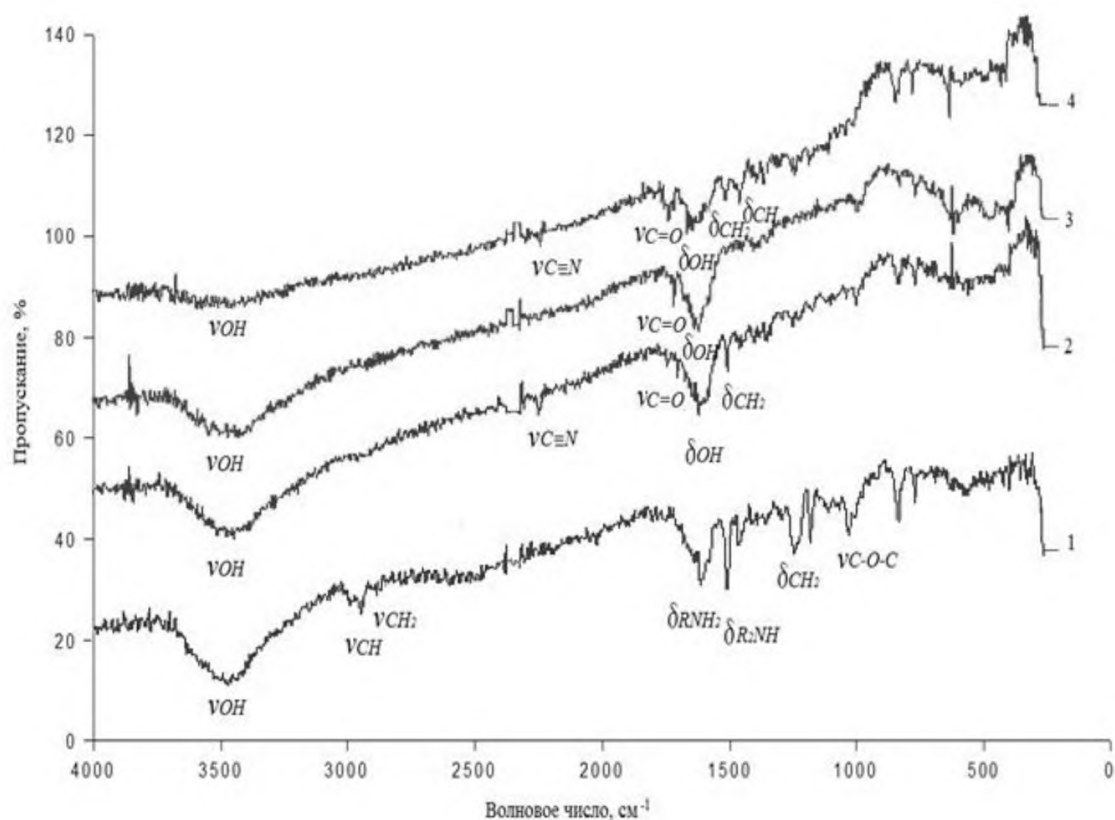


Рис.1 ИК-спектры: 1 - ЭД-2; 2 – ЭД-20+ПАН-ТЖ+АГМ-9; 3 - ЭД-20+ПАН-ТЖ+А-187; 4 - ЭД-20+ПАН-ТЖ+А-174.

Спектр, соответствующий ЭД-20+ПАН-ТЖ+А-187 (кривая 3) отличается от спектров ЭД-20+ПАН-ТЖ+АГМ-9 (кривая 2) и ЭД-20 (кривая 1). В этом случае наблюдается исчезновение пика при 2930 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям группы $-\text{CH}$, а также исчезновение пика при 2240 см^{-1} , соответствующего валентным колебаниям группы $\text{C}\equiv\text{N}$. В области 1750 см^{-1} происходит сужение полосы, соответствующей валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$. Практически полностью исчезает пик при 1455 см^{-1} , соответствующий деформационным колебаниям группы CH_2 .

Изменение характерны и для спектральной картины ЭД-20+ПАН-ТЖ+А-174 (кривая 4), которая отличается от спектров ЭД-20+ПАН-ТЖ+АГМ-9 (кривая 2), ЭД-20+ПАН-ТЖ+А-187 (кривая 3) и ЭД-20 (кривая 1). В данном случае наблюдается значительное снижение интенсивности пика при 3407 см^{-1} , соответствующего валентным колебаниям группы $-\text{OH}$, полное исчезновение пика при 2930 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям группы $-\text{CH}$, а также наблюдается наличие пика при 2240 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям группы $\text{C}\equiv\text{N}$. В области 1750 см^{-1} наблюдается сужение полосы, соответствующей валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$. Некоторое уменьшение пиков в области от 1640 до 1455 см^{-1} , свидетельствует о наличии деформационных колебаний OH (1640 см^{-1}) и CH_2 (1455 см^{-1}) групп.

Анализ данных ИКС подтверждает высказанное предположение о том, что предложенная модификация ПАН-ТЖ композициями, содержащими АГМ-9, А-187 и А-174, повышает их физико-химическую совместимость с эпоксидным связующим, следствием чего является увеличение эксплуатационных свойств композита (табл. 1).

Таблица 1

**Сравнительная оценка физико-механических свойств эпоксидных ПМКМ
на основе модифицированных ПАН-ТЖ**

Состав композита	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа	Теплостойкость по Вика, °С
ЭД-20*	50	55	110-120	86
ЭД-20+ПАН-ТЖ	75	65	105	201
Концентрация модификатора 2 %				
ЭД-20+ПАН-ТЖ+АГМ-9	80	80	159	216
ЭД-20+ПАН-ТЖ+А187	77	67	165	215
ЭД-20+ПАН-ТЖ+А174	88	70	191	215
Концентрация модификатора 5 %				
ЭД-20+ПАН-ТЖ+АГМ-9	87	85	185	220
ЭД-20+ПАН-ТЖ+А187	58	80	141	220
ЭД-20+ПАН-ТЖ+А174	80	80	121	213

* - справочные данные

Из приведенных данных видно, что армирование эпоксидной матрицы модифицированным техническим ПАН-жгутиком значительно повышает свойства композита. Так, сравнение образцов, модифицированных 5 % раствором АГМ-9, с образцами эпоксипластов на основе немодифицированного ПАН-жгутика показывает увеличение разрушающего напряжения при сжатии на 30%, твердости по Бринеллю на 57%, теплостойкости по Вика на 20°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполненных полимеров // Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 264 с.
2. Артеменко, С.Е. Композиционные материалы, армированные химическими волокнами: учебник / С.Е.Артеменко. - Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1989. - 160 с.
3. Грелльманн, В. Испытания пластмасс / В. Грелльманн, С. Зайдлер; пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. - СПб.: ЦОП «Профессия», 2010.-720 с.

*Кузьмин А.В.,
Минигалиев Т.Б.*

*Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»*

ЛАБОРАТОРНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ УСТАНОВКА ВОДНО-ПАРОВОЙ ДЕГАЗАЦИИ КАУЧУКОВ

Водная дегазация синтетических каучуков представляет собой процесс отгонки несмешивающегося с водой растворителя из раствора полимера в токе водяного пара и является неотъемлемой частью производства синтетических каучуков методом растворной полимеризации. В этом процессе раствор полимера – полимеризат – диспергируется потоком водяного пара высокой скорости [1]. Отгонка мономеров и растворителя осуществляется в водной среде до получения водной суспензии каучука. Это одна из самых энергоёмких стадий получения каучуков.

Образующаяся водная пульпа каучука неустойчива, так как крошка слипается. Для

подавления слипания вводится антиагломератор: стеараты кальция или магния. На кафедре химической технологии НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ» разработана установка дегазации включающая:

- генератор водяного пара;
- эжекционный крошкообразователь;
- дегазатор;
- улавливатель паровой фракции.

Установка позволила определить:

- расходные нормы на дегазацию единицы массы растворителя;
- остаточное содержание растворителя в крошке каучука;
- содержание влаги в каучуке;

Ввиду периодичности действия установки определено равновесное содержание влаги и растворителя в каучуке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия и технология синтетического каучука [Текст] : [Учеб. пособие для хим.-технол. специальностей вузов] / П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович. - Ленинград : Химия. Ленингр. отд-ние, 1987. - 527 с. : ил.; 22 см.

*Леонов Д.В.,
Устинова Т.П.,
Левкина Н.Л.*

*Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО СГТУ имени Гагарина Ю.А.,
г. Энгельс, Россия,*

ОСОБЕННОСТИ СОВМЕЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКИСЛЕННЫМ ГРАФИТОМ ПОЛИАМИДА-6.

Исследования в области модификации полимеров функциональными добавками главным образом широко используются для создания полимерных материалов с заданным комплексом потребительских характеристик. Так, для придания полимерным композиционным материалам и изделиям из них повышенных теплофизических характеристик используются различные модифицирующие добавки, например, графит или оксиды металлов. Но, как правило, их содержание в полимерной матрице составляет порядка 30-40 %. Также количество вводимой добавки негативно влияет на свойства получаемого изделия, а также на экономические показатели таких полимерных композиционных материалов.

В связи с этим целью работы являлось изучение особенностей совмещения компонентов при получении графитомодифицированного полиамида-6. В качестве модифицирующей добавки был выбран окисленный графит (ОГ), способный к терморасширению в пределах температур синтеза полиамидной матрицы.

Исследовались следующие системы:

- полиамид-6, содержащий 1 % окисленного графита, введенного в матрицу на стадии ее синтеза;
- полиамид-6, наполненный 1 % окисленного графита при экструзионном совмещении;
- полиамид-6, модифицированный 1 % терморасширенного графита (ТРГ) при экструзионном совмещении.

На первом этапе изучалось влияние способа совмещения компонентов исследуемых систем на технологические показатели получаемых полимеров (таблица 1), к которым относятся температура плавления, показатель текучести расплава, плотность, содержание НМС и водопоглощение.

Таблица 1

Технологические свойства модифицированного полиамида-6.

Состав полимера	ПА-6 + 1 % ОГ	ПА-6 + 1 % ОГ	ПА-6+1%ТРГ
Способ совмещения	Полимеризационное	Экструзионное	Экструзионное
Показатель			
Температура плавления, °С	220±1	217±1	219±1
Показатель текучести расплава, г/10 мин	15±1	17±1	19±1
Плотность, кг/м ³	1,10±0,02	1,12±0,02	1,10±0,02
Содержание низкомолекулярных соединений, %	1,2±0,1	1,4±0,1	1,4±0,1
Водопоглощение, %	1,10±0,02	1,12±0,02	2,00±0,02

Из приведенных данных (таблица 1) видно, что экструзионное совмещение полиамида-6 как с ТРГ, так и с ОГ, а также введение окисленного графита на стадии синтеза полимера практически не изменяет технологические свойства модифицированного полимера, что позволяет перерабатывать его традиционными способами формования изделий.

На следующем этапе работы было изучено влияние способа совмещения компонентов в исследуемых системах на деформационно-прочностные характеристики синтезируемого полиамида (таблица 2).

Таблица 2

Механические свойства модифицированного полиамида-6.

Показатель	Разрушающее напряжение, МПа, при			Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа
	растяжении	сжатии	изгибе		
Состав полимера					
ПА-6	45±1	108±2	71±1	19±0,5	100±2
ПА-6+1,0% ОГ полимеризационное совм.	36±1	55±2	47±1	17±0,5	109±2
ПА-6+1,0% ОГ экструзионное совм.	40±1	63±2	55±1	17±0,5	98±2
ПА-6+1,0% ТРГ экструзионное совм.	27±1	44±2	38±1	11±0,5	64±2

Результаты эксперимента (таблица 2) свидетельствуют о том, что введение исследуемых модифицирующих добавок различными способами совмещения с полимером не обеспечивает повышения их механических характеристик. При этом следует отметить, что экструзионное совмещение полиамида-6 с ТРГ приводит к самому значительному снижению деформационно-прочностных показателей модифицированного полимера. Очевидно, в условиях его переработки модификатор играет роль инертной добавки, что не дает положительного результата.

При экструзионном совмещении полиамида-6 с окисленным графитом незначительно (на 10-11%) снижаются ударная вязкость и разрушающее напряжение при растяжении, в большей степени разрушающие напряжения при изгибе (на 22,5 %) и сжатии (на 42%) при практическом сохранении твердости материала, что, возможно, связано с неполной реализацией эффекта «малых добавок» из-за кратковременного контакта полимер-модификатор.

При использовании метода полимеризационного совмещения компонентов, при котором модификатор вводится на стадии синтеза полиамида-6, создаются благоприятные условия для терморасширения окисленного графита. В результате формируется образец с непрерывной углеродной фазой при сохранении твердости модифицированного полимера,

что приводит к снижению его механических характеристик. В связи с этим предметом дальнейших исследований является повышение деформационно-прочностных свойств полиамда-6, модифицированного окисленным графитом.

*Любезнова Г.М.,
Ткачева Е.Н.,
Трифоновна О.М.,
Борисенко В.Н.*

Научно-технологический центр ПАО «Нижнекамскнефтехим»

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ АБС-ПЛАСТИКА РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ ДОБАВОК С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ ПО ИЗОДУ

АБС-пластик является продуктом привитой сополимеризации акрилонитрила, стирола, каучука и представляет собой двухфазную систему, состоящую из непрерывной фазы сополимера стирола с акрилонитрилом в которой распределены частицы каучука [1]. Благодаря оптимальному соотношению стирола, акрилонитрила и каучука АБС-пластик обладает ценным комплексом физико-механических свойств, что делает его одним из востребованных конструкционных термопластичных полимерных материалов. В настоящее время на ПАО «Нижнекамскнефтехим» реализован выпуск более 9 марок АБС-пластика, предназначенных для переработки методами литья под давлением и экструзией.

Глобальное развитие техники в настоящее время выдвигает высокие требования к полимерным материалам по технологическим и эксплуатационным свойствам.

Физико-химические и особенно механические свойства пластиков во многом определяются структурно-морфологическим фактором. Поэтому для повышения технологичности АБС-пластика часто применяют различные приёмы их модифицирования, влияющие на структурирование и межмолекулярное взаимодействие, в результате которого достигаются целенаправленные изменения в конечных свойствах. Основное требование, предъявляемое к модификаторам – эффективность с точки зрения выполняемой ими функции и экономическая целесообразность. Их выбор осуществляется в соответствии с типом полимера и требованиями к его долговременным свойствам [2].

В настоящей работе приведены результаты испытаний по модификации АБС-пластиков с использованием различных добавок для повышения ударной вязкости:

- бутадиен-стирольного сополимера SBS типа - Calprene 501;
- графтсополимеров – LT-31, LT-32, GR-GT-16, GR-GT-19;
- полиэфирного эластомера – Nyltel 4056;
- этилен-метилакрилатного сополимера «Lotryl 29MA03T».

В качестве объектов исследования выбраны образцы АБС-пластика экструзионной марки ABS 1035 и литьевой марки ABS 2332. Введение модифицирующих добавок осуществлялось на лабораторном двухшнековом экструдере «Rheomex PTV16/40 XL «Полилаб». Были изготовлены композиции АБС-пластиков с модифицирующими добавками в количестве 3, 5 и 10 % масс.

Модифицированные образцы АБС-пластика исследовали на показатели: «Ударная вязкость по Изоду с надрезом», «Показатель текучести расплава», «Глянец под углом 20° и 60°», «Температура размягчения по Вика», «Индекс желтизны».

Экспериментальными данными установлено, что наиболее эффективной добавкой, повышающей ударные свойства АБС-пластика, является «Lotryl 29MA03T». Результатами испытаний компаундов АБС-пластика установлено, что введение данной добавки в количестве 3 % масс увеличивает ударные свойства экструзионной марки АБС-пластика на 5-6 единиц, а в случае литьевой марки – на 6-8 ед., при сохранении остальных качественных показателей на требуемом уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егорова Е.И. Основы технологии полистирольных пластиков / Егорова Е.И., Коптенармусов В.Б. – СПб.: Химиздат, 2005. – 300 с.
2. Маския, Л. Добавки для пластических масс/ Л. Маския; пер. с англ. Под редакцией Г. Е. Заикова. – М.: Химия, 1978. – 184 с.

Минигалиев Т.Б.

*Нижекамский химико-технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»*

ВЛИЯНИЕ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ПИРОЛИЗА РЕЗИН НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТАДИЕНА И ВУЛКАНИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Одним из отходов производства шин является некондиционная резина. Так, на ОАО «Нижекамскшина» некондиционная резина составляет около 0,8% от массы шинных резин разного назначения, что равно примерно 1500 тонн в год.

Ужесточение требований к готовому изделию, и в особенности, к шинам не позволяет использовать каучуковую составляющую в них повторно, так как сложно добиться хорошего, стабильного качества продукта с сохранением первоначальных свойств.

Мягчитель (КУБ-ПМ) получен переработкой изношенных шин пиролизом их резиновой части при температуре 250-700 °С топочными газами в течение 2-10 часов. Полученная жидкая фаза разделялась на лёгкую фракцию с температурой кипения ниже 350 °С и тяжёлую с температурой кипения выше 350 °С. Тяжёлую фракцию исследовали в качестве мягчителя резиновой смеси.

Новый мягчитель был исследован в резиновых смесях на основе полибутадиена в сравнении с маслом ПН-6.

Как и следовало ожидать мягкость резиновых смесей с маслом ПН-6 и мягчителем КУБ-ПМ растёт в промежутке 1-10 мас.ч. при этом мягкость смесей с новым мягчителем выше чем с маслом ПН-6, что позволяет перерабатывать её с меньшими энергетическими затратами.

При рассмотрении зависимости времени начала подвулканизации резиновых смесей можно отметить, что введение масла КУБ-ПМ приводит к увеличению этого показателя по сравнению с маслом ПН-6. Кроме того, при увеличении содержания мягчителей период подвулканизации увеличивается. Применение резиновых смесей с увеличенным временем подвулканизации позволяет применять более высокие температуры и периоды переработки. Это обусловлено, скорее всего, наличием непредельных веществ в мягчителе КУБ-ПМ.

Введение нового мягчителя привело к возрастанию относительного удлинения при разрыве, хотя прочность практически не изменилась. Это говорит о повышении подвижности эластомерной матрицы за счёт влияния на неё мягчителей. Кстати, можно отметить, что существенное влияние нового мягчителя отмечается при содержании 7 мас.ч., а затем этот мягчитель уже не оказывает значительного влияния.

Рассмотрение технологических и физико-механических свойств резин с новым мягчителем, можно отметить существенный рост технологических свойств резиновых смесей при сохранении основных физико-механических, что позволяет рекомендовать применение его в промышленных резиновых смесях.

*Николаева О.А.,
Рыбакова Т.А.,
Юсупов Р.Р.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ВОЗМОЖНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НАПРАВЛЕНИЙ ПЕРЕРАБОТКИ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ УТИЛИЗАЦИИ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В последнее время во всем мире наблюдается устойчивый рост производства и потребления полимеров, а также композиционных материалов на их основе. Однако, наряду с целым рядом ценных эксплуатационных свойств данным материалам также присущ и ряд существенных недостатков, среди которых – неспособность подвергаться биодеструкции после окончания срока эксплуатации изделий, изготовленных из данных материалов. Это приводит к увеличению количества твердых бытовых отходов, что оказывает негативное влияние на экологическую обстановку. Кроме того, вопрос продуманной утилизации или переработки полимерных отходов также связан как с ужесточением природоохранного законодательства РФ, так и с удорожанием первичного сырья.

В настоящее время из более чем 15 млн. тонн выпускаемых в мире пластиков перерабатывается только около 5%, однако этот рынок постоянно растет. Наиболее крупнотоннажным вторсырьем в мире является полиэтилен – около 40% в структуре мирового рынка рециклинга пластмасс. В частности, полиэтилен является наиболее предпочтительным вторсырьем для производства дизельного топлива (т.н. «пластикового топлива»). Разрабатываются технологии производства твердого топлива из смешанных отходов пластмасс (полиэтилен, полипропилен, полистирол и др.) с формованием топливных брикетов. Основными же направлениями переработки является рециклинг (с получением новых изделий) и рекуперация энергии (производство пара/электричества путем сжигания отходов). В России основу вторичной переработки составляет полиэтилентерефталат (твердая ПЭТ-упаковка).

В мировой практике уже давно активно развивается бытовое направление переработки, основа которого лежит в раздельном сборе мусора. По уровню вторичной переработки пластмасс в мире лидируют развитые страны Европы и Америки, а также КНР (свыше 80%) и Япония (около 80%). Объем рециклинга в Европе превышает (по всем видам пластика) 6,5 млн. тонн в год. Важно отметить, что ввиду явного отставания от европейских стран, в России в последнее время стало уделяться гораздо больше внимания проблеме раздельного сбора, переработки и утилизации отходов. В частности, в Республике Татарстан Постановлением Кабинета Министров [1] было принято решение о введении системы обязательного раздельного сбора твердых коммунальных отходов (ТКО). Данный документ вступит в силу 1 января 2018 года. Согласно его положениям, жители республики должны будут самостоятельно сортировать мусор, чтобы затем выбрасывать его в определенные контейнеры, различающиеся по цветам. Данное решение может послужить толчком к активному развитию направления вторичной переработки различных видов полимерных материалов.

Другой способ решения экологических проблем состоит в использовании биodeградируемых или биоразлагаемых полимеров. Введение в синтетические полимеры добавок, инициирующих биоразложение, позволяет, минуя дорогостоящую стадию синтеза, создавать новые материалы с повышенной способностью к биоразложению после выхода из эксплуатации. При этом синтетический полимер, входящий в состав композита, обеспечивает необходимые эксплуатационные свойства и возможность вторичной переработки материалов. Наиболее перспективным путем решения данной проблемы является введение в состав полимеров веществ, способствующих повышению способности к биодеструкции как микроорганизмами почвы, так и разложению данных материалов под

воздействием коротковолновой части спектра Солнца после окончания срока эксплуатации изделий. [2]

В данной статье мы рассмотрим три полимерных материала, вторичная переработка и дальнейшее использование которых наиболее распространены в настоящее время. И, оценив перспективность внедрения инновации в способы переработки этих пластиков посредством введения в них натурального каучука, выявим потребность в дальнейших исследованиях данной темы.

Полиэтилен низкого давления (ПНД). ПНД – кристаллический гибкоцепной термопластичный полимер, получаемый из нефти. Данный полимер отличается устойчивостью ко многим неблагоприятным факторам, широко используется при изготовлении крышек для бутылок, пластиковой мебели, полиэтиленовых пакетов, изоляции электрокабелей, бачков для топлива, различных шайб и бутылок. Кроме этого, ПНД используется в производстве пиротехники и в агропромышленной отрасли.

Вторичная гранула ПНД – один из самых удобных и доступных видов вторичного сырья, которое широко применяется на предприятиях химической отрасли для снижения себестоимости продукции. Производство такой гранулы состоит из нескольких этапов, включающих экструзию, литье под давлением, формовку и резку. Для производства гранулята могут использоваться чистые промышленные отходы (обрезки пленки, технологический брак и др.). Применение чистого сырья позволяет получать полиэтилен высокого качества.

Вторичная гранула ПНД устойчива к действию воды, сильных кислот и щелочей, а также органических растворителей. При повышении плотности возрастает устойчивость по отношению к большинству органических растворителей.

Вторичное сырье ПНД применяется для выпуска: тары, труб, деталей технической аппаратуры, предметов домашнего обихода и др. Использование вторичных гранул уменьшает затраты на изготовление упаковок, приборов и продукции машиностроения. В зависимости от типа переработки вторичного гранулированного ПНД производятся различные виды изделий: при экструзии – пленки, трубы, кабели; при выдувке – емкости; при литье под давлением – крышки, ящики и комплектующие для автомобилей; при рототормовании – дорожные ограждения, мобильные туалеты, мусоросборы. [3]

В товарной структуре производства полиэтилена большую часть составляет именно полиэтилен низкого давления (ПНД) – 904 тыс. тонн в 2015 г. (+24,4% к уровню 2014 г.)

По данным НИУ ВШЭ объем мировой торговли вторичным полиэтиленом составляет почти 5 млн. тонн в год (13% от объема торговли первичным продуктом). Снижение цен на нефть и волатильность цен на первичный ПЭ привели к некоторому сжатию рынка вторичной переработки пластиков (объем мировой торговли в 2015 г. уменьшился на 1% в натуральном выражении – до 4,9 млн. тонн). Несмотря на это экологическая политика европейских государств позволяет говорить о росте объемов вторичной переработки в будущем. Стоит отметить, что заботу об окружающей среде нельзя назвать драйвером роста рынка вторсырья. Основной движущей силой является спрос со стороны китайских переработчиков, которые до падения цен на нефть и продукты ее переработки были ключевыми импортерами пластиковых отходов (73% мирового импорта в 2015 г.). Основным экспортером вторичного полиэтилена является Европа (более половины мирового экспорта), где наиболее сильно развита инфраструктура сбора и сортировки отходов. Россия на мировом рынке полиэтиленового вторсырья практически не представлена: доля ее в мировой торговле в 2015 г. составила менее 0,1%. [4].

Полиамиды стеклонаполненные. Полиамиды (ПА) представляют собой синтетические материалы, относящиеся к термопластичным полимерам. Одним из наиболее распространенных их видов является полиамид стеклонаполненный. Этот вид полиамидов является композитным материалом, в составе которого находятся не только полиамидные смолы, но и структурированные стеклянные нити. Введение в полиамиды стекловолоконного наполнителя позволяет получить материал с увеличенной прочностью,

жесткостью, теплостойкостью, менее растрескивающийся в условиях повышенных и пониженных температур. При этом значительно снижается усадка и коэффициент линейного расширения. Эластичность материала и сопротивление к истиранию у стеклонаполненного материала меньше, чем у ненаполненного. Стеклонаполненный полиамид бывает как первичным продуктом производства, так и результатом вторичной переработки ненаполненного полиамида.

Стеклонаполненные ПА перерабатываются в разнообразные готовые изделия такими способами, как простое литье, прессование, литье под давлением и иными технологичными методами. Как правило, из них изготавливают изделия электротехнического, общего или конструкционного назначения (детали точных приборов, кулачковые диски, корпуса электроинструментов, кожухи малогабаритных насосов, сепараторы подшипников, несущие детали трансформаторов, игольчатые роликовые подшипники и т.д.). Они применяются в машиностроении, светотехнике, приборостроении и иных отраслях промышленности. [5]

На протяжении последних трех лет в России наблюдается подъем производства ПА. В 2016 году в России было произведено 155 503,1 тонн, что на 7,0% выше объема производства предыдущего года. Производство ПА в декабре 2016 года уменьшилось на -0,2% к уровню декабря прошлого года и составило 13 065,1 тонн. Лидером производства полиамида в (тонн) от общего произведенного объема за 2016 год стал Приволжский федеральный округ с долей около 99,0%. [6] Значительное место среди твердых полимерных отходов занимают отходы ПА, образующиеся при производстве и переработке в изделия волокон (капрон и анид), а также вышедшие из употребления изделия. Количество отходов при производстве и переработке волокна достигает 15 % (из них при производстве – 11...13 %). Так как ПА дорогостоящий материал, обладающий рядом ценных химических и физико-механических свойств рациональное использование его отходов приобретает особую важность. Вторичная переработка чистого полиамида возможна механическим и химическим способами. Тогда как вторичное волокнистое полиамидное сырье, содержащее неполиамидные материалы, обрабатывают в реакторе при комнатной температуре водным раствором соляной кислоты, фильтруют для удаления неполиамидных включений.

Полипропилен. Полипропилен (ПП) благодаря широкой гамме модифицированных материалов на его основе, экологической чистоте продуктов, технологичности их утилизации и переработки, вытесняет с мирового рынка ударопрочный полистирол, АБС-пластики и ПВХ и применяется для изготовления целого ряда различных изделий, которые используются в электротехнике, электронике, строительстве, автомобилестроении, машиностроении, приборостроении, медицине. Наиболее широкое применение ПП нашел в следующих областях: тара и упаковка, волокно, антикоррозийный материал, машиностроение, электроника, медицина. Благодаря своим технологическим и потребительским качествам ПП имеет достаточно широкую область применения и занимает в общем объеме производства полимеров порядка 20,5%, то есть занимает второе место после полиэтилена. Структура применения ПП в России в 2015 году была следующей: 30,4% – ТНП, 20,7% – плёнки, 19,8% - плёночная нить, 11,6% – нетканые материалы, 6,3% – компаунды, 5,8% – трубы, 5,4% – прочее. [7]

Большая часть российских компаний не только занимается закупкой полипропиленовых отходов, но и перерабатывает, продает или использует вторичный ПП. Для этого, в основном, применяется технология экструдирования очищенных отходов, после чего они дробятся. В результате получается вторичный гранулированный материал, пригодный для производства многих изделий. Благодаря своим широким свойствам и уникальным характеристикам вторичный ПП может использоваться во многих сферах производства: упаковок для товаров, пластиковых профилей и листов, пленок, элементов мебели.

Исследование биodeградируемых свойств полимеров. В качестве модифицирующей добавки для повышения способности к биоразложению всех трех материалов нами был выбран натуральный каучук (НК). Для проведения лабораторных исследований были

изготовлены смеси выше обозначенных вторичных полимеров и натурального каучука за счет смешивания последнего с полимером в различных пропорциях. В ходе проведения ряда экспериментов планируется провести оценку полученных смесей на биоразлагаемость, исследовав следующие ключевые показатели: показатель текучести расплава, физико-механические свойства (прочность, твёрдость, эластичность и т.д.). Будут проведены климатические испытания на везерометре, термомеханические испытания на ДСК. Кроме этого, нам необходимо оценить термическую стабильность ТГА, методом электронной микроскопии определить структуру распределения каучука.

В результате мы получим сравнительную характеристику свойств вторичных полимеров в чистом виде и смеси этих полимеров с НК. В дальнейшем будут сделаны выводы о целесообразности введения натурального каучука в полимер на основании полученных биodeградируемых свойств исследуемых материалов.

Приведенные в этой статье данные еще раз подчеркивают актуальность проблемы необходимости раздельного сбора, переработки и утилизации полимеров, а обозначенный метод получения биodeградируемых полимерных материалов, предположительно, позволит в дальнейшем существенно снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Постановление Кабинета Министров № 181 от 25.03.2017 «Об утверждении Порядка сбора твердых коммунальных отходов (в том числе их раздельного сбора) на территории Республики Татарстан» [Электронный ресурс]. URL: http://prav.tatarstan.ru/docs/post/post1.htm?page=2&pub_id=908176 (дата обращения: 18.04.2017).

2. Масталыгина Елена Евгеньевна. Структура, свойства и биоразлагаемость тройных композиций - полипропилен, полиэтилен низкой плотности и природные наполнители: диссертация кандидата Химических наук: 02.00.06; [Место защиты: Институт биохимической физики им.Н.М.Эмануэля Российской академии наук].- Москва, 2016.

3. Официальный сайт ООО «Ростполипласт». Полиэтилен низкого давления. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rostpoliplast.ru/products/vtorichnaya-granula/poliehtilen-nizkogo-davleniya> (дата обращения: 16.04.2017).

4. Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики. Центр развития. Рынок крупнотоннажных полимеров. Часть I. Полиэтилен (№ 12. Рынок крупнотоннажных полимеров) [Электронный ресурс]. URL: <http://dcenter.ru/rynok-kрупnotonnazhnyx-polimerov-chast-i-polietilen/> (дата обращения: 16.04.2017).

5. Производство изделий из пластмассы [Электронный ресурс]. URL: <http://www.poliiolefins.ru/stat/info/718-poliamid-steklonaplnennyj.html> (дата обращения: 21.04.2017).

6. Официальный сайт Alto Consulting Group, Рынок полиамида. Текущая ситуация и прогноз 2017-2021 гг. [Электронный ресурс]. URL: <http://alto-group.ru/otchet/marketing/568-rynok-poliamida-tekushhaya-situaciya-i-prognoz-2015-2019-gg.html> (дата обращения: 17.04.2017).

7. Пост-релиз конференции «Полипропилен 2016». Организатор – INVENTRA в составе Группы CREON [Электронный ресурс]. URL: http://www.creonenergy.ru/news/post_relizy/detailPost.php?ID=116792 (дата обращения: 20.04.2017).

*Нурғалиева Г.О.,
Жумадуллаева А.О.,
Джусупбеков У.Ж.*

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова

ПОЛУЧЕНИЯ ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Известно, что гуминовые соединения обладают сорбционными, ростостимулирующими, структурообразующими, влагоудерживающими свойствами, эти свойства гуминовых веществ можно улучшить путем химической модификации и введением в их состав дополнительных функциональных групп [1, 2]. Модифицирование гуминовых веществ фосфогипсом и полимерными соединениями усиливает эту способность, а также расширяет спектр их применения. В связи с этим, представляется актуальным проведение исследований по химической модификации гуминовых соединений фосфогипсом, полиакриламидом и их смесью, установлению зависимости состава и свойств модифицированных композиционных гуминовых материалов от условий процесса.

Целью данной работы является определение оптимальных условий получения модифицированных гуминовых материалов, наработка их опытных образцов, исследование их состава и свойств химическими и физико-химическими методами.

В качестве исходных компонентов использовали гумат натрия, фосфогипс и полиакриламид. Процесс взаимодействия гумата натрия с фосфогипсом, полиакриламидом и их смесью осуществлялся следующим образом: в термостатируемый стакан помещался навеска фосфогипса либо полиакриламида либо их смесь, туда же добавлялся раствор гумата натрия, затем полученная суспензия интенсивно перемешивалась при заданном соотношении исходных компонентов в течение заданного времени при определенной температуре.

На основании экспериментальных данных установлено, что повышение температуры процесса от 20 до 80°C способствует увеличению содержания общего, воднорастворимого и усвояемого фосфора [3], выхода гуминовых веществ [4], суммарного объема пор и статической обменной емкости [5, 6] модифицированных образцов. Однако, при температуре процесса более 40 °C при использовании для модификации гумата натрия полиакриламида и смеси фосфогипса и полиакриламида, и при температуре взаимодействия более 60 °C при применении в качестве модификатора гумата фосфогипса, происходят процессы деструкции гуминовых соединений, что приводит к изменению состава и свойств получаемых продуктов.

В ходе проведенных работ выявлено, что увеличение времени модификации гумата натрия фосфогипсом, полиакриламидом и их смесью от 10 до 90 мин приводит к повышению содержания всех фосфатных форм, выхода гуминовых веществ, суммарного объема пор и статической обменной емкости. При этом повышение продолжительности процесса более 60 мин не способствует значительному повышению указанных показателей.

Показано, что при соотношении в системах «гумат натрия-фосфогипс» и «гумат натрия-полиакриламид»=1:5, и «фосфогипс-гумат натрия-полиакриламид»=1:5:0,3 полученные образцы модифицированных гуминовых материалов обладают хорошими физико-механическими свойствами, а также характеризуются высокими удобрительными показателями по содержанию общего фосфора, воднорастворимых и усвояемых фосфатных форм, выходу гуминовых веществ.

Результаты проведенных опытов показывают, что сушка модифицированных полиакриламидом образцов допустима при температуре не выше 80 °C, а сушка модифицированных фосфогипсом и смесью фосфогипса и полиакриламида – 90-100 °C.

На созданной укрупненной установке отработаны оптимальные условия и технологические параметры процесса получения модифицированных гуминовых материалов. Процесс осуществлялся следующим образом: в реактор подается 100 г

измельченного до фракции 0,25 мм фосфогипса, либо 0,25-0,3 г полиакриламида либо их смесь в соотношении 1:5:0,3 туда же из емкости направляется расчетное количество гумата натрия. Затем образовавшаяся в реакторе пульпа перемешивается при температуре 40-60°C в течение 60 мин. После завершения процесса, полученная пульпа сушилась в сушильном агрегате при температуре 80-100°C до постоянного веса.

В ходе проведенных работ на укрупненной установке наработаны опытные партии модифицированных композиционных гуминовых препаратов. В наработанных образцах определяли содержание $P_2O_{5\text{общ.}}$, $P_2O_{5\text{усв.}}$, $P_2O_{5\text{водн.}}$, выход гуминовых веществ (таблица 1), содержание суммарного объема пор и статической обменной емкости (таблица 2).

Из данных таблицы 1 видно, что полученные продукты имеют высокое содержание всех форм фосфора с высокими коэффициентами усвоения ($K_{\text{усв.}}=94,70-96,27\%$ и $K_{\text{водн.}}=48,51-51,51\%$) и физиологически активных гуминовых соединений (37,80-51,94%). Нарботанные образцы не гигроскопичны, не слеживаются, хорошо рассеиваются. Установлено, что высокая активность гумата натрия способствует переводу труднорастворимых фосфатных форм в усвояемые и воднорастворимые формы.

Таблица 1

Характеристика модифицированных композиционных гуминовых материалов

Образцы	Содержание P_2O_5 , мас. %			$K_{\text{усв.}}$, отн. %		Выход гуминовых веществ, мас. %
	общ.	усв.	водн.	усв.	водн.	
МГР-1	1,32	1,25	0,68	94,70	51,51	51,94
МГР-2	-	-	-	-	-	37,80
МГР-3	1,34	1,29	0,65	96,27	48,51	46,70

Из анализа данных таблицы 2 следует, что наработанные образцы модифицированных композиционных гуминовых препаратов по содержанию суммарного объема пор и статической обменной емкости отличаются. Это свидетельствует, что полученные продукты характеризуются различной влагоудерживающей способностью. Так, суммарный объем пор и статическая обменная емкость у образца МГР-1, полученного модификацией гумата натрия фосфогипсом составляет соответственно 0,2355 $\text{см}^3/\text{г}$ и 24,32 мг-экв/г, у образца МГР-2, полученного при модификации гумата полиакриламидом соответственно – 0,2293 $\text{см}^3/\text{г}$ и 26,37 мг-экв/г, а у образца МГР-3, полученного при модификации гумата натрия их смесью соответственно – 0,4394 $\text{см}^3/\text{г}$ и 27,11 мг-экв/г.

Таблица 2

Характеристика модифицированных композиционных гуминовых материалов

Образцы	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	СОЕ, мг-экв/г	Содержание кислотных групп, мг-экв/г	
			СООН	ОН _{фен.}
МГР-1	0,2355	24,32	0,21	1,81
МГР-2	0,2293	26,37	0,18	1,77
МГР-3	0,4394	27,11	0,23	1,83

Результаты функционального анализа [7] полученных модифицированных композиционных гуминовых материалов (таблица 2) согласуются с литературными данными и подтверждают данные химического анализа. Установлено, что содержание связанных карбоксильных и фенольных групп увеличивается по ряду: МГР-3>МГР-1>МГР-2. Например, при взаимодействии гумата натрия смесью фосфогипса и полиакриламида содержание связанных карбоксильных групп и фенольных гидроксидов составляет соответственно 0,23 и 1,83 мг-экв на 100 г органической массы, с фосфогипсом содержание замещенных групп соответственно – 0,21 и 1,81 мг-экв/г, а с полиакриламидом количество связанных групп соответственно – 0,18 и 1,77 мг-экв/г. Однако, полного замещения карбоксильных и фенольных гидроксильных групп не происходит. Видимо, в реакциях ионного обмена и комплексообразования участвуют другие функциональные группы, содержащиеся в гумате натрия.

Идентификация полученных образцов композиционных гуминовых материалов осуществлялась сопоставлением результатов ИКС, ДТА и электронной микроскопии с литературными данными [8, 9]. На ИК-спектрах модифицированных гуматсодержащих материалов (рисунок 1) имеются широкие и сильные полосы поглощения при 3570-3565, 3445-3420 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями гидроксильных групп, полосы в области 3105-3100 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям ОН-групп в комплексных соединениях, а в области 3005-2990, 1615-1605 и 1425-1380 см^{-1} происходит наложение полос поглощения валентных колебаний ОН-групп в полимерах и хелатных соединениях, карбоксилат-ионов и фенольных групп гуминовых соединений с валентными и деформационными колебаниями амидных групп полиакриламида. Полосы поглощения различной интенсивности в области 1120-1115, 1010-1000, 780-770, 650-610, 540-525 и 470-465 см^{-1} соответствуют связям гидроксильных, карбоксильных, фенольных, хиноидных, N-H-групп и фосфат-ионов. Следует отметить, что из-за наложения полос поглощения гуматов, полиакриламида и фосфат-ионов происходит их смещение и слияние.

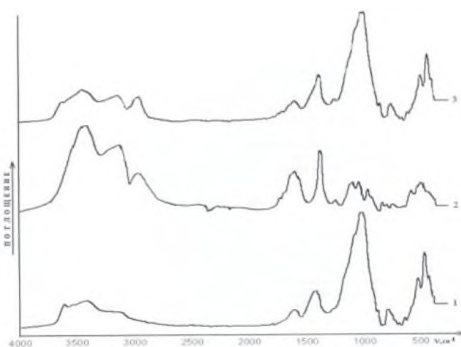


Рис. 1. ИК-спектры модифицированных фосфогипсом (1), полиакриламидом (2) и смесью фосфогипса и полиакриламида (3) образцов гуминовых материалов

На рисунке 2 приведены электронно-микроскопические снимки исследуемых образцов, которые представлены зернами различной величины. Размеры частиц: от долей микрон до 123 мкм. Форма частиц как изометричная, так и продолговатая с неявно выраженными гранями. При модификации гумата натрия полиакриламидом происходит укрупнение мелких частиц, появляются плоские, табличатые кристаллы.

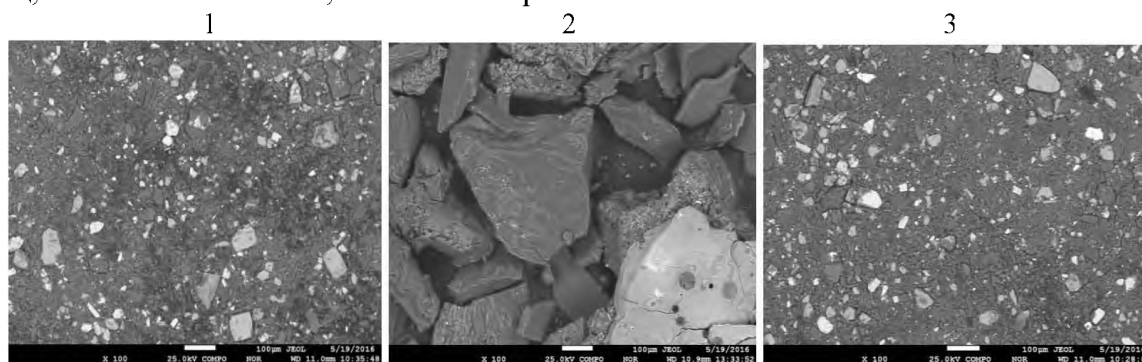


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок модифицированных образцов гуминовых материалов

Таким образом, на укрупненной установке отработаны оптимальные технологические условия и параметры процессов получения композиционных гуминовых материалов, наработаны их опытные партии. На основании проведенных исследований установлена зависимость состава и свойств наработанных продуктов от природы модификатора. Методами химического и физико-химического анализа определены состав и свойства новых видов гуминовых материалов. Показана сложность и многокомпонентность состава наработанных образцов модифицированных гуминовых материалов, образование ионных и

координационных соединений. Полученные продукты имеют высокое содержание всех форм фосфора и гуминовых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яркова Т.А. Химическая модификация структуры торфяных гуминовых кислот с целью повышения их биологической и сорбционной активности: дисс... канд. хим. наук: 15.17.07. – М.: РХТУ, 2007. – 138 с.
2. Попов А.И. Гуминовые вещества свойства, строение, образование. – Санкт-Петербург: Изд-во С-ПбГУ, 2004. – 248 с.
3. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / под ред. И.К. Кротовой. – М.: Химия, 1975. – 134 с.
4. ГОСТ 9517-1994. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. – Введ. 1997-01-01. – Минск: Изд-во стандартов, 1996. – 8 с.
5. ГОСТ 17219-71: Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде. – Введ. 1988-03-08 – М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1988. – 4 с; ил.
6. ГОСТ 10897-74. Методика определения обменной емкости катионного гидрогеля. – Введ. 1974-01-07. – М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1974. – 5 с; ил.
7. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. – М.: МГУ, 1981. – 271 с.
8. ИК-спектроскопия в неорганической технологии /под ред. Зинюка Р.Ю., Балыкова А.Г., Гавриленко И.Б., Шевякова А.М. – Л.: Химия, 1983. – 160 с.
9. Сильверстейн Р., Басслер Г., Меррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: Наука, 1977. – 308 с.

*Розов Р.М.,
Борисова Н.В.,
Устинова Т.П.*

*Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО СГТУ имени Гагарина Ю.А.,
г. Энгельс, Россия,*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ НИТЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДНОЙ МАТРИЦЫ

В настоящее время модификация полимерных композиционных материалов — интенсивно развивающееся направление, позволяющее на основе известных полимеров разрабатывать технологии получения качественно иных материалов с комплексом улучшенных эксплуатационных свойств[1]. К числу перспективных вариантов направленного регулирования свойств полиамидной матрицы относится использование волокнистых наполнителей[2].

В данной работе исследована возможность применения базальтовой нити (рисунок 1, таблица 1) в качестве наполнителя ПА-6, вводимого в полимеризующуюся систему на стадии его синтеза.



Рис. 1. Исследуемая базальтовая фибра

Таблица 1

Характеристика базальтовой нити

Показатели	Базальтовая рубленая нить
Диаметр монофиламента [мкм]	13
Длина отрезка [мм]	6.4;
Непрорубы	< 3% или по согласованию с потребителем
Тип замасливателя	Силановый
Содержание замасливателя (% масс.)	0.06-0.10
Совместимость	Водные среды
Влажность (% масс.)	6-9

Примечание: Производитель ООО «Каменный век», г. Дубна, Московская область

Для изучения влияния базальтовой нити на свойства наполненного ПА-6 их содержание в композите изменяли от 0,5% до 10% от массы капролактама. Базальтовую нить предварительно измельчали на рубочных машинах барабанного типа, длина отрезка 6 мм. (табл.2).

Таблица 2

Деформационно прочностные характеристики полиамида 6, наполненного базальтовой нитью

Показатель Состав	Разрушающее напряжение, МПа, при			Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа
	растяжении	сжатии	изгибе		
ПА-6	44±1	108±2	71±1	19±0,5	100±2
ПА-6 + 0,5% БН	28±2	80±4	49±3	10±1	111±3
ПА-6 + 1,0% БН	30±3	84±3	47±4	10±0,5	118±4
ПА-6 + 1,5% БН	31±3	86±3	48±3	12±0,5	121±3
ПА-6 + 2 % БН	31±2	85±2	49±3	14±1	126±2

ПА-6 + 2,5% БН	31±3	86±4	49±2	15±0,5	126±3
ПА-6 + 5% БН	32±2	85±2	56±4	15±0,5	129±2
ПА-6 + 7,5% БН	45±2	88±2	60±3	15±1	134±2
ПА-6 + 10% БН	48±2	109±3	66±3	21±1	183±2

Из приведенных данных следует, что ведение базальтовой нити в количестве 10% приводит к повышению разрушающего напряжения при растяжении на 8%, разрушающего напряжения при сжатии 9%, ударной вязкости на 10%, твердости по Бринеллю на 83% от исходного полиамида 6 при практическом сохранении остальных показателей.

Таким образом, данные предварительного эксперимента ставят задачи отработки технологии введения базальтовых нитей на стадии синтеза ПА-6, что является предметом дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер [и др.]; под ред. А.А. Берлина.-4-е изд., испр. и доп. - СПб.: Профессия, 2014. - 592 с., ил.

2. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К.Е. Перепелкин.-СПб.: НОТ, 2009.-386 с.

*Садыков Р.А.,
Рахматуллина А.П.*

*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Войлошников В.М.
ООО «Весто»*

ПОВЫШЕНИЕ ПРЕДЕЛА ОГНЕСТОЙКОСТИ СИЛИКОНОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Композиционные материалы на основе силиконовых каучуков обладают широким диапазоном рабочих температур (от -60 °С до +250 °С). Благодаря высокой термостойкости силиконовые композиты широко применяются в авиакосмической отрасли, атомных и тепловых электростанциях, автомобиле и судостроении, строительстве и в быту. Однако растущие с каждым годом требования к пожарной безопасности заставляют искать новые способы повышения предела огнестойкости силиконовых композиционных материалов.

Исходя из этого, модификация существующих и разработка новых силиконовых композиционных материалов является сегодня весьма актуальной проблемой.

Одним из путей решения данной проблемы является разработка модификаторов на основе продуктов деструкции отходов силиконовых резин и вспучивающегося антипирена.

Предприятие ООО «Весто» (г. Казань) разработало и успешно внедрило технологию переработки отходов силиконовых резин [1, 2]. Конечной стадией процесса химической деструкции является получение «олигомерной» фракции [3], которая может быть использована при производстве силиконовых герметиков промышленного и бытового назначения [4]. Практический результат – повышение физико-механических и эксплуатационных показателей конечного продукта, а также удешевление процесса производства силиконовых герметиков за счет частичной замены дорогостоящего импортного пластификатора – полиметилсилоксана-100.

ФГБОУ ВО «КНИТУ» совместно с ООО «Весто» разработали уникальную модифицирующую добавку на основе «олигомерной» фракции и вспучивающегося

антипирена, которая может использоваться при получении огнестойких силиконовых герметиков различного назначения. Основным результатом использования данного модификатора является существенное повышение огнезащитных свойств конечного продукта. Это достигается за счет образования при пожаре механически прочной вулканической пены (эффект вспучивания), существенно снижающей теплопроводность покрытия (рисунок).



Рис.1. Исходный (справа) и после огневого воздействия (слева) силиконовый огнестойкий герметик (Т=340 °С, 3 часа)

Наряду с повышением огнезащитных свойств, использование модифицирующей добавки в количестве 4 % мас. в рецептуре силиконового герметика приводит к увеличению условной прочности при разрыве на 50 %, относительного удлинения на 25 %, адгезии материала к металлическим поверхностям в 2 раза (таблица).

Таблица 1

Технические параметры огнестойких силиконовых герметиков с различным содержанием модифицирующей добавки

Наименование показателей	Содержание добавки, % мас.			
	0	2	4	6
Жизнеспособность, мин.	30 – 120			
Твердость по Шору А, у.е.	35-40			
Прочность связи при отслаивании, кг/см	0,9	1,1	1,8	1,85
Условная прочность при разрыве (f_p), МПа	1,4	1,5	2,1	1,7
Относительное удлинение (ϵ), %	125	130	150	135
Коэффициент вспучивания	0	2,0	5,0	7,2
Физико-механические показатели вулканизатов после выдержки в масле марки СЖР-1 (3 суток, Т=25 °С)				
Δf_p , %	-28,6	-20,0	-16,7	-30,8
$\Delta \epsilon_p$, %	-15	-12	-10	-10
Степень набухания образцов в масле СЖР-1, % мас.	4,2	4,0	3,5	5,0

На опытный образец огнестойкого силиконового герметика с использованием модифицирующей добавки (4 % мас.) было получено заключение от «Испытательной пожарной лаборатории по Республике Татарстан», согласно которому материал относится к группе горючести Г1 (слабогорючие).

Это означает, что материал является трудновоспламеняемым, имеет малую дымообразующую способность, по токсичности продуктов горения относится к малоопасным. Важной особенностью является также то, что материал не поддерживает горение.

Разработанный продукт будет широко востребован в области атомной энергетики (огнезащита кабельного и вентиляционного хозяйства), строительстве (огнезащита стальных

строительных конструкций, дверных и оконных проемов), авиастроении (герметизация топливных узлов и механизмов, головных обтекателей), в военно-промышленном комплексе РФ (огнезащита военной инфраструктуры).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2412219 Российская Федерация, МПК⁶ С 08 J 011/04. Способ переработки полисилоксановых резиносодержащих отходов / Войлошников В.М., Шмелёв И.Г., Каримова Д.Р.; заявитель и патентообладатель ООО «Весто». – № 2009148559/04; заявл. 25.12.2009; опубл. 20.02.2011; Бюл. № 5.

2. Пат. 2572786 Российская Федерация, МПК⁸ С 08 J 11/04, С 08 G 77/06. Способ получения циклосилоксанов и низкомолекулярного полидиметилсилоксана / Ежов М.В., Шмелёв И.Г., Войлошников А.В., Войлошников В.М., Тарамасова Д.Р.; заявитель и патентообладатель ООО «Весто». – 2013152311/04; заявл. 25.11.2013; опубл. 20.01.2016; Бюл. № 2.

3. Садыков, Р.А. Исследование деструкции отходов силоксановых резин и свойств полученных деструктатов / Р.А. Садыков, А.П. Рахматуллина, Д.В. Бескровный, В.М. Войлошников // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19. – № 21. – С. 45-48.

4. Садыков, Р.А. Использование продуктов деструкции отходов силоксановых резин для получения герметиков бытового назначения / Р. А. Садыков, А. П. Рахматуллина, В. М. Войлошников // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18. – № 8. – С. 104-106.

*Седых В.А.,
Королева Е.В.,*

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»
Челноков П.А.*

ООО «СИБУР Инновации»

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

В производстве каучуков и резин на их основе преобладают следующие тенденции [1]: расширение природы наполнителей резин и жидкофазное наполнение синтетических каучуков на стадии их выделения. Помимо технического углерода и белой сажи, каучуки наполняют нанодисперсными сшитыми полимерными наполнителями (НСПН). Традиционным путем (т.е. «сухим» смешением) частицы НСПН распределить в матрице каучука невозможно.

Цель работы – отработка элементов технологии получения нанодисперсных сшитых полимерных частиц радикальной полимеризацией в эмульсии для последующего жидкофазного наполнения эмульсионного каучука.

Смешивали водную фазу, содержащую эмульгатор и инициатор, со стиролом, бутадиеном, гидроксипропилметакрилатом (ГПМА) и дивинилбензолом (ДВБ). Соотношение углеводородной фазы к водной выдерживали равным 100/865.

Регулирование конверсии мономеров, размера полимерных частиц включало подбор природы и концентрации инициатора, эмульгатора, рН водной фазы.

Оценку степени превращения мономеров осуществляли по убыли давления в аппарате и приросту сухого остатка образующегося латекса.

Установлено, что содержание персульфата калия (ПСК) 1,5 масс. ч. на 100 масс. ч. мономеров обеспечило синтез с приемлемой конверсией мономеров (рис. 1). В присутствии эмульгатора – мыла таллового масла и рН=8,4 получен НСПН с размером частиц 45,7 нм.

Большой индукционный период полимеризации мономеров объяснялся низким рН = 8,4.

Осуществлен синтез НСПН в присутствии эмульгатора – мыла таллового масла при $pH=10,5$ (рис. 2).

С целью облегчения взаимодействия НСПН с агентом межфазного сочетания и поверхностью частиц белой сажи при приготовлении резиновых смесей обогащали поверхность глобул гидроксильными группами. Для этого осуществили двухстадийный ввод мономеров: сначала бутадиен, стирол, ДВБ и, в завершающий период синтеза, ГПМА.

Увеличение степени сшивки проводили повышением доли ДВБ с 2 до 8 масс. ч. на 100 масс. ч. мономеров. Изменение содержания сшивающего агента влияло на кинетику процесса. С увеличением доли ДВБ возросла продолжительность индукционного периода полимеризации.

Таким образом, воспроизведены технология синтеза нанодисперсного сшитого полимерного наполнителя радикальной полимеризацией в эмульсии с различной степенью сшивки и обогащением поверхности частиц гидроксильными группами, а также приемы регулирования этих показателей.

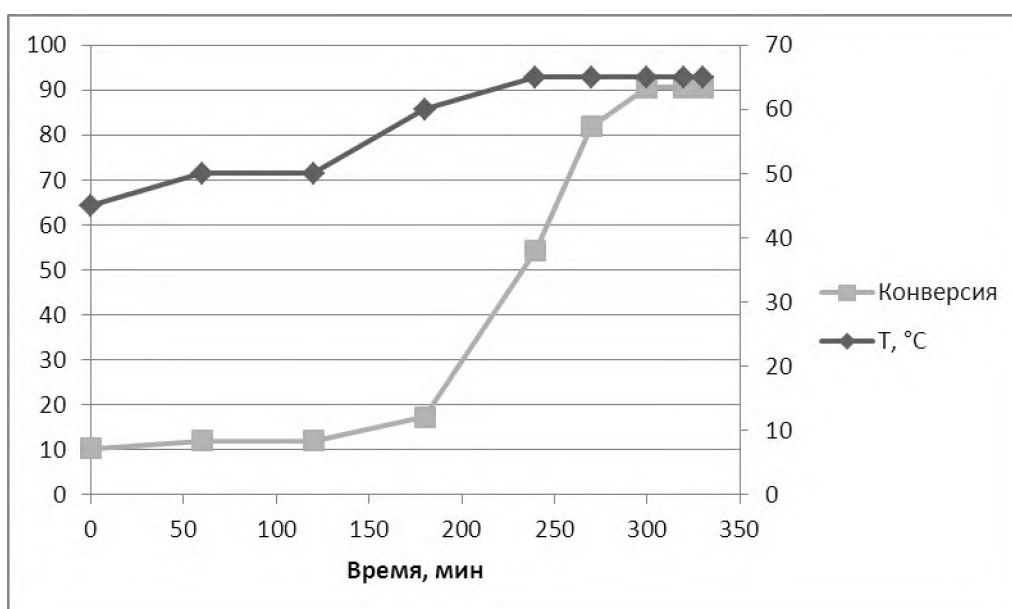


Рис. 1. Влияние температурного режима на кинетику роста конверсии мономеров при содержании инициатора ПСК 1,5 масс. ч. и $pH=8,4$

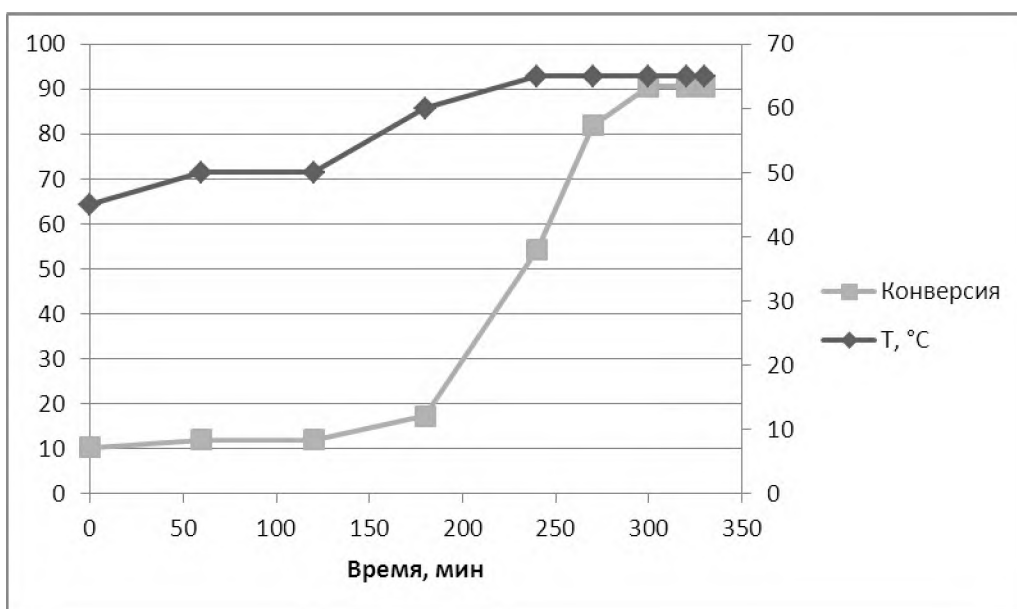


Рис. 2. Влияние температурного режима на кинетику роста конверсии мономеров при содержании инициатора ПСК 1,5 масс. ч. и рН=10,5

ЛИТЕРАТУРА

1. Гришин, Б.С. Развитие интегральных технологий производства усиленных эластомерных композитов / Промышленное производство и использование эластомеров // №3, 2014. С. 3-11

*Фарвазева А.А.,
Сугоняко Д.В.,
Зенитова Л.А.,
Нгуен Зуй Хынг,
Нго Хонг Нгиа*

Казанский национальный исследовательский технологический университет

ПЛАЗМОМОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДИОКСИД КРЕМНИЯ – НАПОЛНИТЕЛЬ ПОЛИЭТИЛЕНА

Одним из способов модификации полимерных композиционных материалов является наполнение. Наполнители – это органические и неорганические вещества, которые добавляют в полимер для улучшения его эксплуатационных или технологических свойств, а также для снижения стоимости полимерных изделий [1].

Одним из универсальных наполнителей в производстве резинотехнических изделий и пластмасс является диоксид кремния. Диоксид кремния представляет собой белого или желтоватого цвета порошок и имеет бесцветные кристаллы с очень высокой твердостью и прочностью.

В полимерной промышленности в основном используется аморфный диоксид кремния для улучшения физико-механических свойств получаемого изделия. Одним из известных торговых наименований аморфного диоксида кремния является «аэросил». Аэросил получают взаимодействием газообразного четыреххлористого кремния с парами воды в специализируемых условиях при высоких температурах.[2]

Также известен способ получения диоксида кремния методом пиролиза рисовой шелухи и соломы с чистотой продукта 99,99 % [3].

Однако, полученный таким способом диоксид кремния отличается от обычного синтетического внешним видом, свойствами, составом и размерами частиц. Было проведено

исследование и сравнение свойств аэросила и диоксида кремния растительного происхождения (растительный SiO₂).

Методом инфракрасной спектроскопии определен молекулярный состав веществ. Результаты ИК-спектроскопии показали, что на графике поглощения ИК-излучения растительного SiO₂ обнаружен пик, соответствующий алюмосиликату и дополнительный неидентифицируемый пик с волновым числом 3700 см⁻¹. В составе аэросила содержится только диоксид кремния.

Рентгенофлуоресцентный анализ (табл. 1) обоих типов диоксида кремния показал, Количество соединений железа в диоксиде кремния растительного происхождения выше ~ в 2,5 раза по сравнению с таковыми в аэросиле. Однако их содержание очень мало. Также в диоксиде кремния растительного происхождения выше содержание соединений кальция. Содержание соединения других металлов в обоих видах диоксида кремния примерно одинаково.

Таблица 1

Элементный анализ на приборе СУР-02 «Реном ФВ»

О бразец	Аэросил	Диоксид кремния растительного происхождения
Fe	0,0108	0,0268
Si	99,7744	99,6756
C a	0,2015	0,2837
Z n	0,0077	0,0085
Zr	0,0056	0,0055

С помощью оптического микроскопа определен размер частиц обоих видов диоксида кремния. На рис. 1 представлены изображения частиц диоксида кремния при увеличении в 500 раз.

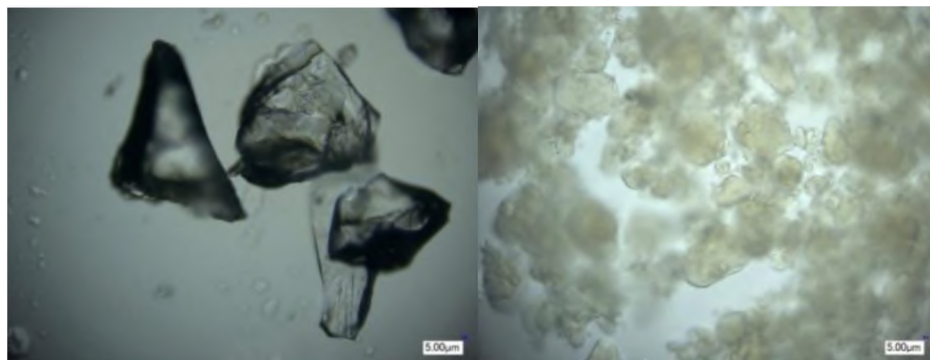


Рис. 1. Микрофотография диоксида кремния растительного происхождения и аэросила

Известно, что частицы аэросила имеют наноразмеры, примерно 7- 14 нм, однако, из-за склонности к агрегации определить истинные размеры частиц с помощью оптического микроскопа невозможно. Размеры частиц растительного SiO₂ варьируется от 100 до 200 мкм. Размеры агломератов аэросила составляют 5 -100 мкм.

Далее было исследовано влияние вида наполнителя на физико-механические свойства ПКМ на основе полиэтилена.

В ходе исследований показателей твердости, прочности на растяжение и относительного удлинения, выяснено, что свойства образцов ПКМ наполненных растительным SiO₂ идентичны свойствам ПКМ наполненных аэросилом. Наибольший показатель прочности достигается при наполнении полиэтилена диоксидом кремния 5 и 10 %. При содержании наполнителя выше 10 % ПКМ теряет свою эластичность и материал становится очень хрупким.

Для наполненных ПКМ очень важным является адгезия пары полимер-наполнитель. Межфазное взаимодействие на границе раздела фаз является показателем, от которого зависят прочностные и эксплуатационные свойства конечного продукта. Теоретически оценить силы адгезии удастся приближённо, так как несовершенны уравнения, по которым рассчитываются силы межмолекулярных связей. Кроме того, реальное число связей на единицу площади неопределимо, при этом оно всегда меньше теоретического. Это обуславливает исследования по увеличению прочности соединения. Для обеспечения повышенной прочности соединения удельную поверхность стремятся повысить, например специальной обработки материалов.

Зачастую, применяя модификацию наполнителя можно значительно улучшить показатели эксплуатационных и механических свойств ПКМ на их основе. Для повышения адгезионной способности наполнителей их обрабатывают кислотами, используют электрохимическое окисление, радиационное облучение, наноразмерные наполнители. Использование кислот и щелочей, электрохимическое окисление связано с применением экологически небезопасных агрессивных реагентов, что требует специальных условий применения, хранения и утилизации. Использование же наночастиц или методов радиационного облучения неэкономично за счет дороговизны оборудования или самих реагентов.

Плазменные методы модификации являются экологически безопасными. Обработка ведется в тлеющем, барьерном или высокочастотном разрядах.

Распространенными методами модификации материалов различной физической и химической природы являются обработка в высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазме пониженного давления в диапазоне от 13 до 133 Па [4], и индуктивно-связанной плазмой (ИСП). Главное отличие ИСП от ВЧЕ заключается в том, что ИСП возбуждается (индуцируется) магнитным полем, в то время как емкостной разряд возбуждается и поддерживается за счёт электрического поля (постоянного или переменного). При прочих равных условиях ИСП характеризуется существенно более высокой концентрацией электронов по сравнению с емкостным разрядом.[5].

Регулирование комплекса свойств ПКМ путем плазменной обработки влияет на адгезионные взаимодействия на границе раздела фаз, что позволяет повысить физико-механические свойства изделий на основе модифицированных наполнителей.

В этой связи исследование по сравнению свойств плазмомодифицированных аэросила и диоксида кремния растительного происхождения, а также их влиянию на показатели ПКМ на основе полиэтилена (ПЭ) является актуальным и целесообразным.

Обработка индуктивно-связанной плазмой проводилась при давлении 50 Па, времени в интервале от 10 до 20 с, использовался инертный газ – аргон.

Поскольку диоксид кремния является неорганическим веществом, есть опасность, что обработка ВЧЕ разрядом недостаточно активизирует поверхность, по сравнению с ИСП. Однако, обработка веществ в виде порошков ИСП оказалось затруднительно, из-за забивки транспортных устройств подачи газа и невозможности фиксации времени обработки. Поэтому было целесообразно продолжить эксперимент с емкостной плазмой.

Для обработки ВЧЕ разрядом предварительно аэросил и растительный SiO₂ были помещены в бумажные контейнеры размером 10×10×1 см. При использовании емкостного разряда в качестве плазмообразующих газов были выбраны: воздух, смесь аргона с азотом в соотношении 70:30 и пропан. Давление составляло 26 Па, скорость подачи плазмообразующего газа 0,04 г/мин. Время обработки менялось от 2 до 5 минут, сила тока от 0,3 до 0,7 А, напряжение от 1,5 до 5,5 кВ.

Как показали исследования физико-механических свойств ПКМ, наилучшими прочностными свойствами обладают образцы ПКМ наполненные плазмобработанным в воздухе диоксидом кремния. Оптимальный режим обработки 3 минуты при напряжении равным 1,5 кВ и силе тока 0,3 А.

На рис. 2 и 3 представлены изменение прочности ПКМ в зависимости от содержания наполнителя и типа плазмообразующего газа.

С ростом количества введенного аэросила прочность ПКМ возрастает (рис. 2).

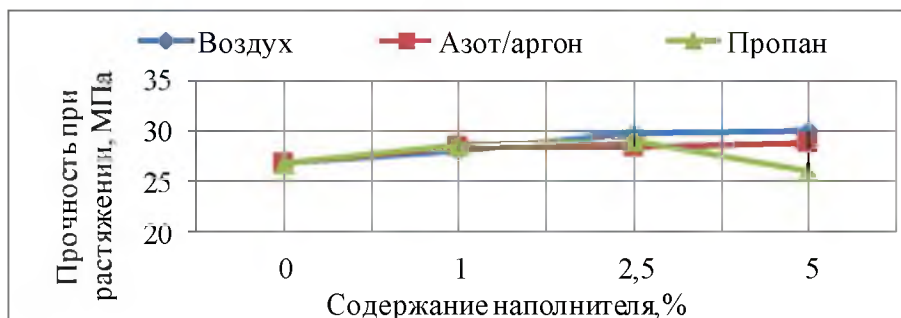


Рис. 2. Изменение прочности ПКМ, наполненных аэросилом, в зависимости от плазмообразующего газа (воздух, азот/аргон, пропан)

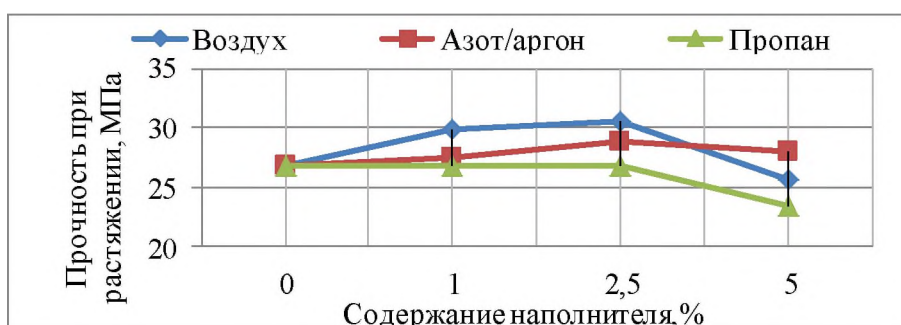


Рис. 3. Изменение прочности ПКМ, наполненных плазмообработанным растительным SiO_2 в зависимости от плазмообразующего газа (воздух, азот/аргон, пропан)

Из рисунка 3 видно, что для образцов, содержащих растительный диоксид кремния, прочность введение 5 % масс приводит к некоторому снижению показателя прочности. Вероятно, что растительный диоксид кремния в количествах выше 2,5% масс приводит к существенному нарушению упорядоченности структуры ПКМ. Также на разупорядочение кристаллической структуры ПКМ оказывают свое влияние существенно большие размеры растительного SiO_2 по сравнению с аэросилом. (см. рис.1).

Сравнение образцов ПКМ, наполненных плазмообработанным аэросилом и диоксидом кремния растительного происхождения, показало, что индукционно плазмообработанный диоксид кремния несколько ухудшает прочность ПКМ, а применение емкостного разряда при определенных режимах обработки исследуемых наполнителей, наоборот, их увеличивает (рис. 4 и 5).

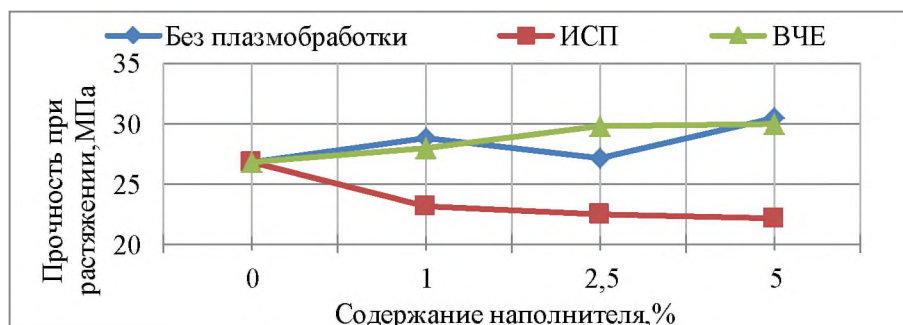


Рис. 4. Изменение прочности ПКМ, наполненных растительным SiO_2 , в зависимости от типа плазмообработки наполнителя

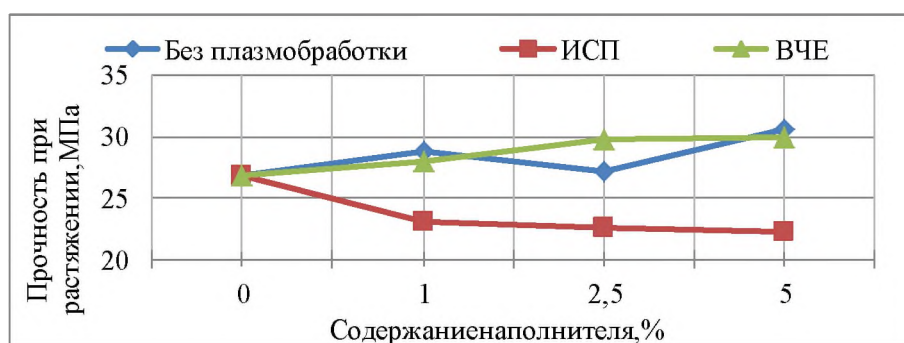


Рис. 5. Изменение прочности ПКМ, наполненных аэросилом, в зависимости от типа плазмообработки наполнителя

Видно, что изменение прочности ПКМ с растительным диоксидом кремния при использовании плазмообработки емкостной плазмой в среде воздуха существенны. Так прочность ПКМ при 2,5 % наполнения растительным диоксидом кремния возросла по сравнению с необработанным аналогом на 14%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия и химическая технология 14 с. [Электронный ресурс] / Справочник химика 21. – Режим доступа: <http://chem21.info/page/24522303705>, свободный.
2. Фарвазева А.А. Научная сессия, (Казань, 4-6 февраля 2016) Изд-во КНИТУ, Казань, 2016, 72 с
3. Земнухова Л.А., Юдаков А.А., Сергиенко В.И. Патент 2245300 РФ, 2005
4. Хаматова В.В. Особенности потока плазмы высокочастотного емкостного разряда при взаимодействии с текстильными материалами: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (01.02.05) / Хаматова Венера Васильевна; КНИТУ, Казань, 1999. 56 с.
5. Клименко Г. К., Ляпин А. А. Конструкции электродуговых плазмотронов. Изд-во МГТУ им. Н.Э Баумана, Москва, 2010, 62 с.

**Фатхинурова Р.Ф.,
Мохнаткина Е.Г.**

*Нижекамский химико-технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»*

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА «НЕОДИМОВОЙ» КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

В настоящее время синтетический полиизопрен получают растворной полимеризацией изопрена в присутствии катализатора Циглера-Натта на основе комплексов переходных металлов титана (Ti-кат.), неодима (Nd-кат.) и литийорганических соединений (Li-кат.).

Катализаторы на основе редкоземельных элементов, сведения о которых появились во второй половине прошлого века, стали прорывом в области синтеза стереорегулярных *цис*-1,4-полидиенов. При всем многообразии разработанных каталитических систем для стереорегулярной полимеризации изопрена, наиболее эффективными оказались каталитические системы, содержащие неодим, которые в настоящее время широко используются в промышленных процессах.

Расширение базы по исследованию и созданию эффективной технологии получения «неодимового» полиизопрена, сможет вывести промышленность СК на новый мировой уровень. Настоящая научно-исследовательская работа посвящена изучению процесса полимеризации изопрена в присутствии «неодимовой» каталитической системы и исследованию характеристик синтезируемого полиизопрена.

В работе представлены результаты лабораторных исследований влияния различной модификации «неодимовой» каталитической системы на свойства получаемого каучука.

*Хабриев И.Ш.,
Хайрутдинов В.Ф.,
Гумеров Ф.М.,
Хузаханов Р.М.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

СМЕШЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ

Использование и применение композиционных материалов на основе смесей полимеров имеет большое практическое значение, поскольку позволяет существенно расширить комплекс свойств полимерных материалов. Ранее в работе [1] при смешении сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА) с различным содержанием винилацетатных звеньев (ВА) были обнаружены необычные свойства. При небольшой разнице в содержании ВА в СЭВА, наблюдается положительное отклонение от аддитивных значений степени кристалличности, оцененной методом ДСК. Однако природа этого явления до конца не исследована.

Следует учесть, что большинство смесей полимеров являются термодинамически несовместимыми, однако такие системы успешно используются в технологической практике. Поэтому смешение полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода представляет несомненный интерес. Поскольку диспергирование растворов смесей СЭВА в среде сверхкритического диоксида углерода позволяет реализовать практически идеальные условия для совместной кристаллизации сополимеров.

И в рамках данной работы представлена реализация процесса получения композитов СЭВА113 и СЭВА115 с использованием метода SEDS [2]. При этом существует большая возможность модификации свойств частиц, таких как размер, диапазон разброса размеров частиц, кристалличность и морфология через варьирование различных характеристик, используемых для этих целей, сверхкритических флюидных сред [3].

Проведено исследование термодинамических характеристик процесса диспергирования полимеров СЭВА113 и СЭВА115 с использованием метода SEDS. Низкая растворимость этих полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода явилась основанием для выбора метода антирастворителя в задаче диспергирования СЭВА. Относительно высокие значения растворимости полимеров СЭВА113 и СЭВА115 в толуоле позволяют сделать прогноз на высокую производительность и энергоэффективность коммерческого процесса. Установлены количественные характеристики предпочтительной для осуществления процесса диспергирования по методу SEDS области сверхкритического флюидного состояния для бинарной системы «толуол - диоксид углерода». Для соответствующих значений режимных параметров осуществления процесса определены значения концентрации CO_2 в тройной системе, обеспечивающие полное осаждение диспергируемой субстанции.

Осуществлено смешение полимеров СЭВА113 и СЭВА115 с использованием метода SEDS. Установлен характер влияния условий осуществления процесса на морфологию получаемого продукта.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведен сравнительный анализ физических свойств смесей полимеров СЭВА113 и СЭВА115 полученных традиционным способом и с использованием метода SEDS. Результаты представлены на рисунке 1-2.

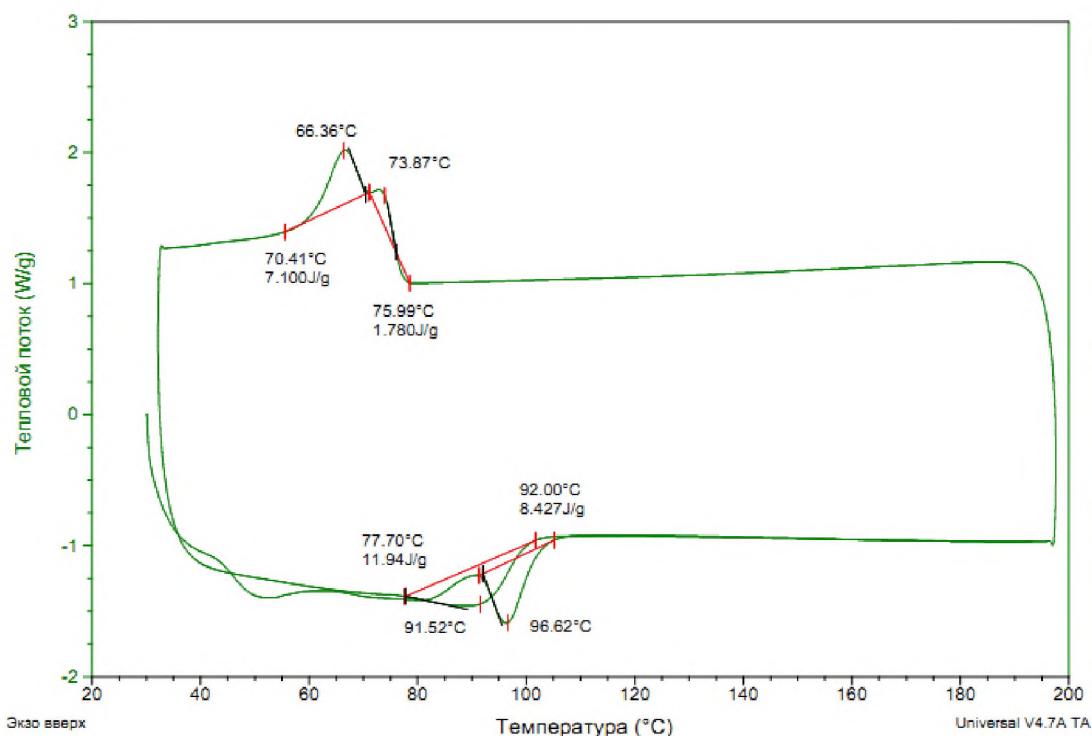


Рис. 1 - Диаграмма плавления смеси СЭВА-113 и СЭВА-115: смешение традиционным методом

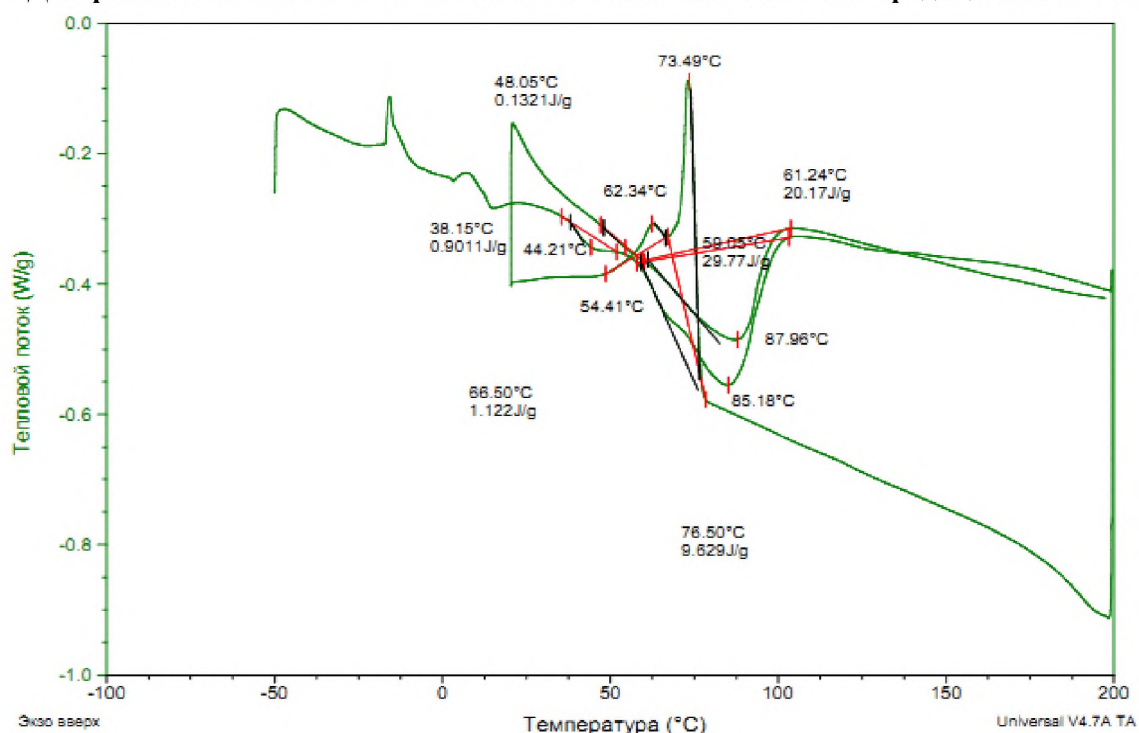


Рис. 2 - Диаграмма плавления смеси СЭВА-113 и СЭВА-115: смешение с использованием метода SEDS.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stoyanov O.V., Khuzakhanov R.M., Stoyanova L.F. and al. Structure of Binary Mixtures of Ethylene-Vinylacetate Copolymers. Polymer Science. 2011. Vol.4. P.118
2. Хабриев И.Ш., Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М. Экспериментальная установка для диспергирования полимеров и фармпрепаратов методом сверхкритического флюидного антирастворителя. Вестник. 2014, Т17, №3.
3. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров /– Казань: ФЭН, 2000. – 328 с

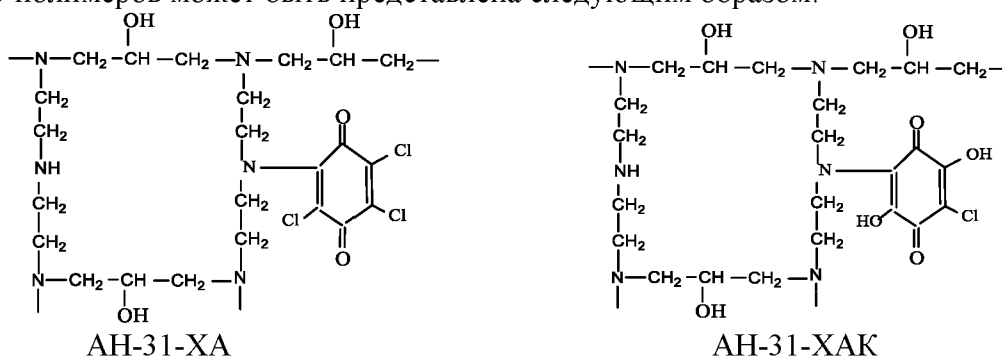
Хакимболатова К.Х.,
Мухитдинова Б.А.,
Ергожин Е.Е.,
Никитина А.И.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы, Республика Казахстан

НОВЫЕ РЕДОКС-ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АНИОНИТА АН-31 ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ СТРОНЦИЯ (II)

Разработка новых и модернизация уже существующих методов переработки, очистки и утилизации жидких радиоактивных отходов от долгоживущих изотопов стронция-90, период полураспада которых составляет 28,7 лет, является актуальной задачей. Одним из основных методов их очистки от ионов стронция (II) является способ сорбционной дезактивации с использованием селективных органических ионитов. Наиболее перспективными являются сорбенты, комплексообразующие группы которых закреплены на готовых полимерных матрицах. Разработка эффективных сорбционных материалов для извлечения радионуклидов из водных растворов актуальна в связи с важностью радиозокологических проблем, вызванных накоплением и распространением радиоактивных загрязнений в окружающей среде.

Нами модификацией промышленного слабоосновного анионита АН-31 хлорсодержащими хинонами: хлоранилом (ХА) и хлораниловой кислотой (ХАК) синтезированы новые редокс-полимеры АН-31-ХА и АН-31-ХАК, обладающие, наряду с окислительно-восстановительными свойствами, комплексообразующей способностью, обусловленной наличием вторичных и третичных аминогрупп. Структура полученных редокс-полимеров может быть представлена следующим образом:



Целью работы является исследование сорбции ионов стронция (II) в статических условиях на промышленном слабоосновном анионите АН-31 и редокс-полимерах на его основе в ОН-форме. Изучено влияние концентрации и рН модельных растворов хлорида стронция, а также времени их контакта с редокс-полимерами на их сорбционные характеристики. Установлено, что анионит АН-31 в интервале концентраций ионов стронция 0,175–2,057 г/л не извлекает их. В отличие от него редокс-полимеры АН-31-ХА и АН-31-ХАК обладают высокими сорбционными свойствами. Их сорбционная емкость по ионам стронция (II) при их извлечении из растворов SrCl₂, содержащих 1,93 г/л стронция и имеющих рН 4,6–5,9, достигает соответственно 385,2 и 446,4 мг/г. Найдено, что равновесное состояние между раствором SrCl₂ и редокс-полимерами АН-31-ХА и АН-31-ХАК устанавливается соответственно за 5 и 3 ч, следовательно, они обладают высокими кинетическими свойствами.

Таким образом, редокс-полимеры АН-31-ХА и АН-31-ХАК характеризуются высокими сорбционными и кинетическими свойствами, благодаря которым могут найти применение для извлечения ионов стронция (II) из сточных вод, образующихся в атомной энергетике.

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЙ ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ КЛЕЙ

Полиуретановый клей занимает верхние строчки в рейтинге самых лучших клеящих материалов. Он применяется во многих отраслях промышленности для склеивания различных материалов – дерево, металл, стекло, керамика и др. [1, 2]

В качестве основных исходных компонентов полиуретановых клеев используют ароматические или алифатические изоцианаты, содержащие в молекуле не менее двух NCO-групп, и гидроксилсодержащие олигомеры. Полиуретановые клеи могут содержать инициаторы отверждения (небольшое количество воды, спирта, водных растворов солей органических кислот и щелочных металлов) и наполнители (диоксид титана, оксид цинка, портландцемент и т.д.). Для лучшего совмещения компонентов и регулирования вязкости в полиуретановые клеи часто вводят растворители (например, ацетон), для повышения начальной липкости – синтетические смолы (например, перхлорвиниловые), для улучшения смачивания поверхности склеиваемых материалов – поверхностно-активные вещества.

Полиуретановый клей может быть одно- и многокомпонентный (двух и более). Однокомпонентный клей отличается простотой использования и большим удобством работы. В его состав входят преполимеры изоцианатов. Благодаря высокой вязкости клея обеспечивается высокое первоначальное схватывание. Взаимодействие изоцианатов с атмосферной влагой приводит к химической реакции. Ее результатом является образование пространственных молекулярных связей, благодаря чему соединение становится максимально прочным [3].



Особенностью однокомпонентного полиуретанового клея является способность увеличиваться в объеме при отверждении. Такое незначительное подвспенивание позволяет заполнить материалом даже самые незначительные зазоры без смещения соединяемых поверхностей. Клеевое соединение отличается стойкостью к резким перепадам температур до 40 °С, криогенным температурам, маслам, бензину, воде, радиации и вибрации. Клеевое соединение из полиуретана устойчиво к воздействию плесени и болезнетворных грибков. Его можно эксплуатировать в достаточно широком температурном диапазоне от -60 до +120 °С [4,5].

К преимуществам однокомпонентного полиуретанового клея относится также и то, что в его составе отсутствуют растворители. В процессе отверждения образуются эластичные и одновременно прочные соединения, благодаря чему они считаются самыми стойкими.

В настоящее время на российском рынке наблюдается большой спектр полиуретановых клеев, но далеко не все они отличаются высокими прочностными характеристиками.

На кафедре технологии синтетического каучука КНИТУ проведены эксперименты по разработке однокомпонентного клея с улучшенными прочностными характеристиками. Для получения образцов клея использовали полиол и изоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата.

В процессе проведения экспериментальных работ получены образцы однокомпонентного клея. Физико-механические свойства образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1

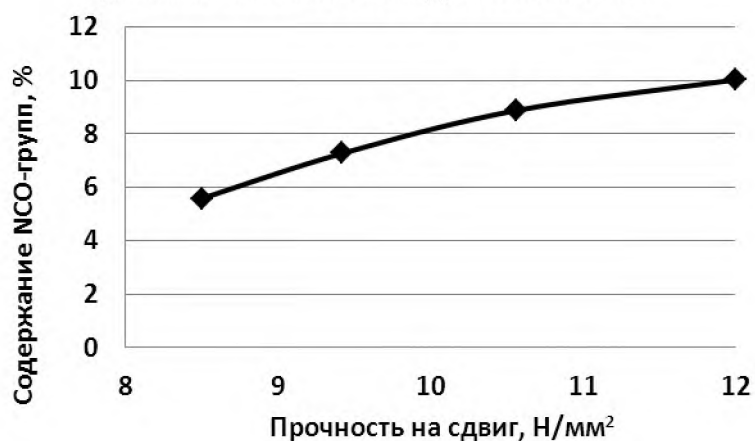
Физико-механические свойства однокомпонентного полиуретанового клея

№	Содержание	Динамическая вязкость, мПа·с	Максимальная	Прочность
---	------------	------------------------------	--------------	-----------

образца	NCO –групп, %	№ шпинделя/ количество оборотов в мин	Фактическое показание вязкости, мПа·с	нагрузка, Н	на сдвиг, Н/мм ²
1	8,50	TL7 / 10 об/мин	5379,3	1183,00	5,60
3	9,42	TL7 / 6 об/мин	7490,9	1528,93	7,28
2	10,56	TL7 / 20 об/мин	2571,4	1864,94	8,88
4	12,00	TL7 / 6 об/мин	7503,2	2106,68	10,03

Из таблицы 1 видно, что физико-механические свойства образцов разработанного клея находятся на высоком уровне по прочностным свойствам – прочность на сдвиг до 10 Н/мм², при этом повышаются при с увеличением содержания NCO-групп. На рисунке 1 эта тенденция прослеживается наглядно.

Рис. 1. Зависимость прочности на сдвиг от содержания NCO –групп в образцах однокомпонентного полиуретанового клея



ЛИТЕРАТУРА

1. Домброу, Б.А. Полиуретаны / Б.А. Домброу, пер. с англ., М.– 1961.
2. promplace.ru/klei-i-kleevye.../odnokomponentnyi-poliuretanovyyi-klei-1794.htm
3. Липатов Ю.С. Структура и свойства полиуретанов / Ю.С. Липатов, Ю.Ю. Керча, Л.М. Сергеев. – Киев, 1970.
4. Райт П. Полиуретановые эластомеры / П. Райт, Л. Камминг, пер. с англ., Л., 1973.
5. Саундерс, Дж.Х. Химия полиуретанов / Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш. – М., 1968. – 469 с.

**Шафиков Р.Р.,
Минигалиев Т.Б.**

*Нижекамский химико-технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»*

ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ

Дегидратация спиртов это реакция получения широкого круга непредельных углеводородов из спиртов. Реакция каталитическая и идёт на кислотном (кислом) катализаторе. Ежегодный рост производства биоэтоанола приводит к формированию коммерческого интереса к данному виду продукции как нефтехимическому сырью и в

частности производства изопрена по методу Лебедева.

На кафедре химической технологии НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ» разработана установка дегидратации спиртов включающая:

- блок управления;
- реакторный блок;
- газометр.

Установка позволяет реализовать различные температурные режимы дегидратации. Катализатор — модифицированная окись алюминия позволяет достигать конверсии 0,8 по изопропанолу и 0,7 по этанолу с получением этилена и пропилена. На данный момент проводится работа по повышению селективности процесса.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА КОНЕЧНЫХ РАЗНОСТЕЙ ДЛЯ РЕШЕНИЯ СИСТЕМ ДУЧП

Сегодня обязательной стадией любой оптимизации является процесс моделирования процесса с максимальным приближением к реальной системе. А как нам известно, почти все изменения параметров протекания процесса описываются с помощью дифференциальных уравнений. И к сожалению решение этих уравнений в ручную, занимает много времени и даёт весьма приближённую картину протекания процесса. Существуют масса программ, написанных под конкретные процессы (теплоперенос, гидравлическое сопротивление, расчёт различных аппаратов), но недостатком этих программ является их узкая специализация (Elcut[1]) или высокая цена лицензии на продукт (Aspen HYSYS). Целью же данной работы является приведение примера, написания данных процедуры на общедоступной программе - Excel (хотя всё равно приходится приобретать Microsoft Office, но она, хотя бы, идёт как встроенная программа на windows, уже при покупке ПК). На главном рабочем окне, и дополнительно используя пакет VBA, мы можем написать любой алгоритм, требуемый для наших расчётов.

Описание работы

В данной работе приведено решение задачи нагрева трубы, с использованием метода конечных разностей, который является численным методом решения дифференциальных уравнений в частных производных (ДУЧП). Основой метода является замена производных разностными схемами.

Разностные схемы представляют собой конечную систему алгебраических уравнений, построенных в соответствии каких-либо дифференциальных задач, содержащих дифференциальные уравнения и дополнительные условия (начальные, граничные условия).

Основными условиями при использовании разностных схем являются: их сходимость, аппроксимация производных, обеспечение устойчивости решения.

В нашем случае, используется описание тепловой поток в теле следующим ДУЧП:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{k}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + q$$

Для преобразования уравнения заменяем частные производные первого и второго порядков на соответствующие им разностные аналоги. Эти преобразования для решения данного уравнения выглядят следующим образом:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_i - u_{i-1}}{\Delta x}; \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{\Delta x^2}$$

Для решения этих задач можно использовать явный и неявный трафареты. Явный трафарет, позволяет, на основании трёх известных температур, рассчитать значение на шаге $j+1$ [2]. Неявный трафарет позволяет решать задачи с использованием метода прогонки через трёх диагональную матрицу, что легко реализуется в современных вычислительных пакетах.

Дополняя данную систему конечно-разностных уравнений нужными начальными и граничными условиями, получаем замкнутую систему уравнений. Эти условия подразделяются на 3 рода:

1-условие постоянно либо изменяется по известному закону: $T = \text{const}/F(x)$

2- производная исследуемой функции равна константе либо функции от

времени: $a \frac{\partial T}{\partial \tau} = \text{const}/F(x)$

3- Функции и производные на границе равны: $a_1 \frac{\partial T_1}{\partial \tau} = a_2 \frac{\partial T_2}{\partial \tau}$

На основе полученных уравнений, строим таблицу в программе Excel, из расчетных узлов с использованием явного трафарета, задаём исходные данные. Вид получаемых трафаретов приведён на рис 1.

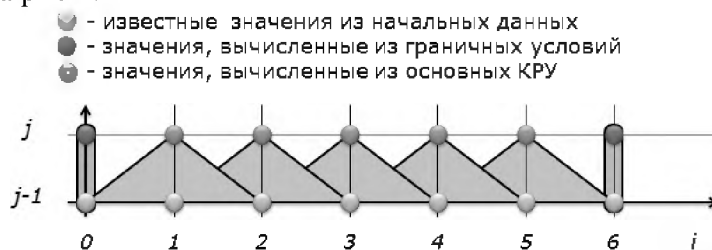


Рис. 1. Принцип работы трафаретов

Так, решая задачу теплового потока мы находим данные по изменению температуры в объёме потока, результаты можно привести в графической форме, рис 2 и рис 3:

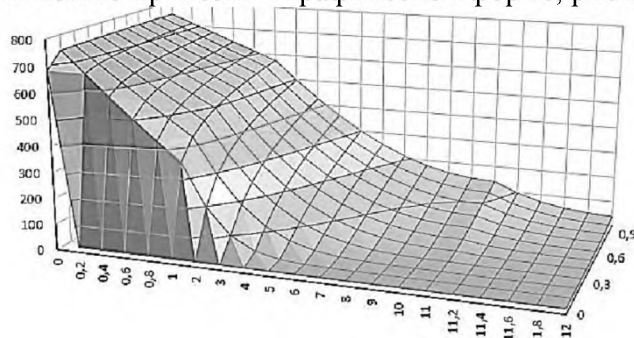


Рис. 2. Изменение температуры тела с двумя перегородками

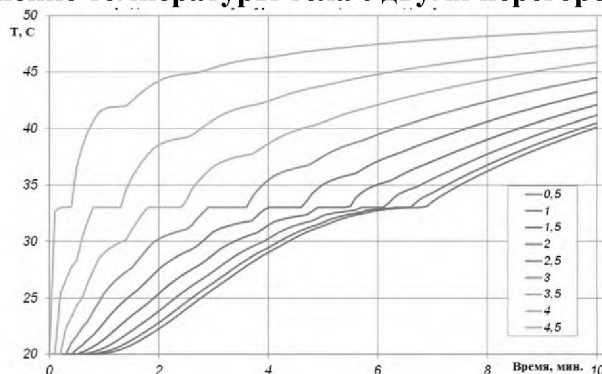


Рис. 3. Двумерный вид расчёта, с фазовым переходом

Вывод: Данная работа позволяет без особых материальных расходов моделировать поведения системы в зависимости от источника возбуждения, и от своих аналогов метод отличается гибкостью, так как позволяет использовать все известные дифференциальные уравнения, которые мы сами и задаём.

ЛИТЕРАТУРА

1. Elcut, Новый вид моделирования полей [Электронный ресурс]// дата обновления: 25.03.2016. URL: http://elcut.ru/feat_r.htm (дата обращения: 25.04.2017).
2. Моделирование технологических и природных систем. Основы построения математических моделей и их решение в различных пакетах / Е. С. Воробьев, Ф. И. Воробьева; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т – Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. – 105 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ТВЕРДОЙ ЧАСТИЦЫ В СПЛОШНОМ ПОТОКЕ

Введение. Характер движения частиц в сплошной среде является определяющим при сепарации, разделении фаз, массообмене и других процессах [1 – 4]. Важным моментом для исследования движения частицы в потоке и особенно вблизи ограничивающей поверхности является учет всех действующих на твердую частицу сил. Сравнительная оценка сил необходима и для исследования процесса осаждения частиц на фильтровальную поверхность.

Основная часть. Принимаем, что частицы имеют сферическую форму. Гидродинамика установившегося движения закрученного газового потока внутри цилиндра радиуса R описывается уравнениями Навье-Стокса неразрывности в цилиндрической системе координат r, φ, z [3]. Для осесимметричных потоков принимают $\frac{\partial W}{\partial \varphi} \cong 0$. При движении закрученных потоков внутри цилиндра радиальная составляющая скорости W_r незначительна, и, как правило, в расчетах не учитывается. Для газовых потоков также не учитывается сила тяжести. Тогда из уравнения неразрывности следует $\frac{\partial W_z}{\partial z} = 0$. Это означает, что профиль осевой составляющей скорости не изменяется по длине цилиндра. Принятые условия соответствуют коротким трубам и подтверждаются экспериментальными исследованиями [4].

С учетом граничных условий и непрерывности профиля получена касательная составляющая скорости газового потока в зависимости от относительного радиуса $\tilde{r} = r/R$ [5]

$$W_\varphi = \begin{cases} \frac{3}{4} \bar{W}_\varphi \frac{1 + \tilde{r}_{\max}}{\tilde{r}_{\max}^2} \tilde{r}, & 0 \leq \tilde{r} < \tilde{r}_{\max}, \\ \frac{3}{4} \cdot \frac{\bar{W}_\varphi}{1 - \tilde{r}_{\max}} \left(\frac{1}{\tilde{r}} \right), & \tilde{r}_{\max} \leq \tilde{r} \leq 1. \end{cases} \quad (1)$$

здесь \tilde{r}_{\max} – значение, соответствующее максимуму W_φ .

Касательная составляющая \bar{W}_φ средней скорости \bar{W} газового потока зависит от ее среднерасходной составляющей \bar{W}_z в элементе и угла закрутки потока статическим закручивателем [5]. Можно принять, что $\bar{W}_\varphi = \bar{W}_z \operatorname{tg}(k\beta)$. Здесь k – коэффициент, учитывающий отклонение угла закрутки потока от угла наклона лопастей завихрителя. Анализ экспериментальных данных для центробежных элементов с лопастным завихрителем, имеющим угол наклона лопастей к горизонту в пределах $30-45^\circ$, дает значения $k = 0,83$.

Осевая составляющая закрученного газового потока может задана зависимостью [6]

$$W_z = \bar{W}_z \left(\frac{1}{2} + \tilde{r}^2 \right). \quad (2)$$

Напишем в цилиндрической системе координат уравнения движения частицы (1) под воздействием закрученного потока.

$$\left\{ \begin{aligned} m_a \left(\frac{dV_r}{dt} - \frac{V_\varphi^2}{r} \right) &= F_r - F_{\Pi}, \\ m_a \left(\frac{dV_\varphi}{dt} + 2 \frac{V_r V_\varphi}{r} \right) &= F_\varphi - F_{\text{TP}}^\varphi, \\ m_a \frac{dV_z}{dt} &= m_a g + F_z + F_{\text{TP}}^z - F_A, \\ I_a \frac{\partial \omega_\varphi}{\partial t} &= M_{\text{TP}}^\varphi + M_\tau^\varphi, \\ I_a \frac{\partial \omega_z}{\partial t} &= M_{\text{TP}}^z + M_\tau^z. \end{aligned} \right. \quad (3)$$

Схема действующих сил представлена на рис. 1. Рассматриваем случай контакта частицы с проницаемой поверхностью. В основном потоке отсутствует лишь сила трения.

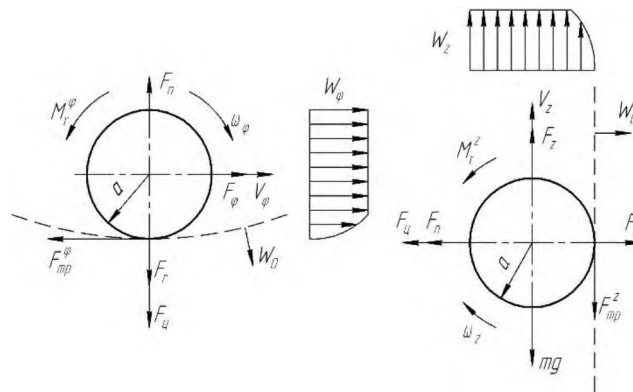


Рис. 1. Схема действующих на частицу сил

Опишем силы, входящие в уравнение движения [1,2,6-9].

1. Сила воздействия внешних силовых полей – сила тяжести

$$\vec{F}_g = m_a g = \rho_a V_a \vec{g}. \quad (4)$$

2. Силы, обусловленные неравномерным распределением давления по поверхности частицы при её движении в сплошном потоке

а) сила Архимеда

$$\vec{F}_A = \rho_0 V_a \vec{g}; \quad (5)$$

б) сила, обусловленная изменением давления при ускорении несущего потока или торможении

$$\vec{F}_{\text{уск}} = \rho_0 V_a \frac{d(\vec{W} - \vec{V})}{dt}. \quad (6)$$

При малых плотностях среды по сравнению с плотностью частицы силой Архимеда можно пренебречь. Для малого изменения относительной скорости потока $\vec{F}_{\text{уск}} = 0$;

в) гидродинамическая сила Жуковского возникает в результате неравномерного обтекания частицы набегающим потоком или при вращении частицы в однородном поле – эффект Магнуса.

Исследователи разделяют силы Жуковского и Магнуса, различают воздействие и направление силы Магнуса в зависимости от того, закручивается частица внешними силами или несущим потоком.

Выполним анализ воздействия данной силы на частицу в сплошном потоке. Выберем декартову систему координат с началом в центре частицы и связанную с движущейся частицей: x – по касательной к поверхности траектории движения, y – по нормали. Поле

скоростей потока на поверхности частицы, обусловленное ее вращением с угловой скоростью ω , будет

$$\vec{\Phi} = \{-\omega y; \omega x; 0\}.$$

Разобьем частицу на элементарные цилиндры плоскостями, параллельными плоскости движения на расстоянии dz друг от друга. По формуле Жуковского найдем подъемную силу, действующую на элементарный цилиндр с учетом направления:

$$d\vec{F}_{\Pi} = -\rho_{\Gamma} \int \vec{r} \times (\vec{W} - \vec{V}) dldz.$$

По формуле Стокса от интеграла по контуру перейдем к интегралу по поверхности:

$$d\vec{F}_{\Pi} = -\rho_0 \iint_{s_i} \text{rot}(\vec{W} - \vec{\Phi}) \times (\vec{W} - \vec{V}) ds dz.$$

Проинтегрировав элементарные силы по всему объему частицы, получим

$$\vec{F}_{\Pi} = \int d\vec{F}_{\Pi} = -\rho_{\Gamma} \iiint_{V_a} \text{rot}(\vec{W} - \vec{\Phi}) \times (\vec{W} - \vec{V}) dV_a.$$

Для вращающейся частицы $\text{rot}\vec{\Phi} = 2\vec{\omega}$, поэтому

$$\vec{F}_{\Pi} = -\rho_{\Gamma} \iiint_{V_a} (\text{rot}\vec{W} - 2\vec{\omega}) \times (\vec{W} - \vec{V}) dV_a. \quad (7)$$

Полученная формула обобщает все известные зависимости для поперечной силы, верна для произвольных потоков и частиц произвольной формы, однозначно определяет направление силы, показывает, что подъемная сила обусловлена только циркуляцией потока по контуру и не зависит от причин возникновения последней.

Если считать градиент поля скоростей потока по сечению частицы постоянным, то из последней формулы получим в цилиндрической системе координат составляющую подъемной силы, направленную по нормали к цилиндрической поверхности:

$$\begin{aligned} \vec{F}_{\Pi}^N = m_a \left(\frac{1}{r} \frac{\partial(rW_{\varphi})}{\partial r} - 2\omega_z \right) (W_{\varphi} - V_{\varphi}) \vec{e}_r + \\ + m_a \left(\frac{\partial W_z}{\partial r} + 2\omega_{\varphi} \right) (W_z - V_z) \vec{e}_r. \end{aligned} \quad (8)$$

Значение градиента вычисляется в точке расположения центра частицы. Как показывает полученная зависимость, подъемная сила может принимать большие значения вблизи поверхности, где значительно возрастает градиент скорости.

3. Сила гидродинамического воздействия $\vec{F} = F_r \vec{e}_r + F_{\varphi} \vec{e}_{\varphi} + F_z \vec{e}_z$ потока, движущегося с некоторой скоростью относительно частицы, будет

$$\vec{F} = \zeta \frac{1}{2} \rho_{\Gamma} |\vec{W} - \vec{V}| (\vec{W} - \vec{V}) \pi a^2. \quad (9)$$

Коэффициент сопротивления ζ зависит от режима движения частицы и определяется числом Рейнольдса:

$$\text{Re}_a = |\vec{W} - \vec{V}| \frac{a}{\nu}.$$

Для определения коэффициента сопротивления более удобной является зависимость [7]:

$$\zeta = 24(1 + 0,17 \text{Re}_a^{2/3}) / \text{Re}_a. \quad (10)$$

4. Инерционные силы возникают в результате изменения относительной скорости и при криволинейной траектории движения:

а) сила, эквивалентная воздействию присоединительной массы,

$$\vec{F}_m = \rho_{\Gamma} V_m \frac{d}{dt} (\vec{W} - \vec{V}). \quad (11)$$

Частица в жидкости будет двигаться так же, как она бы двигалась в пустоте, если бы ее масса изменилась на величину присоединенной массы. Для сферической частицы эта величина равна половине массы жидкости, вытесненной сферой: $\frac{V_m}{V_a} = 0,5$.

б) сила Бассе учитывает дополнительное сопротивление движению частицы со стороны потока, вызванного изменением относительной скорости частицы. Проявляется в моменты начала движения частицы или при ее внезапном торможении в мгновенном увеличении инерционности:

$$\vec{F}_B = 6a^2 \sqrt{\pi \rho \mu} \int_{t_0}^t \frac{d(\vec{W} - \vec{V})}{\sqrt{\tau_a - \tau}} d\tau. \quad (12)$$

5. Силы, возникающие в результате взаимодействия поверхности частицы с жидкостью или с ограничивающей поверхностью:

а) силы сопротивления вращению, обусловленные касательными напряжениями вязкой жидкости на поверхности частицы:

$$\vec{M} \omega = -8\pi \mu a^3 \vec{\omega}. \quad (13)$$

Результирующий вращающий момент равен геометрической сумме составляющих моментов, обусловленных интенсивностью вихря поля скоростей несущей среды и вращением частицы

$$\vec{M} = 4\pi \mu a^3 (\text{rot} \vec{W} - 2\vec{\omega}) = 3\pi V_a (\text{rot} \vec{W} - 2\vec{\omega}); \quad (14)$$

б) силы трения при контакте движущейся частицы с ограничивающей поверхностью

$$\vec{F}_{\text{ТР}} = -k_{\text{ТР}} \left| \vec{F}_n \right| \frac{\vec{V} + \vec{\omega} \times \vec{a}}{\left| \vec{V} + \vec{\omega} \times \vec{a} \right|}. \quad (15)$$

Направление этой силы зависит от направления скорости точки контакта. Точка контакта движется со скоростью, равной сумме поступательной и вращательной скоростей.

Сила трения создает вращательный момент. Если вектор \vec{a} направить от центра частицы в точку касания, то

$$\vec{M}_{\text{ТР}} = -\vec{F}_{\text{ТР}} \times \vec{a}. \quad (16)$$

Нормальная составляющая учитывает все силы, действующие по нормали к поверхности

$$\vec{F}_N = -(\vec{F}_g^n + \vec{F}_r + \vec{F}_{\text{Ц}} + \vec{F}_{\text{П}}^N). \quad (17)$$

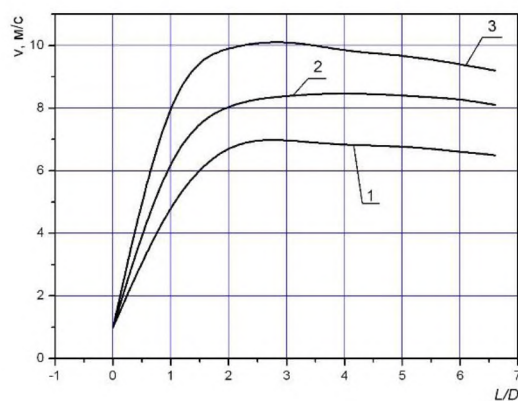
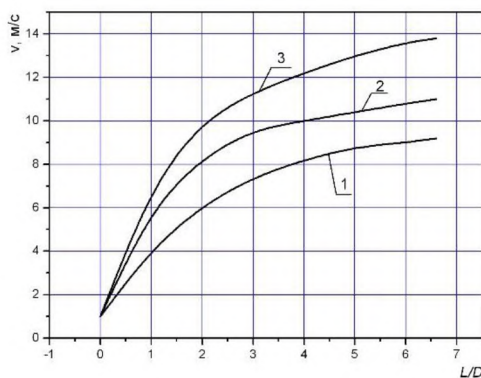
Центробежная сила без учета ускорения присоединительной массы будет

$$F_{\text{Ц}} = m_a \frac{V_{\varphi}^2}{r}. \quad (18)$$

Полученный анализ сил позволяет рассчитывать траекторию жидких и твердых частиц в газовых потоках, движение одиночных частиц в суспензии.

Выполним расчет движения сферических частиц в вертикальном цилиндрическом элементе при следующих исходных данных: а) средняя расходная скорость газа $\vec{W}_z = 20$ м/с; б) угол закрутки потока $\beta = 35^\circ$; в) диаметр проникаемого элемента $D = 0,15$ м, длина $L = 1$ м; г) частицы полиэтилена и полистирола плотностью $\rho_a = 950 - 1150$ кг/м³.

Система дифференциальных уравнений движения сферической частицы (1) решалась численными методами с учетом рассмотренных сил. Результаты расчета движения частицы, составляющие ее линейной скорости и угловой скорости вращения, приведены на рис. 2, 3.



а) осевые составляющие

б) касательные составляющие

Рис. 2. Изменение скорости частицы по длине элемента:

$\rho_a = 950 \text{ кг/м}^3$; 1 – $a = 1 \text{ мм}$; 2 – $a = 2 \text{ мм}$; 3 – $a = 3 \text{ мм}$

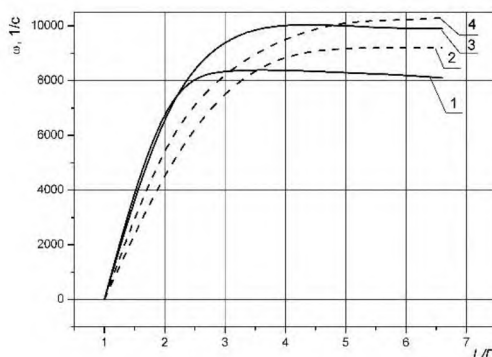


Рис. 3. Изменение угловой скорости вращения частицы полистирола

($\rho_a = 1150 \text{ кг/м}^3$; $a = 2 \text{ мм}$) по длине элемента: 1 – касательная составляющая (расчетная); 2 – касательная составляющая ($\omega = V/a$); 3 – осевая составляющая (расчетная); 4 – осевая составляющая ($\omega = V/a$).

Как показывают выполненные расчеты, преобладающими являются центробежная и подъемная силы, направленные к стенке. Поэтому одиночная частица движется по винтовой траектории в контакте с поверхностью. Возникающая сила трения создает вращательное движение, которое, в свою очередь, обуславливает возникновение одной из составляющих подъемной силы – силы Магнуса. Если скорость частицы меньше скорости обтекаемого ее газа, то сила Магнуса направлена к стенке. Сравнение рассчитанной угловой скорости с величиной $\omega = V/a$ показывает, что отклонение составляет не более 5% (рис. 3).

Заключение. Составлена математическая модель и выполнен расчет движения твердых частиц под воздействием закрученного газового потока в цилиндрическом элементе. Исследована гидродинамика газового потока и рассмотрены действующие на твердую частицу силы, как в основном потоке, так и при контакте с цилиндрической поверхностью.

Полученные результаты могут быть использованы для исследования процессов разделения двухфазных потоков в вихревых аппаратах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нигматуллин Р. И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 464 с.
2. Нигматуллин Р. И. Динамика многофазных сред. Ч. 2. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 360 с.
3. Кутепов А. М., Латкин А. С. Вихревые процессы для модификации дисперсных систем. – М.: Наука, 1992. – 250 с.

4. Гупта А., Лилли Д., Сайред Н. Закрученные потоки. – М.: Мир, 1988. – 588 с.
5. Марков В. А., Волк А. М., Ершов А. И. Исследование оттока жидкости через отверстия прямоточно-центробежного элемента // Инженерно-физический журнал, 1991. – Т. 61. – № 1. – С. 82–87.
6. Щукин В. К., Халатов А. А. Теплообмен, массообмен и гидродинамика закрученных потоков в осесимметричных каналах. – М.: Машиностроение, 1982. – 199 с.
7. Медников Е. М. Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей. – М.: Наука, 1981. – 176 с.
8. Бусройд Р. Течение газа со взвешенными частицами. – М.: Мир, 1975. – 378 с.
9. Пирумов А. Н. Аэродинамические основы инерционной сепарации. – М.: Госстройиздат. – 1961. – 124 с.

Камагаева А.В.,

Научный руководитель Хусаинова Г.Я.

Стерлитамакский филиал ФГБОУ ВО «Башкирского государственного университета»

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ

Принятие рациональных технологических решений, обеспечивающих успешность мероприятий по эффективному заканчиванию скважины и обслуживанию ее эксплуатационного режима, восстановлению, повышению и поддержанию на стабильном уровне углеродоотдачи пластов, возможно лишь на основе дифференцированной информации о параметрах состояния околоскважинной среды.

Для исследования прискважинной зоны используются гидродинамические, геофизические, акустические, термогидродинамические методы. При гидродинамическом методе исследования по временным зависимостям давления и расхода или просто давления на основе решения соответствующих обратных задач определяют параметры пласта и призабойной зоны. Акустический метод устанавливает зависимости между измеряемыми параметрами волн и искомыми характеристиками пород. Сложность этого метода заключается в трудности идентификации информативных волн в зарегистрированном волновом пакете. При термодинамическом методе эксплуатационные характеристики пласта определяют по распределению температуры, давления и расхода жидкости вдоль ствола скважины. В связи с тем, что пласты вновь открываемых нефтегазовых месторождений являются слабопроницаемыми, актуальным является разработка методов, предназначенных для исследования таких месторождений [1-2].

В данной работе рассматривается экспресс-метод определения гидродинамических параметров пласта методом зондирования. Как известно, суть зондирования пласта сводится к возмущению стационарного состояния в пласте и изучению реакции пласта на это возмущение.

Постановка задачи. Рассматривается одиночная скважина в исходном состоянии ($t < 0$) давление жидкости во всем пористом пласте вокруг которой постоянно и равно p'_0 . В момент времени $t = 0$ давление в скважине мгновенно снижается до значения p_0 . Причем, при этом скважина заполняется газом. Далее, за счет фильтрации жидкости через стенку скважины из окружающего пористого пространства, в скважину поступает жидкость, и давление в ней постепенно увеличивается, в пределе стремясь к величине p'_0 . Для описания этого процесса принимаются следующие допущения: внутри скважины давление однородно, фазовые переходы отсутствуют. Масса газа внутри скважины за все время протекания процесса остается неизменным.

С учетом принятых допущений, записываются основные уравнения: уравнение сохранения массы газожидкостной системы; уравнения состояния для жидкости и газа. Скорость фильтрации жидкости в окружающей скважину пористой среде определяется по закону Дарси. Давление жидкости в пористой среде описывается уравнением пьезопроводности. Считается, что на границе стенка скважины – пористая среда давление непрерывно.

Получено нелинейное интегральное уравнение, описывающее релаксацию давления в скважине в зависимости от величины начального давления в скважине и гидродинамических параметров пласта. Построены графики зависимости давления от времени при различных параметрах, как пористой среды, так и скважины, которые затем используются при решении обратной задачи.

В работе получены формулы, которые позволяют определять коэффициенты гидропроводности σ и пьезопроводности χ пласта по известной зависимости давления в скважине от времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шагапов В.Ш., Хусаинова Г.Я., Хусаинов И.Г., Хафизов Р.М. Релаксация давления в полости, окруженной пористой и проницаемой горной породой // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 3. С. 106-112.

2. Шагапов В.Ш., Хусаинов И.Г., Хафизов Р.М. Релаксация давления в полости, окруженной пористой и проницаемой породой, при ее опрессовке введением газа // Прикладная механика и техническая физика. – 2006. – Т. 47. № 1 (275). – С. 109-118.

Кожеев В.А.,

Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»

Хазипов М.Р.,

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Галимова А.Т.,

Сагдеев А.А.

Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПИСАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ЭТИЛБЕНЗОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Предметом настоящего исследования является никель-молибденовый катализатор LD-145, используемый в процессе гидрирования фракции C₆-C₈ с целью получения продуктового бензола.

Согласно спецификации негидрированной фракции C₆-C₈, подаваемого на реактор гидрирования II ступени, основными загрязнителями отработанного катализатора являются бензол, толуол, этилбензол, стирол, ксилолы, а также сумма углеводородов C₉ и C₆-C₈.

Традиционно данный катализатор периодически подвергают окислительной регенерации для выжигания коксовых отложений, которая сопровождается негативными воздействиями на активную поверхность катализатора. Среди них можно выделить изменения структуры, состава и пористости катализатора.

В качестве альтернативы традиционным методам регенерации предлагается применять сверхкритическую флюидную экстракционную (СКФЭ) регенерацию. Выбор данного метода обусловлен совокупностью уникальных свойств сверхкритических флюидных сред (СКФ), а именно низкой вязкостью, высокой диффузионностью,

проникающей и растворяющей способностями, а так же относительно мягкими условиями протекания СКФЭ-процесса.

Для проведения сверхкритического флюидного экстракционного процесса в целях регенерации катализатора LD-145 необходимо исследовать растворимость чистых компонентов в сверхкритическом диоксиде углерода на установке, представленной на рис. 1 [1].

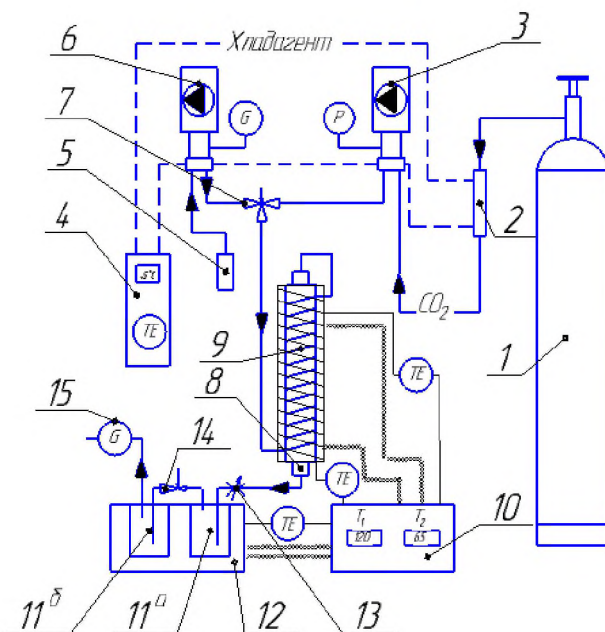


Рис. 1. Установка для исследования растворимости чистых веществ с использованием сверхкритических флюидов: 1 – баллон; 2 – холодильник; 3 – плунжерный насос высокого давления марки «Waters P50A»; 4 – холодильный агрегат; 5 – емкость для соразстворителя; 6 – плунжерный насос высокого давления марки «LIQUPUMP 312/1»; 7 – трехходовой вентиль; 8 – экстракционная ячейка; 9 – теплообменник; 10 – электронный измеритель-регулятор; 11а,11б – сборники экстракта; 12 – термостатическая ванна; 13 – дроссельный вентиль; 14 – редукционный клапан; 15 – счетчика газа

Установка содержит баллон с газом 1, два плунжерных насоса высокого давления 3, 6, обеспечивающих подачу растворителя и соразстворителя в экстракционную ячейку 8, холодильник 2, где происходит сжижение газа, два сборника экстракта 11а, 11б, внутри которых расположены сменные гильзы для экстракта, размещенные в термостатической ванне 12.

Для предотвращения возврата газа и соразстворителя обратно в насосы используются обратные клапаны.

Экстракционная ячейка 8 представляет собой сосуд высокого давления, разделенный на две части. В одной части осуществляется экстракция твердых веществ, в другой части – экстракция жидких веществ. Ячейка установлена в теплообменник 9, представляющий собой толстостенную медную трубу, на которую по спирали в специальные пазы уложен нагревательный кабель и трубопровод, где происходит предварительный нагрев, подаваемого для экстракции, растворителя. Такая конструкция обеспечивает максимальное снижение температурных градиентов внутри ячейки за счет равномерного нагрева самой ячейки и предварительного подогрева подаваемого растворителя.

Проведено изменение растворимости этилбензола в СК- CO_2 . Результаты растворимости этилбензола представлены в табл. 1. Погрешность исследования варьируется в диапазоне от 7% до 12%.

Таблица 1

Результаты растворимости этилбензола

$T = 320 \text{ K}$		$T = 325 \text{ K}$		$T = 330 \text{ K}$	
$P, \text{ МПа}$	Растворимость, мол. доли	$P, \text{ МПа}$	Растворимость, мол. доли	$P, \text{ МПа}$	Растворимость, мол. доли
10	0,005747	10	0,007275	10	0,009573
12	0,008695	12	0,011223	12	0,014404
15	0,014908	15	0,018235	15	0,022192
18	0,019229	18	0,022936	18	0,027583
20	0,024412	20	0,028688	20	0,033252
22	0,030838	22	0,034859	22	0,039245
24	0,036306	24	0,039885	24	0,044141
26	0,042777	26	0,04672	26	0,051846
30	0,047182	30	0,05415	30	0,061038

Также в данной работе проведено математическое моделирование растворимости этилбензола с использованием уравнения Пенга-Робинсона и трех параметров бинарного взаимодействия (σ , β , γ). Для этого разработана программа для ЭВМ [2].

В табл. 2 представлены параметры бинарного взаимодействия ($\sigma_{i,j}$, $\beta_{i,j}$, $\gamma_{i,j}$) и среднеквадратичная погрешность (Δ) при различных температурах. На рис. 23 приведены зависимости растворимости этилбензола в сверхкритическом диоксиде углерода от давления при изотермах 320 К, 325 К, 330 К.

Таблица 2

Результаты численных экспериментов

	$T = 320 \text{ K}$	$T = 325 \text{ K}$	$T = 330 \text{ K}$
□	0,7685	0,6564	0,5644
□	1,1778	1,2252	1,2236
□	0	$1,62 \cdot 10^{-05}$	0
□	9,24	7,79	5,86

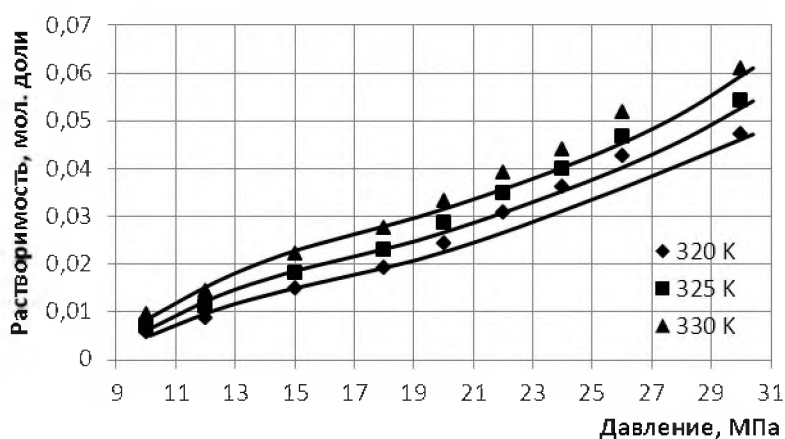


Рис. 2. Растворимость этилбензола в СК-СО₂ по результатам экспериментального исследования и описания

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент на полезную модель №163707 Устройство для осуществления экстракционных процессов с использованием сверхкритических флюидов / А.А.Сагдеев, М.Р. Хазипов и др. - Опубл. 13.10.2015г.
2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ РФ № 2016613119. Опубл. 17.03.2016 г.

Кутузов А.Г.

ГБПОУ «Нижекамский нефтехимический колледж»

Кутузова Г.С.,

Рузанова М.А.

Нижекамский химико-технологический институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»

Кутузов С.А.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ, ПРОИЗВОДИМЫХ ЭКСТРУЗИЕЙ

Качество получаемых экструзией резинотехнических изделий во многом определяется устойчивостью течения экструдата в экструзионной головке. Для изучения этой проблемы было решено несколько задач.

В одной из задач было изучено влияние геометрии формующего канала экструзионной головки на устойчивость течения экструдата. Рассмотрено изотермическое течение вязкоупругой жидкости во входном канале формующей головки экструдера. Для описания вязкоупругих свойств жидкости была выбрана релаксационная модель Максвелла-В (UCM), предсказывающая упругие свойства жидкости: $\overset{\nabla}{\tau} + \lambda \overset{\nabla}{\tau} = \mu \overset{\nabla}{D}$, где λ - время релаксации, μ - вязкость, $\overset{\nabla}{D}$ - тензор скоростей деформации, $\overset{\nabla}{\tau} = \overset{\nabla}{V} \cdot \nabla \tau - (\nabla \overset{\nabla}{V} \cdot \tau + \tau \cdot \nabla \overset{\nabla}{V}^T)$ - верхняя конвективная производная.

Для моделирования течения расплава полимера в зоне насадки экструдера были использованы две расчетные схемы процесса: одна схема представляет собой канал, характеризующийся резким сужением; другая схема характеризуется плавным переходом из широкой части канала в узкую часть, являющуюся элементом формообразующей насадки. Расчеты проводились методом контрольных объемов с использованием модифицированного алгоритма *SIMPLER*.

Было обнаружено, что в угловых областях формующего канала экструзионной головки возникает циркуляционное течение. Образующиеся вихревые структуры срываются в основной поток и приводят к неоднородной структуре экструдата. Сглаживание входного участка приводит к некоторому уменьшению размеров области циркуляционного течения при небольших значениях времени релаксации напряжения. Показано, что упругие свойства экструдата заметно влияют на размеры и интенсивность циркуляционной области. Как показывают расчеты, рост циркуляционных течений связан с ростом пиков напряжений и их перемещением от стенок и вверх по потоку.

Для исключения образования вихревых зон на входе в формующую головку экструдера впервые предлагается использовать естественный входной профиль, определяемый нулевой линией тока. Следует отметить, что для каждой рецептуры исходной полимерной смеси и для каждого технологического режима переработки полимеров необходимо рассчитывать свой естественный входной профиль; любое отклонение от него приведет к браку изделия.

Одним из результатов, полученных в данной работе, является предсказание величины градиента температуры в поперечном сечении экструдата на выходе из формующей головки. Для изучения температурной неоднородности экструдата в поперечном сечении было рассмотрено сужающееся течение вязкоупругой жидкости в условиях неизотермичности. Для описания вязкоупругих свойств жидкости была выбрана реологическая модель *Фан-Тьен-Таннера* [1].

Расчеты показали, что влияние упругости жидкости сказывается только вблизи области сужения и приводит к образованию и росту пиков функции теплового источника, что, в свою очередь, приводит к скачкообразному росту температуры вблизи сужения. Как следует из результатов расчетов, учет упругих эффектов приводит к некоторому сглаживанию резкого

скачка температуры в точке сужения потока, характерного для случая необратимой вязкой диссипации механической энергии потока.

Температурная неоднородность является негативным фактором при переработке полимерных материалов. С целью уменьшения этого градиента температуры проведены расчеты теплового источника и поперечного распределения температуры при нагреве и охлаждении узкой части исследуемого канала. Как показали расчеты, нагрев узкой части канала уменьшает поперечный градиент температуры в выходном сечении: например, увеличение температуры только на 10^0 с 462К до 472К уменьшает температурный перепад почти вдвое, с 18^0 до 10^0 .

Таким образом, определенный нагрев узкой части канала формирующей головки приводит к уменьшению температурной неоднородности экструдата в выходном сечении канала и является инструментом для улучшения качества получаемых изделий. Величина нагрева определяется комплексом свойств перерабатываемого материала.

В работе исследована еще одна причина, влияющая на устойчивое течение экструдата: периодическое проскальзывание экструдата вблизи выходного сечения формирующей головки экструдера. Было рассмотрено неизотермическое течение вязкоупругой жидкости на выходе из головки экструдера с учетом конфигурации макромолекул. Для описания вязкоупругих свойств жидкости была выбрана модель *Фан-Тьен-Таннера*. Для характеристики микроструктуры расплава, определяемой степенью распутывания и частичной ориентацией макромолекул, использовался тензор конфигурации. Степень ориентации (степень образования ориентированных в одном направлении макромолекул) определялся тензором ориентации по формуле $\tilde{\chi} = \langle \tilde{u}\tilde{u} \rangle - \frac{\tilde{I}}{3}$, где \tilde{u} - единичный вектор, имеющий направление вытянутой макромолекулы; \tilde{I} - единичный тензор. Скалярный параметр, определяющий ориентацию макромолекул, определялся в терминах инварианта тензора ориентации $|\tilde{\chi}| = \sqrt{\frac{3}{2} \cdot \Pi_{\chi}}$. В работе использовалось свойство пропорциональности величины $|\tilde{\chi}|$ разности главных напряжений. Температурная зависимость вязкости полимера определялась уравнением Аррениуса-Френкеля.

Задача решалась методом контрольного объема. В результате численного моделирования установлено, что термокапиллярная конвекция несколько увеличивает область максимального значения функции $|\tilde{\chi}|$ (степени ориентации макромолекул) на свободной поверхности вблизи выходного сечения капилляра. При этом термокапиллярная конвекция заметно искажает общую картину распределения степени ориентации макромолекул в струе расплава. Рост степени ориентации происходит в основном в пристенной области течения расплава, причем *максимальный рост степени ориентации происходит вовсе не во всей пристенной области, а только в довольно узкой зоне течения, располагающейся вблизи выходного сечения*. При этом повышенная степень ориентации макромолекул распространяется и на небольшую область приповерхностного слоя экструдата. Это может свидетельствовать о существенном влиянии пиков напряжений на положение пиков степени ориентации макромолекул. Показано, что учет температурной зависимости поверхностного натяжения заметно увеличивает как степень расширения экструдата, так и смещение осевой координаты максимума расширения вниз по потоку. Данная ситуация не может не учитываться при проектировании технологических линий в шинной промышленности. Учет температурной зависимости поверхностного натяжения приводит к заметному росту степени ориентации в выходном сечении канала. Проскальзывание начинается именно в этой зоне и только потом, с ростом напряжений, распространяется вглубь экструзионной головки. Поэтому зона, расположенная в непосредственной близости от выхода из экструзионной головки, является наиболее опасной для возникновения эластической турбулентности.

Полученные данные показали, что подогрев узкой части формующей головки приводит к уменьшению степени ориентации макромолекул вблизи выходного сечения экструзионной головки. Таким образом, подогрев узкой части формующей головки является инструментом для уменьшения степени ориентации макромолекул и образования надмолекулярных структур вблизи выходного сечения экструзионной головки. *Величина участка нагрева и степень нагрева экструзионной головки определяются по местоположению и величине пиков образующихся пристенных напряжений.*

В работе также было установлено, что линия трехфазного контакта характеризуется большими градиентами давления и напряжений, скачком продольной компоненты скорости течения от нуля на твердой поверхности формующего канала головки до конечной скорости на свободной поверхности экструдата, что приводит к отрыву струи от поверхности формующего канала и разрывам на свободной поверхности экструдата, примыкающей к линии трехфазного контакта. Вблизи линии трехфазного контакта образуется застойная зона, сужающая выходное сечение формующего канала и негативно влияющая на качество экструдата.

Проведенные исследования течения вязкоупругой жидкости в экструзионной головке позволяют сконструировать совершенно новый тип экструзионной головки для выпуска качественной продукции: рассчитать оптимальный профиль формующего канала экструзионной головки с учетом линии естественного входного профиля, рассчитать величину участка нагрева и степень нагрева экструзионной головки по местоположению и величине пиков образующихся пристенных напряжений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Oliveira P. Plane contraction flows of upper convected Maxwell and Phan-Thien-Tanner fluids as predicted by finite-volume method / P. Oliveira, F. Pinho. - J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1999. - V.88, - P.63-88.

*Кулешов О.Ю.,
Романов А.Д.*

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

ДВУХЗОННАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

В настоящее время промышленный процесс пиролиза жидкого и газообразного углеводородного сырья проводят в трубчатых реакторах с внешним обогревом раскаленными продуктами сгорания топлива (пиролизные трубчатые печи).

На установках производства этилена процесс пиролиза проводят при нагреве сырья до $\approx 850^\circ\text{C}$ с коротким временем контакта (реакции) и с большими величинами плотности теплового потока ($q \approx 150 \text{ кВт/м}^2$) на стенке трубного змеевика (принцип SRT-shot reaction time). При этом во внутреннем газопаровом потоке пограничный слой (а точнее ламинарный пристеночный слой) оказывается сильно перегретым (более чем на 100°C) относительно турбулентного ядра и, не смотря на свою небольшую толщину ($\sim 1 \text{ мм}$), способен оказывать существенное влияние на скорость и глубину превращения углеводородов в основном потоке.

Пиролиз углеводородов является сложной химической реакцией, протекающей по радикально-цепному механизму. При этом реакционно-активные короткоживущие «быстрые» радикалы, образующиеся в большом количестве в перегретом пристеночном слое, диффундируют в ядро потока и интенсифицируют там химические процессы. Химические процессы с участием «быстрых» радикалов оказываются неравновесными по отношению к радиальному массопереносу, который необходимо учитывать в расчетах трубчатых реакторов пиролиза углеводородов.

В настоящее время математическое описание процессов в промышленных трубчатых реакторах основывается, как правило, на модели идеального вытеснения и феноменологических моделях химической кинетики (для конкретных условий реализации промышленного процесса). Это сильно ограничивает область использования моделей, особенно для вновь проектируемых процессов. В тоже время чрезмерное усложнение модели тепломассопереноса и химической кинетики является нежелательным из-за значительной сложности химических процессов и большого числа реагирующих компонентов.

В этой работе предложена двухзонная (квази-двухмерная) математическая модель тепломассопереноса в трубчатом реакторе, включающая взаимосвязанное дифференциальное математическое описание продольного переноса в ядре потока (на основе модели идеального вытеснения) и поперечного переноса в пристеночном ламинарном подслое (в пренебрежении продольной составляющей переноса, ввиду ее малости). Тепломассообменная модель предполагает использование химической и кинетической моделей, приближенных к реальному радикально-цепному механизму протекания химических процессов пиролиза. При этом радиальный массоперенос рассматривается только для «быстрых» радикалов. Концентрации же других «медленных» молекулярных компонентов считается постоянной (равновесной) во всем поперечном сечении трубчатого реактора.

Рассмотрим структуру математической модели (постановку краевой задачи) тепломассопереноса.

Расчетная область задачи представлена на рис. 1.

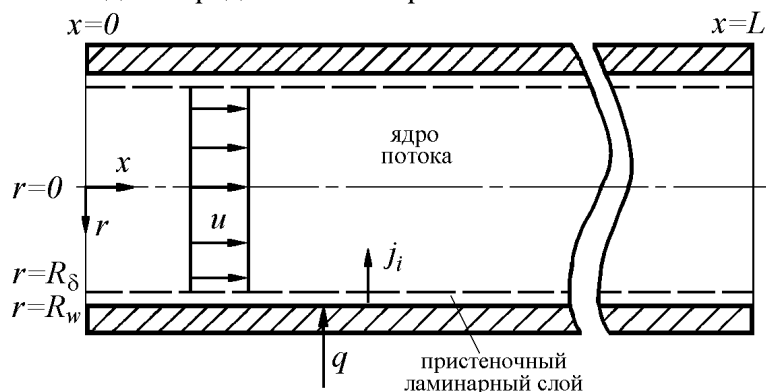


Рис. 1. Расчетная область задачи

Математическое описание процессов состоит из двух связанных систем обыкновенных дифференциальных уравнений первого и второго порядков для переноса в продольном и радиальном направлениях.

Система уравнений продольного тепломассопереноса в ядре потока при $\delta \rightarrow 0$:

- уравнение теплопереноса

$$\frac{d}{dx}(u_f c_p T_f) = \sum_i H_i W_i(c_f, T_f) - \frac{2}{R_w} q_w; \quad (1)$$

- уравнение движения

$$u_f \frac{du_f}{dx} = -\frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} + \frac{\xi_{\text{тр}} + \zeta_{\text{м}}}{4R_w} u_f^2; \quad (2)$$

- уравнения массопереноса

$$\frac{d}{dx}(u_f c_{fi}) = W_i(c_{fi}, T_f) + \frac{2}{R_w} j_j \Big|_{r=R_\delta}, \quad i = [1; n], j = (m; n); \quad (3)$$

- уравнение состояния

$$P = R_{\text{газ}} \sum_i c_i T_f. \quad (4)$$

Система уравнений радиального тепломассопереноса в пристеночном ламинарном

слое δ :

- уравнения массопереноса «быстрых» радикалов

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \rho D_j \frac{dc_j}{dr} \right) = W_i(c_i, T), \quad j = (m, n), \quad r = [R_\delta; R_w]; \quad (5)$$

$$j_j = \frac{1}{r} D_j r \rho \frac{dc_j}{dr}; \quad (6)$$

- уравнение теплопереноса

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{\lambda}{\rho c} \frac{dT}{dr} \right) = H_i W_i(c_i, T), \quad r = [R_\delta; R_w]; \quad (7)$$

Расчетная область (рис. 1):

$$\Lambda = \{0 \leq x \leq L, R_\delta \leq r \leq R_w; R_\delta = R_w - \delta\}; \quad \delta = \lambda / q (T_w - T_f).$$

Начальные и граничные условия:

$$x = 0: P = P_0; u = u_0; T = T_0; c_i = c_{i0}, i = [1; m];$$

$$r = R_\delta: T = T_f; c_i = c_{fi}, i = [m; n];$$

$$r = R_w: u = 0; \frac{dc_i}{dr} = 0; q = q_w(x) = \alpha_{\text{вн}} (T_w - T_f);$$

$$\alpha_{\text{вн}} = \alpha_{\text{кон}} + \alpha_{\text{луч}}.$$

Обозначения: n – общее количество компонентов реагирующей смеси в кинетической модели процесса пиролиза; m – долгоживущие молекулярные компоненты реагирующей смеси; $(n-m)$ – короткоживущие свободные радикалы; T – температура, К; P – давление, Па; u – скорость, м/с; c_p – теплоемкость, Дж/(кг·К); ρ – плотность, кг/м³; M – число компонентов реагирующей смеси; c_i – концентрация i -го компонента реагирующей смеси, кг/м³; H_i – теплота i -ой реакции, Дж/моль; W_i – скорость i -ой реакции, моль/с; D_i – коэффициент молекулярной диффузии i -го компонента, м²/с; j_i – поток массы i -го компонента; λ – коэффициент теплопроводности Вт/(м·К); q_w – тепловой поток на стенке, Вт/м²; $\alpha_{\text{вн}}$ – коэффициент внутренней теплоотдачи, Вт/(м²·К); R_w – радиус трубы, м; δ – толщина пристеночного ламинарного слоя, м; $\xi_{\text{тр}}$ и $\zeta_{\text{м}}$ – коэффициенты трения линейный и местный, соответственно; индекс f соответствует ядру потока; индекс w соответствует внутренней поверхности стенки трубы.

Конвективная теплоотдача с учетом химических реакций в потоке термически разлагающихся углеводородов может быть рассчитана по методике А.В. Степанова [1], когда в критериальное уравнение конвективной теплоотдачи подставляется эффективное число Прандтля

$$\text{Pr}_{\text{эф}} = \mu c_{\text{эф}} / \lambda_{\text{эф}},$$

где $c_{\text{эф}}$, $\lambda_{\text{эф}}$ – эффективные значения теплоемкости и коэффициента теплопроводности [1] в реагирующем потоке, Дж/(кг·К) и Вт/(м·К); μ – динамическая вязкость потока, Па·с.

Лучистая составляющая коэффициента теплоотдачи может быть определена по известной формуле с учетом средней длины пути излучения в бесконечном цилиндрическом объеме [2]:

$$\alpha_{\text{луч}} = C_0 \varepsilon_{1,2} \frac{(T_w / 100)^4 - (T_f / 100)^4}{T_w - T_f},$$

$$\varepsilon_{1,2} = 1 / (1 / \varepsilon_w - 1 / \varepsilon_f - 1),$$

$$\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{см}} = 1 - \exp(-0,95 d_{\text{вн}} \chi_{\text{см}}),$$

где C_0 – коэффициент излучения абсолютно черного тела, $C_0 \approx 5,67$ Вт/(м²·К⁴); ε_w – степень черноты внутренней стенки трубы, покрытой отложениями кокса, $\varepsilon_w \approx 1$; $\varepsilon_{\text{см}}$, $\chi_{\text{см}}$ – интегральные по спектру степень черноты и коэффициент поглощения излучения

внутреннего потока, m^{-1} , представляющего собой смесь различных газов в зависимости от степени конверсии сырья; $d_{вн}$ – внутренний диаметр реакционной трубы, м.

Обобщенные экспериментальные зависимости по оптико-радиационным свойствам углеводородов приведены в работах [3,4], по теплофизическим свойствам – в работах [5,6].

Математическая модель тепломассопереноса в потоке термически разлагающихся углеводородов должна быть дополнена математической моделью химической кинетики с учетом радикально-цепного механизма реакции пиролиза [7].

Предложенная математическая модель позволяет более физически обоснованно, по сравнению с моделью идеального вытеснения, описывать процессы, проходящие в промышленных трубчатых реакторах пиролиза углеводородов, а, следовательно, обладает высокой универсальностью и может применяться при анализе и проектировании новых эффективных режимов их работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов, А.В. Научные основы эффективного использования энергетических ресурсов при переработке углеводородов: дис. ... докт. техн. наук / А.В. Степанов. Киев, 1987. 397с.

2. Зигель, Р. Теплообмен излучением / Р. Зигель, Дж. Хауэлл. М.: Мир, 1975. 936 с.

3. Ахунов, Н.Х. Радиационные свойства углеводородов: дис. ... докт. техн. наук / Н.Х. Ахунов. Казань, 1991. – 389 с.

4. Тухватуллин, С.Г. Радиационные свойства газообразных углеводородов и внутренний теплообмен в печах пиролиза: дис. ... канд. техн. наук / С.Г. Тухватуллин. Казань, 1982. 96 с.

5. Жоров, Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа / Ю.М. Жоров. М.: Химия, 1985. 464 с.

6. Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей / ВНИПИНефть, Термодинамический центр В/О «Нефтехим». М.: Химия, 1974. 248 с.

7. Жоров, Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций / Ю.М. Жоров. М.: Химия, 1989. 384 с.

Лапина С.В.,

Мошков И.В.

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) - один из главных кислородосодержащих высокооктановых компонентов, используемых при получении неэтилированных автомобильных бензинов. МТБЭ применяется в качестве добавки к моторным топливам, повышающей октановое число бензинов (антидетонатор). МТБЭ широко применяется в производстве высокооктановых бензинов, при этом выступает как нетоксичный, высокооктановый компонент и как оксигенат (носитель кислорода), способствующий более полному сгоранию топлива и предотвращению коррозии металлов.

Исследуемая ректификационная колонна стоит на линии производства МТБЭ – метил-трет-бутилового эфира (структурная формула $(CH_3)_3COCH_3$) – используемого в качестве добавки к моторным топливам, повышающей октановое число бензинов.

Для оптимизации процесса разработана математическая модель. Данная модель включает в себя систему уравнений для расчета: количества образующегося МТБЭ; выхода изобутана; скорость пара; диаметр колонны; гидравлическое сопротивление тарелок; количества тарелок; высоты колонны; тепловой расчет установки.

В результате анализа полученных результатов предложено заменить колпачковую тарелку на клапанную. Что приводит к уменьшению гидравлического сопротивления и энергозатрат. Повышает устойчивость колонны к перепаду нагрузок. Уменьшает чувствительность к загрязнению и общий объем ремонтно-восстановительных работ.

Результаты математического моделирования по подбору контактных устройств приведены ниже в таблице 1.

Таблица 1

	Данные по расчету колпачковой тарелки	Данные по расчету клапанной тарелки	Данные по производству
Диаметр колонны D	2200 мм	2200 мм	2400 мм
Высота колонны H	14000 мм	12000 мм	28100 мм
Общее гидравлическое сопротивление	$8,523 \cdot 10^3$ Па	$6,47 \cdot 10^3$ Па	-
Тип тарелки	колпачковые	клапанные, однополочные	клапанные, однополочные
Количество тарелок	20 шт	15 шт	40 шт
Расстояние между тарелками h	300 (800) мм	300 (800) мм	450 мм
Материал	10X17H13M2T	10X17H13M2T	12X18H10T

Все расчеты произведены в программной среде Mathcad 14. Разработанную математическую модель можно использовать в качестве обучающего модуля.

В результате расчетов выявлено, что для обеспечения существующей производительности по МТБЭ 160 т\год размеры ректификационной колонны должны быть намного меньше (высота колонны 14000 мм расчетная на производстве 28100 мм). При замене тарелок с колпачковых на клапанные высота колонны по сравнению с производственной уменьшается на 60%. Таким образом имеющееся на производстве оборудование дает возможность повисить производительность МТБЭ.

В сложившейся экологической обстановке необходимо уменьшать использование свинцесодержащих добавок и переходить на более экологически чистые добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айнштейн В.Г., Общий курс процессов и аппаратов химической технологии / В.Г. Айнштейн, М. Г. Захаров – М.: Химия, 2008. – 437

*Малышева А.В.,
Затонский А.В.*

ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ЗРЕНИЯ В ОТДЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Рассмотрены различные схемы производства битумов. Представлена важность определения параметров пенного слоя при окислении гудронов. Проведен обзор существующих систем распознавания пенного продукта и методы распознавания

изображений пузырьков, используемой при флотации калийных руд. Обоснованы преимущества данного способа.

Ключевые слова: битум, окисление, управление.

Битумы широко применяются в мире и РФ для строительства дорог, зданий и сооружений, в сельском хозяйстве, а также для защиты от радиоактивных излучений. Их значительное потребление, требования к качеству приводят к необходимости изучения и оптимизации технологических режимов производства, включая подбор параметров, кинетики, гидродинамики процессов, свойств исходного сырья.

Битумы получают из гудрона и крекинг-остатков глубокой отгонкой масляных фракций или окислением. Последний способ, включающий продувку гудронов воздухом, наиболее распространен. При температуре порядка 280 °С гудрон в окислительной колонне аэрируется атмосферным воздухом, расход которого является основным управляющим параметром. При повышении расхода в колонне чрезмерно повышается температура, что приводит к образованию карбенов и карбоидов, придающих битуму нежелательную хрупкость [1]. В то же время, скорость реакции можно увеличить путем разумного измельчения пузырьков воздуха, что приводит к увеличению диффузии кислорода в сырье. Измельчение достигается путем повышения давления сжатого воздуха и изменением размера сопел. Размеры пузырьков (то есть поверхность контакта с сырьем) изменяются с момента отрыва пузырька до всплытия на поверхность из-за разогрева, изменения гидростатического давления, обратной диффузии, коагуляции [2]. Расчет процесса образования пузырька, всплытия, реакции с гудроном весьма сложен. Поэтому большое значение имеет вид пузырьков на поверхности, по которому можно судить о протекании процесса и, следовательно, управлять им.

Для принятия оперативных решений операторы могут производить визуальную оценку пены, а именно: цвет пены, размер пузырьков, высоту уровня, ровность и плотность пены. Однако внешняя оценка пены даже для опытного оператора является достаточно субъективной. Как следствие, результаты могут отличаться от смены к смене, и их сложно использовать при управлении.

Для преодоления человеческого фактора можно, в качестве одного из решений, использовать системы компьютерного распознавания изображений. В настоящее время имеется опыт распознавание параметров пены на обогатительных флотационных фабриках, где происходит флотация полиметаллических руд. В мире широко применяют не более десятка типов флотационных машин: Outokumpu (Outotec) [3], Wemko [4], Denver [5], Dorr-Oliver [6], в России и странах СНГ – машины типа ФМ, ФПМ, РИФ, Механобр и некоторые другие [7]. Примерами флотамашин с управлением с использованием технического зрения могут служить: Outotec FrothSense™ и Visio-Froth™ (Metso Minerals). Системы компьютерного зрения основываются на распознавании изображений. При этом для получения высококачественных изображений создаются специальные условия – например, организуется небольшой, защищенный объем над пеной, куда устанавливается высококачественная камера для макросъемки и специальная система освещения. Кроме того, анализ полученных изображений обычно предполагает именно распознавание пузырьков, то есть определение их границ, что весьма затруднительно и требует большого машинного времени. Для повышения точности распознавания и нужно создание особых условий съемки. Использование такого подхода для наблюдения за пеной в ходе окисления битума затруднительно, поэтому подобные системы не нашли применения в этой области.

Тем не менее, существуют методы, позволяющие в достаточной степени распознавать статистику пузырьков в пене без создания специальных условий съемки. Авторы [8] успешно использовали для съемки пены в калийной флотационной машине обычную веб-камеру, причем помещение было достаточно запылено, а условия освещения менялись в зависимости от времени суток. Дополнительно к естественному освещению пена подсвечивалась точечным источником света. Им удалось добиться 75%-ного распознавания размеров пузырьков за счет использования нестандартного метода обработки изображений. Как

отмечено выше, традиционные методы распознавания границ между пузырьками требуют больших вычислительных затрат [9]. Вместо этого было предложено определять центры бликов по бинаризованным и улучшенным изображениям, что не столь трудоемко, а статистику размеров дает ту же самую. Время распознавания изображения по фотографии с разрешением 72 dpi составляет около секунды, что более чем приемлемо для использования в системе автоматического регулирования (рис. 1).

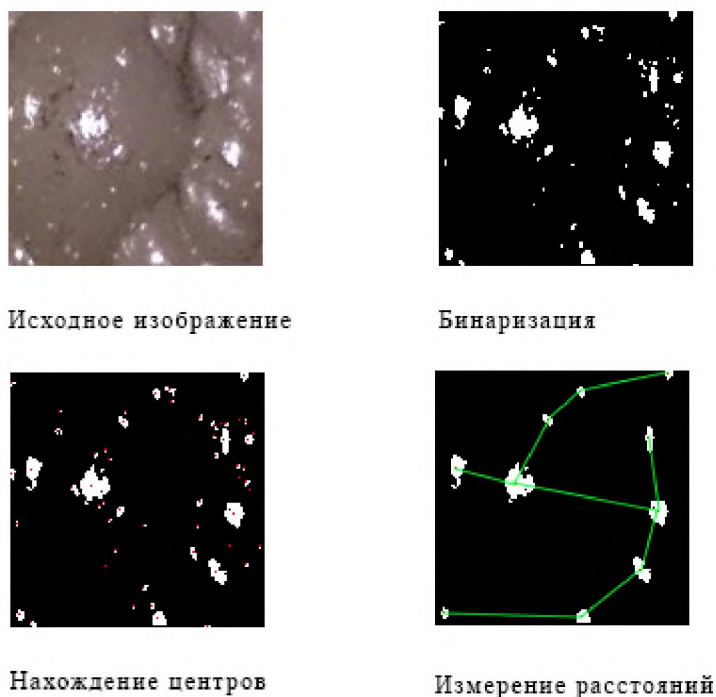


Рис. 1. Работа алгоритма распознавания бликов

При распознавании пузырьков на поверхности битума задача упрощается тем, что коэффициент отражающей способности сырья значительно выше, чем у полиметаллической и, тем более, калийной пульпы. Следовательно, шаг нахождения центров будет выполняться быстрее и точнее.

Упомянутое в [8] программное обеспечение разработано и опробовано. Его применение к управлению окислением при производстве битума может снять вышеперечисленные проблемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обзор технологий получения битума // http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=7505.
2. Справочник химика // <http://www.chem21.info/info/62718/>.
3. Флотационные технологии Outotec // http://www.outotec.com/ImageVaultFiles/id_706/d_1/cf_2/OTE_Outotec_Flotation_technologies_rus_web.PDF
4. Лавриненко А.А. Современные флотационные машины для минерального сырья // http://www.slavutich-media.ru/download.php?down=catalogtov_uploads/txt/txt109.pdf
5. Mikael Forth, Alain Broussaud, Thierry Monredon, Гребенешников А.Л., Кокорин А.М., Лучков Н.В., Смирнов А.О.. Новое поколение флотационного оборудования компании Metso Minerals — основа эффективных решений // <http://www.mining-media.ru/ru/article/obogach/1002-novoe-pokolenie-flotatsionnogo-oborudo2aniya-kompanii-metso-minerals-osnova-effektivnykh-reshenij>

6. Технологии флотации FLSmidth Dorr-Oliver Eimco // http://www.flsmidth.com/~media/Brochures/Brochures%20in%20RUSSIAN/FLSMinerals_RUSSIAN/FLSmidthDOEFotationRUSemailv0.ashx

7. Мещеряков Н.Ф. Кондиционирующие и флотационные аппараты. М.: Недра, 1990. 237 с.

8. Затонский А.В., Варламова С.А. Использование бликовых отражений для автоматического распознавания параметров пены при флотации калийных руд // Обогащение руд. 2016. № 2 (362). С. 49-56.

9. Ekinci M, Aykut M. Palmprint Recognition by Applying Wavelet-Based Kernel PCA // Journal of Computer Science and Technology, 2008. V. 23, № 5. P. 851-861.

*Муслимов Е.И.,
Кулешов О.Ю.*

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

ОПТИМИЗАЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРЕНИЯ И ТЕПЛООБМЕНА В ТРУБЧАТЫХ ПЕЧАХ С НАСТИЛЬНЫМИ ФАКЕЛАМИ

Современные трубчатые печи нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности имеют вертикальную компоновку и отличаются высокой узкой рабочей (радиационной) камерой и большой теплонапряженностью экранной поверхности теплообмена. Наиболее эффективной является конструктивная схема с центральным двухсветным трубным экраном, поскольку она обеспечивает более равномерное теплонапряжение поверхности труб по периметру и соответственно лучшие эксплуатационные характеристики. Возможными вариантами отопления таких печей могут быть многорядные короткопламенные радиационные горелки или длиннофакельные настильные подовые горелки, расположенные по обе стороны экрана у боковых излучающих стен рабочей камеры печи.

Предпочтительной схемой отопления во многих отношениях является настильная длиннофакельная схема, поскольку она позволяет сжигать как газообразное, так и жидкое топливо, а также является более простой и энергоэффективной за счет применения относительно небольшого числа дутьевых горелок, позволяющих осуществлять предварительный подогрев воздуха на горение.

При настильной длиннофакельной схеме отопления трубчатых печей возникает вопрос определения оптимальной длины факелов (с учетом вида топлива) исходя из противоположно изменяющихся с ростом длины факела критериев эффективности, которые должны стремиться к максимуму: 1) равномерности обогрева экранной поверхности по высоте печи и 2) величины суммарного тепловосприятия экрана. Первый критерий очень важен для нормальной теплотехнологической работы трубчатых печей рассматриваемого типа с высокой теплонапряженностью поверхности теплообмена. Вид топлива (природный газ, нефтезаводской газ, мазут) определяет такую важнейшую характеристику факела как его светимость, которая связана с концентрацией в факеле частиц сажистого углерода, увеличивающих излучательную и поглощательную способности пламени, вплоть до степени черноты $\epsilon_{\phi}=0,8$ у мазутного факела. Длина факела на практике может варьироваться путем изменения долей первичного и

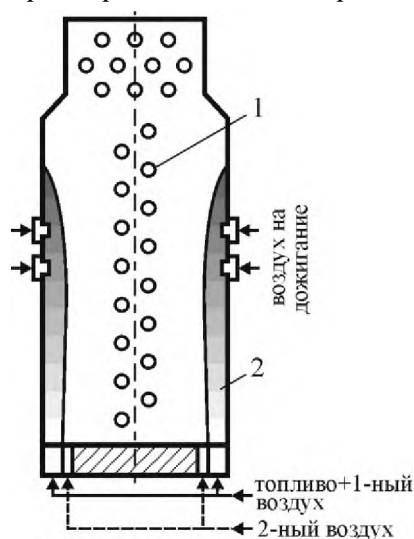


Рис. 1. Конструктивная схема трубчатой печи: 1 – трубный экран; 2 – настильный факел

вторичного воздуха, подаваемого на горение.

На базе зонального метода расчета сложного теплообмена в печах [1] и полуэмпирических моделей газового и мазутного факелов [2] проведено численное исследование влияния длины и светимости настильных факелов на характеристики результирующего теплообмена в узкокамерной трубчатой печи типа ГД2 (по классификации [3]), схема которой представлена на рис. 1.

Зональный метод расчета сложного теплообмена основан на разбиении расчетной области (топки печи) на объемные и поверхностные, термически и оптически однородные, зоны (в соответствии с характером топочных процессов и требуемой точностью) и записи системы нелинейных алгебраических уравнений тепловых балансов зон, коэффициенты в которых учитывают механизмы теплопереноса на основе моделирования соответствующих процессов. В общем виде система зональных уравнений записывается как:

$$\sum_{i=1}^N P_{ij} T_i^4 + \sum_{i=1}^M \Omega_{ij} T_i + C_j = 0, \quad j = 1, 2, \dots, N; \quad (1)$$

где N – общее число зон в расчетной области; M – число зон, непосредственно контактирующих с j -ой зоной; T_i – абсолютная температура i -ой зоны; P_{ij} – коэффициент радиационного обмена между зонами i и j ; Ω_{ij} – коэффициент конвективно-турбулентного обмена между зонами i и j ; C_j – свободный член уравнения, включающий в себя внутренний тепловой источник в j -ой зоне, например, за счет горения в объемных факельных зонах; i, j – зоны источник и приемник теплоты соответственно.

Радиационный перенос (в данных печах доля радиации составляет 90% и более) рассматривается в рамках методологии обобщенных угловых коэффициентов (ОУК) поглощенного излучения. Селективность излучения и поглощения объемных газовых зон учитывается с помощью модели широких прямоугольных полос спектра излучения продуктов сгорания. С учетом этого выражение для коэффициентов радиационного обмена в уравнении (1) записывается в виде:

$$P_{ij} = \begin{cases} 4V_i \sigma_0 \sum_{k=0}^Z b_{i,k} \chi_{i,k} \Psi_{ij,k}^*, & i \in [1, N']; \\ \varepsilon_i F_i \sigma_0 \sum_{k=0}^Z b_{i,k} \Psi_{ij,k}^*, & i \in [N'+1, N]; \end{cases} \quad (2)$$

где N' – число объемных (газовых) зон в расчетной области; $(N-N')$ – число поверхностных зон в расчетной области; F_i – площадь поверхностной зоны; V_i – объем газовой зоны; σ_0 – постоянная Стефана-Больцмана; Z – число рассматриваемых полос спектра; $b_{i,k}$ – доля излучения абсолютно черного тела в k -ой полосе спектра при температуре i -ой зоны; $\chi_{i,k}$ – коэффициент поглощения продуктов сгорания в k -ой полосе спектра при физических условиях в i -ой зоне; $\Psi_{ij,k}^*$ – приведенные разрешающие ОУК между зонами i и j в k -ой полосе спектра, $\Psi_{ij,k}^* = \Psi_{ij,k}$ при $j \in [1, N']$, $\Psi_{ij,k}^* = \varepsilon_j \Psi_{ij,k}$ при $j \in [N'+1, N]$; ε_j – степень черноты j -ой поверхностной зоны – приемника излучения.

Разрешающие ОУК $\Psi_{ij,k}$ учитывают многократное отражение излучения в расчетной области и определяются на основе первичных ОУК путем решения системы балансовых уравнений радиационного переноса в замкнутой зональной области с диффузно-отражающими поверхностями. Первичные ОУК рассчитываются путем вероятностно-статистического моделирования излучения в многозонной расчетной области без учета отражения.

Конвективный теплоперенос между зонами расчетной области учитывается коэффициентами конвективно-турбулентного обмена, вычисляемыми на основе данных по газодинамике и конвективной теплоотдаче в топке.

Длина и кривая выгорания настильного факела рассчитывались на основе полуэмпирических зависимостей от параметров факельного сжигания – вида и состава топлива, типа горелочного устройства, соотношения первичного и вторичного воздуха на

горение, скоростей основного и спутного потоков горючего и окислителя и др. Концентрация образующейся сажи и соответственно излучательная и поглощательная способности факела зависят от компонентного состава углеводородного топлива, длины факела и других условий сжигания.

Для расчета рассматриваемой трубчатой печи (рис. 1) задавались следующие исходные данные. Высота камеры радиации печи $h=5,1$ м, ширина одной секции, отделенной центральной плоскостью трубного экрана, $b=1,35$ м, длина экранных труб печного змеевика $l=9$ м. Поскольку $l \gg b$ расчетную область печи можно рассматривать как двумерную. Вдоль боковых настильных стен печи с шагом в 1 м расположены подошелевые горелки типа ФГЩУ, которые могут работать на жидком и газообразном топливе и дают плоский настильный факел. Рассмотрено факельное сжигание следующих видов топлива: природного газа в несветящемся (слабосветящемся) факеле, мазута и нефтезаводского газа (с содержанием высших углеводородов – пропана 7-10 %, бутана 25-30 %) в светящихся факелах. Во всех расчетных случаях мощность печи по введенному теплу оставалась постоянной и равной $B_t Q_n^p=25$ МВт. Доля вторичного воздуха от общего количества воздуха на горение изменялась в интервале 0,1...0,9. Длины факелов при заданных параметрах изменялись в пределах 0,4...3,9 м.

На рис. 2 и 3 приведены обобщенные расчетные данные по интегральному тепловосприятию и коэффициенту неравномерности результирующих тепловых потоков по высоте экрана в зависимости от вида топлива и длины настильных факелов в рассматриваемом типе печей.

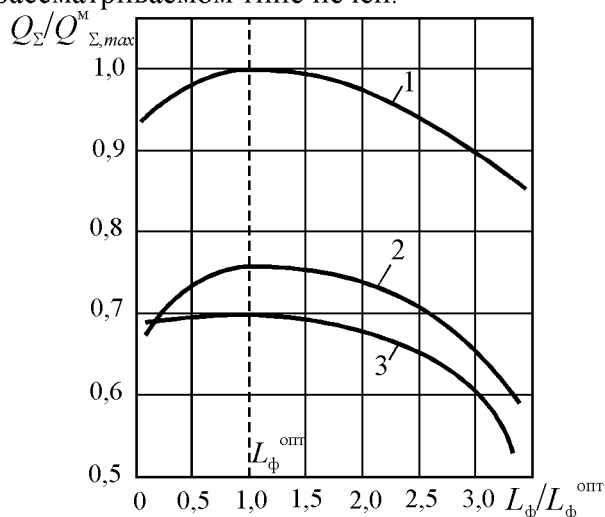


Рис.2. Зависимость безразмерного интегрального тепловосприятия экрана от безразмерной длины факела:
 1 – мазутный факел; 2 – светящийся газовый факел; 3 – несветящийся газовый факел

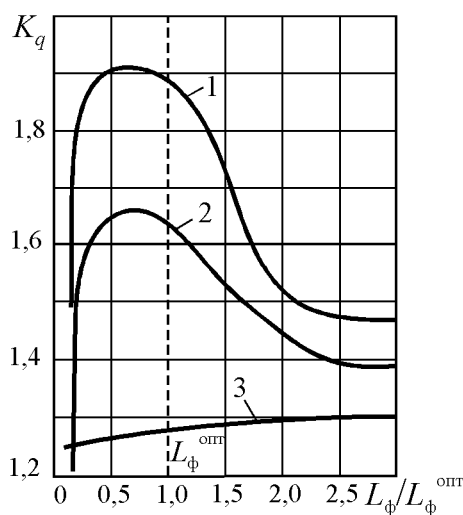


Рис.3. Зависимость коэффициента неравномерности результирующих тепловых потоков от безразмерной длины факела:
 обозначения как на рис. 2

Зависимости интегрального тепловосприятия трубной экранной поверхности от длины мазутного и газовых факелов (рис. 2) имеют максимумы, расположенные в области относительно небольшой длины факела, приблизительно равной 1/3 от высоты настильной стенки. Длину факелов, соответствующую максимальному интегральному тепловосприятию, можно считать оптимальной по данному параметру L_{ϕ}^{opt} , а безразмерную длину факела определить как $L_{\phi} / L_{\phi}^{opt}$. Для мазутного факела максимум интегрального тепловосприятия $Q_{\Sigma}^{M,max}$ – наибольший по величине по сравнению с максимумами для светящегося и несветящегося газовых факелов. Безразмерное интегральное тепловосприятие тогда можно задать в виде $Q_{\Sigma} / Q_{\Sigma}^{M,max}$. При равных длинах газовых и мазутного факелов наименьшая теплоотдача и менее выраженный максимум получают для несветящегося факела

природного газа. Наибольшая интенсивность результирующего теплообмена в случае сжигания мазута в светящемся факеле объясняется значительным увеличением радиации факела за счет большей его температуры и степени черноты.

При одинаковой длине газовых и мазутного факелов наибольшая равномерность локального теплоподвода по высоте экранной поверхности наблюдается для несветящегося факела природного газа, а наименьшая – для мазутного факела (рис. 3). С ростом длины светящихся факелов коэффициент неравномерности теплоподвода $K_q = q_{max}/q_{cp}$, (где q_{max} и q_{cp} – соответственно максимальная и средняя по высоте экрана плотность теплового потока) увеличивается, проходит через максимум, лежащий вблизи наибольших интегральных тепловосприятий, а затем монотонно уменьшается.

Наличие максимумов интегрального тепловосприятия и соответствующих им максимумов значений коэффициента неравномерности локальных тепловых потоков к экранной поверхности объясняется условиями развития факела. Для физико-химического процесса горения топлива в диффузионном фронте газового факела лимитирующая стадия – смешение горючего с окислителем (менее продолжительная в случае относительно коротких факелов и более продолжительная в случае длинных факелов). Для мазутного факела с недостаточным количеством первичного воздуха (например, при паровом распыле) дело обстоит приблизительно так же: после быстрого испарения капель жидкого топлива образовавшиеся пары тяжелых углеводородов горят в диффузионном фронте мазутного факела подобно газовому факелу. Максимум тепловосприятия экранной поверхности достигается при сгорании топлива в диффузионно-кинетическом факеле относительно небольшой длины. При этом достигается наибольшая средняя температура факела и наибольшая концентрация сажи, а следовательно, – наибольшая степень черноты факела и максимальная величина его радиационной теплоотдачи. С увеличением длины факела средняя температура факела снижается, а концентрация сажи уменьшается, снижая степень черноты и излучение факела.

Вышесказанное в целом верно и для диффузионного или смешанного факела природного газа с той лишь разницей, что процесс сажеобразования в нем малоинтенсивен. При этом излучение собственно факела относительно мало и имеет место выраженный косвенный режим радиационного нагрева от раскаленной настильной стенки, температура которой на 100-200°C меньше температуры факела при степени черноты стенки $\epsilon_{ст}=0,8\dots 0,9$.

Для газовых и мазутных факелов одинаковой длины с ростом их светимости, а следовательно, и поглощательной способности, роль настильной стенки в теплопереносе падает. В области коротких факелов $L_{ф} \approx L_{ф}^{opt}$ доля излучения настильной стенки в суммарном тепловосприятии экрана составляет для несветящихся факелов природного газа около 30 %, для светящихся факелов нефтезаводского газа и мазута около 20 %. С ростом длины факелов доля излучения настильной стенки в результирующем теплопереносе уменьшается (до 25 % и 10 % соответственно), что объясняется опережающим снижением температуры настильной стенки.

Таким образом, длина и светимость настильных факелов оказывают определяющее влияние на результирующий теплообмен в топках трубчатых печей. При этом критерии эффективности теплообмена испытывают противоположное изменение при изменении характеристик факелов – наибольшей величине интегрального тепловосприятия экрана соответствует наименьшая равномерность локального теплоподвода, что наиболее выражено для светящихся факелов нефтезаводского газа и мазута. Однако вблизи максимума интегрального тепловосприятия экрана изменяется незначительно в довольно большом диапазоне изменения длин факелов. Благодаря этому, изменяя длину факелов вблизи максимума интегрального тепловосприятия, можно формировать такие поля температур в печи, которые обеспечивают требуемую равномерность результирующих тепловых потоков на экранной поверхности теплообмена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулешов, О.Ю. Зональная математическая модель и методика расчета сопряженного теплообмена в радиантной секции трубчатых печей / О.Ю. Кулешов, В.М. Седелкин // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2011. №1(52). Выпуск 1. С. 181–187.

2. Кулешов, О.Ю. Полуэмпирический метод расчета характеристик диффузионных газовых факелов в промышленных печах / О.Ю. Кулешов, В.М. Седелкин, Е.С. Ершов // Проблемы теплоэнергетики: сб. науч. трудов. Саратов: СГТУ, 2014. С. 394–397.

3. РТМ 26-02-40-77. Нормативная методика теплового расчета трубчатых печей. Введ.01.01.78. – М.: ВНИИНЕФТЕМАШ, 1978. 360 с.

*Невиницын В.Ю.,
Виноградов Д.В.,
Лабутин А.Н.*

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

СИНТЕЗ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКИМ ХИМИЧЕСКИМ РЕАКТОРОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОГРАММИРУЕМОГО КОНТРОЛЛЕРА

В настоящей работе решена задача синтеза алгоритма стабилизации концентрации в изотермическом химическом реакторе с использованием метода аналитического конструирования агрегированных регуляторов (АКАР). Синтезированный алгоритм управления реализован на программируемом логическом контроллере.

Объектом автоматизации и управления является жидкофазный реактор емкостного типа непрерывного действия (рис. 1). В аппарате реализуется одностадийная изотермическая реакция $A+B \rightarrow P$.

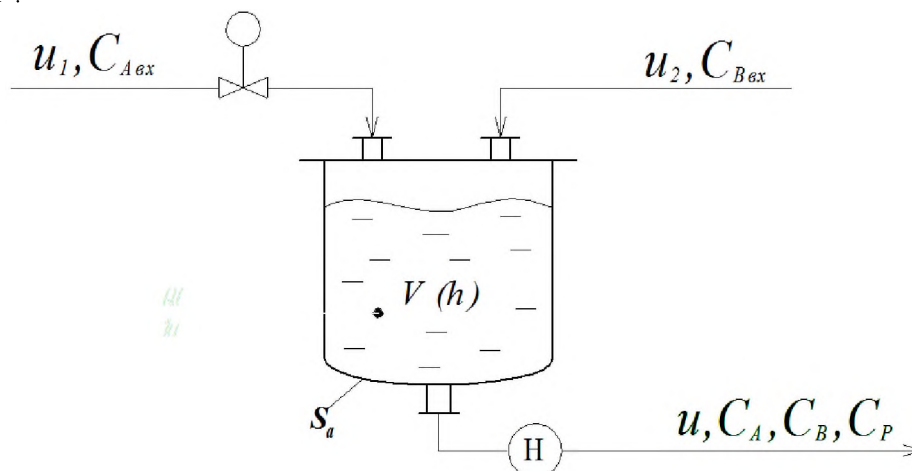


Рис. 1. Принципиальная схема изотермического реактора

Назначение объекта заключается в получении целевого продукта заданной концентрации. Задачей системы управления является стабилизация концентрации компонента A на заданном значении \bar{C}_A в условиях действия возмущающих факторов. Управляющим воздействием выбран расход первого потока на входе в аппарат.

Математическая модель изотермического реактора в предположении постоянства объема реакционной смеси представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} V \frac{dC_A}{d\tau} = u_1 C_A^{\text{ex}} + UC_A^{\text{ex}} - uC_A - UC_A - VkC_A C_B, \\ V \frac{dC_B}{d\tau} = u_2 C_B^{\text{ex}} - uC_B - UC_B - VkC_A C_B, \\ V \frac{dC_P}{d\tau} = VkC_A C_B - uC_P - UC_P, \end{cases} \quad (1)$$

где u_1 – расход первого потока, C_A^{ex} – концентрация компонента A в первом потоке, u_2 – расход второго потока, C_B^{ex} – концентрация компонента B во втором потоке, $u = u_1 + u_2$ – расход смеси в выходном потоке, C_A – концентрация компонента A в выходном потоке, C_B – концентрация компонента B в выходном потоке, C_P – концентрация компонента P в выходном потоке, V – объем смеси в аппарате, k – константа скорости реакции, $U = \Delta u_1$ – управляющее воздействие.

Синтез алгоритма управления проведен с применением синергетической теории управления. В соответствии с методом АКАР, введена в рассмотрение макропеременная $\psi = \overline{C_A} - C_A$, отражающая технологическое требование к системе. После подстановки в основное функциональное уравнение $T\dot{\psi} + \psi = 0$ макропеременной ψ и с учетом математической модели объекта (1) получено выражение для управляющего воздействия:

$$U = \frac{(\overline{C_A} - C_A) \cdot \frac{V}{T} - u_1 C_A^{\text{ex}} + (u_1 + u_2) \cdot C_A + VkC_A C_B}{C_A^{\text{ex}} - C_A}, \quad (2)$$

где T – настроечный параметр, определяющий качество переходных процессов в системе.

Синтезированный алгоритм стабилизации концентрации реализован на базе программно-технического комплекса (ПТК), включающего в себя программируемый логический контроллер ТКМ-410 и ПЭВМ (рис. 2).

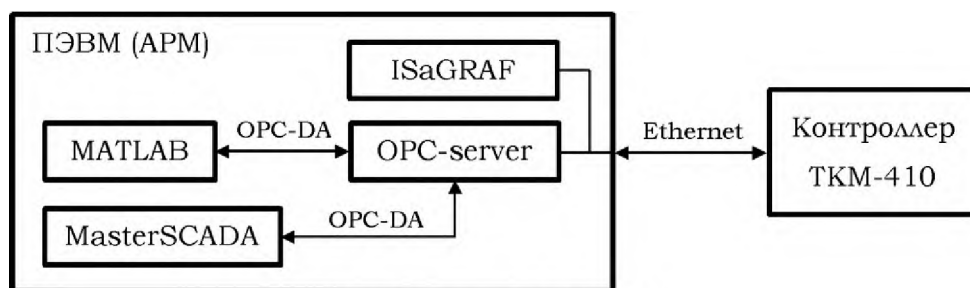


Рис. 2. Структура ПТК

Для организации работы ПТК использовано следующее программное обеспечение: MATLAB Simulink; TecnoOPC-сервер; MasterSCADA; ISaGRAF PRO. Программа имитационного моделирования объекта разработана с применением расширения Simulink пакета MATLAB (рис. 3). Программа, реализующая управление реактором, разработана на языке ST (structured text) в среде разработки приложений ISaGRAF PRO.

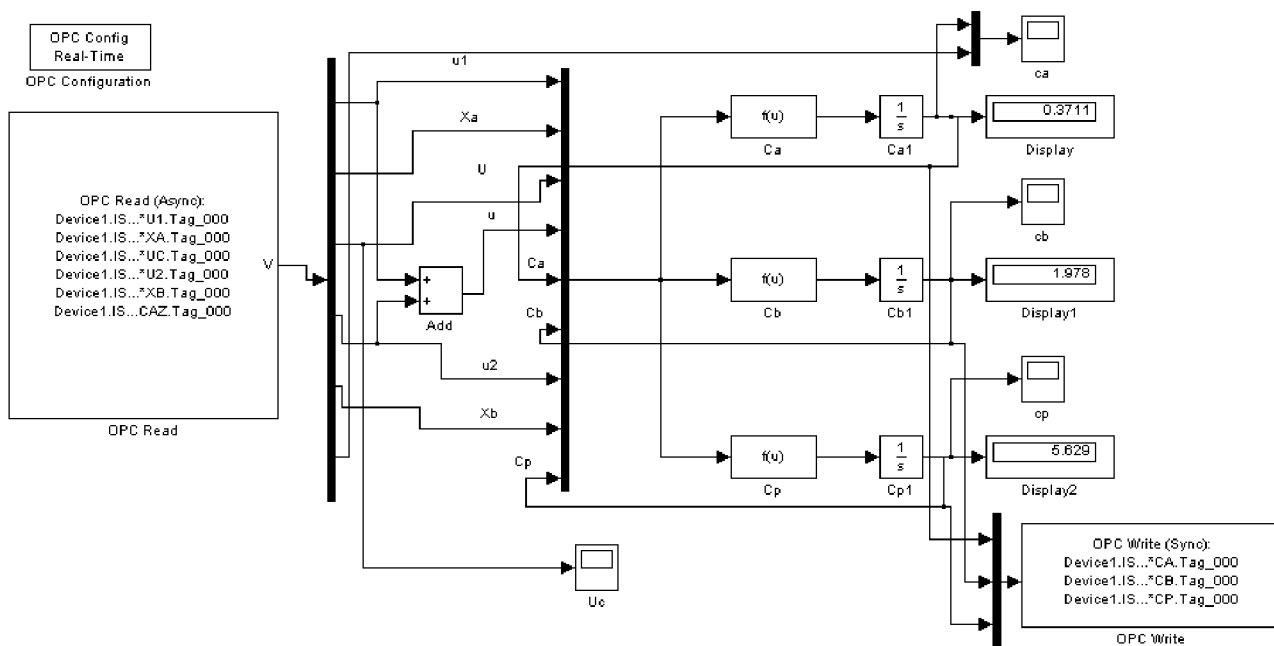


Рис. 3. Модель объекта в MATLAB Simulink

Проведено полунатурное моделирование системы управления реактором на базе ПТК. На рис. 4 приведены примеры переходных процессов при изменении задающего воздействия регулятора концентрации.

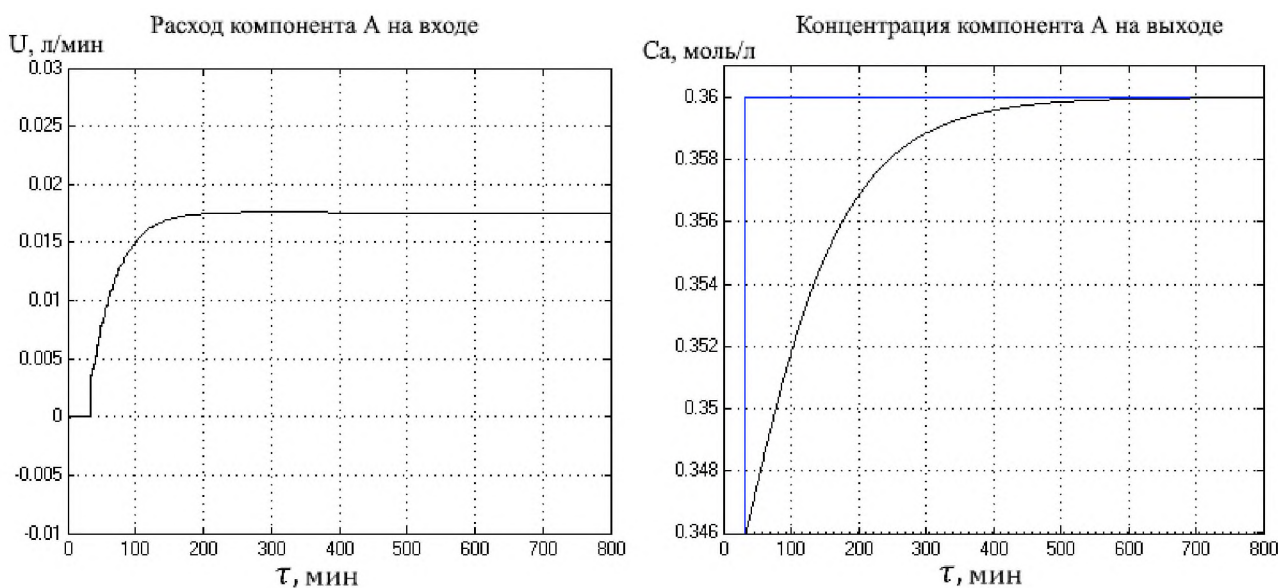


Рис. 4. Переходные процессы регулирования при изменении задающего воздействия

Полунатурное моделирование системы управления на базе ПТК показало инвариантность к возмущениям, ковариантность с задающими воздействиями и устойчивость замкнутой системы при использовании алгоритма (2).

Проведено сравнение качества регулирования концентрации при использовании синтезированного алгоритма (2) и классического ПИ-закона управления на базе ПТК. На рис. 5 приведены примеры переходных процессов при ступенчатом возмущении по расходу второго потока (u_2).

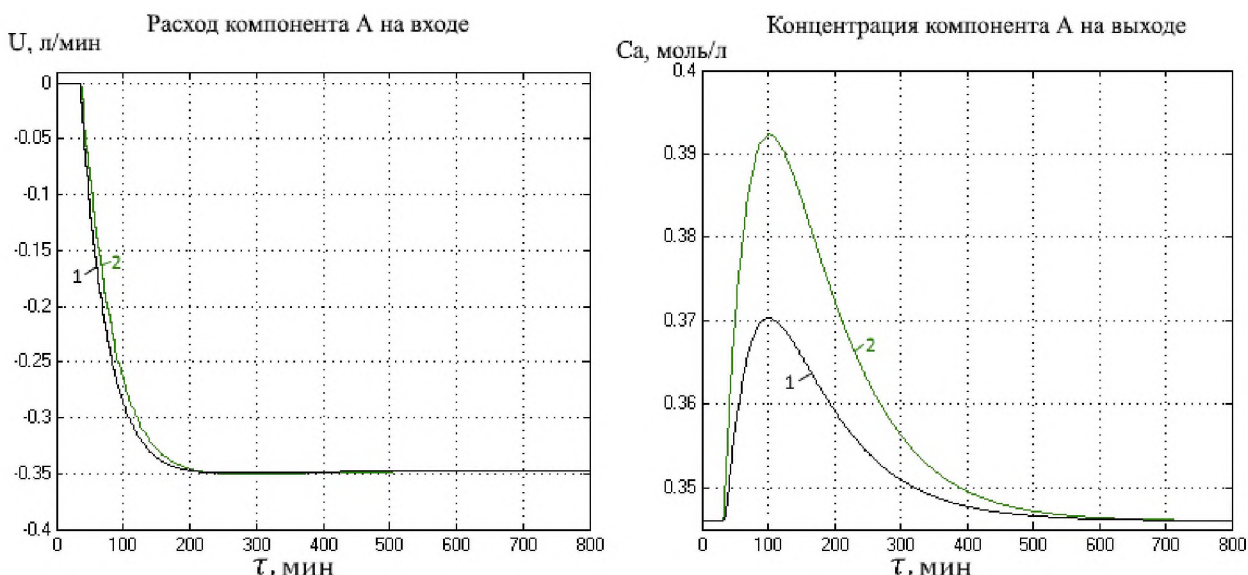


Рис. 5. Переходные процессы регулирования при ступенчатом возмущении по u_2 ; 1 – синергетический закон управления, 2 – ПИ закон управления

Из рис. 5 следует, что система управления с применением синтезированного алгоритма (2) обладает лучшими показателями качества (время регулирования и динамическая ошибка).

*Невиницын В.Ю.,
Лабутин А.Н.,
Волкова Г.В.*

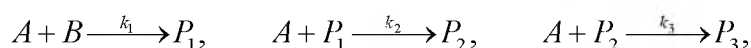
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

РОБАСТНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫМ РЕЖИМОМ ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

Одним из основных требований к системе управления является требование робастности, т.е. способность сохранять работоспособность при изменении параметров математической модели объекта. В работе делается попытка синтеза нелинейного астатического алгоритма стабилизации температурного режима в жидкофазном химическом реакторе, обеспечивающего инвариантность к возмущениям, ковариантность с задающими воздействиями, асимптотическую устойчивость и робастность при действии неконтролируемых параметрических и сигнальных возмущений. Синтез алгоритма проводится с использованием метода аналитического конструирования агрегированных регуляторов (АКАР) синергетической теории управления.

Использование идей синергетики в задачах управления требует перехода от непредсказуемого поведения системы по алгоритму диссипативной структуры к направленному движению к целевому аттрактору (желаемому инвариантному многообразию) и дальнейшему движению вдоль многообразия в конечное состояние. Данный способ самоорганизации называется направленным или целевым [1]. Эффективность алгоритмов, синтезированных с применением синергетической теории управления, показана в ряде работ [2, 3].

Реактор представляет собой жидкофазный аппарат емкостного типа непрерывного действия, снабженный механической мешалкой для перемешивания реакционной смеси и теплообменной рубашкой (рис. 1). В аппарате реализуется трехстадийная последовательно-параллельная экзотермическая реакция оксиэтилирования бутилового спирта, протекающая по схеме



где A и B – исходные реагенты; P_1, P_2, P_3 – продукты реакции; k_1, k_2, k_3 – константы скоростей стадий. Аппарат функционирует в политропическом режиме.

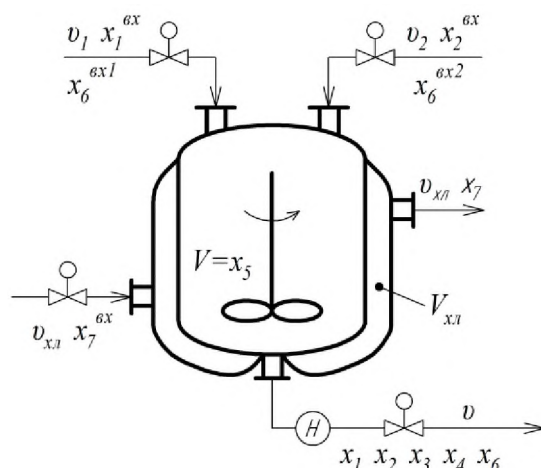


Рис. 1. Принципиальная схема химического реактора

На рис. 1 введены обозначения: x_1^{ax}, x_2^{ax} – концентрации исходных реагентов; x_6^{ax1}, x_6^{ax2} – температуры потоков исходных реагентов; v_1, v_2 – расходы исходных реагентов; $v_{xл}$ – расход хладагента на входе и выходе из аппарата; x_7^{ax}, x_7 – температуры хладагента на входе и выходе из аппарата; v – расход смеси на выходе из аппарата; x_1, x_2, x_3, x_4 – концентрации компонентов A, B, P_1, P_2 в реакторе; x_6 – температура реакционной смеси в аппарате; $V = x_5$ – объем аппарата; $V_{xл}$ – объем хладагента в рубашке.

В промышленности нередко ситуация, когда реакторный процесс ведут по температуре смеси в аппарате. В данном случае задача управления реактором заключается в стабилизации температуры смеси в аппарате на заданном уровне \bar{x}_6 в условиях действия возмущений. Регулирующим входным воздействием является расход хладагента, подаваемый в рубашку. При этом, как правило, стабилизируются расходы входных потоков, их соотношение и уровень смеси в реакторе.

Из классической теории управления известно, что пропорциональный регулятор не обеспечивает отслеживания изменения уставок или возмущающих воздействий по нагрузке. В связи с этим, представляется целесообразным синтезировать астатический закон управления температурой, обладающий свойством грубости (робастности). Это возможно, если в алгоритм управления температурой ввести интегральную составляющую [1].

В соответствии с методом АКАР, для введения интегральной составляющей в закон управления необходимо расширить пространство состояния путем введения в рассмотрение нескольких дополнительных переменных, число которых не может быть больше числа регулируемых переменных [1]. В нашем случае необходимо ввести одну дополнительную переменную z_1 , подчиняющуюся уравнению

$$\frac{dz_1}{d\tau} = x_6 - \bar{x}_6, \quad (1)$$

где x_6, \bar{x}_6 – текущее и заданное значения температуры смеси в реакторе. Из (1) следует, что

$$z_1 = \int_0^{\tau} (x_6 - \bar{x}_6) d\tau$$

и закон управления необходимо синтезировать таким образом, чтобы переменная z_1 входила в выражение для управляющего воздействия.

Расширенная математическая модель химического реактора при условии постоянства уровня реакционной смеси в аппарате ($V = x_5 = const$) с учетом (1) запишется

$$\begin{aligned}
\frac{dz_1}{d\tau} &= x_6 - \bar{x}_6, & \frac{dx_1}{d\tau} &= R_1 + M_A - b_2 x_1 - b_3 x_1, & \frac{dx_2}{d\tau} &= R_2 + M_B - b_2 x_2 - b_3 x_2, \\
\frac{dx_3}{d\tau} &= R_3 - b_2 x_3 - b_3 x_3, & \frac{dx_4}{d\tau} &= R_4 - b_2 x_4 - b_3 x_4, \\
\frac{dx_6}{d\tau} &= \alpha_1 k_1 x_1 x_2 + \alpha_2 k_2 x_1 x_3 + \alpha_3 k_3 x_1 x_4 + b_2 x_6^{\alpha_1} + \beta_1 x_7 - (\beta_1 + b_2) x_6 + (x_6^{\alpha_2} - x_6) b_3, \\
\frac{dx_7}{d\tau} &= \beta_2 (x_6 - x_7) + b_1 (x_7^{\alpha_3} - x_7) u,
\end{aligned} \tag{2}$$

где $M_A = v_1 x_1^{\alpha_1} / V$; $M_B = v_2 x_2^{\alpha_2} / V$; $b_1 = 1 / V_{\text{хл}}$; $b_2 = v_1 / V$; $b_3 = v_2 / V$; $\alpha_i = \Delta H_i / (\rho C)$, $i = 1, \dots, 3$; $\beta_1 = K_T F_T / (\rho C V)$; $\beta_2 = K_T F_T / (\rho_{\text{хл}} C_{\text{хл}} V_{\text{хл}})$; R_i , $i = 1, \dots, 4$ – скорость реакции по соответствующему веществу; ΔH_i , $i = 1, \dots, 3$ – тепловой эффект соответствующей стадии реакции; K_T , F_T – коэффициент теплопередачи через стенку и поверхность теплообмена аппарата; ρ , C – плотность и теплоемкость реакционной смеси; $\rho_{\text{хл}}$, $C_{\text{хл}}$ – плотность и теплоемкость хладагента; $u = v_{\text{хл}}$ – регулирующее воздействие.

Этапы процедуры синергетического синтеза закона управления изложены в [1]. Поскольку расход хладагента воздействует на переменную x_6 через переменную x_7 , то канал управления температурой смеси в аппарате в развернутом виде запишется: $u \rightarrow x_7 \rightarrow x_6$. На первом шаге вводится в рассмотрение макропеременная:

$$\psi_1 = x_7 + v_1(x_6, z_1), \tag{3}$$

где $v_1(x_6, z_1)$ – некоторая функция, подлежащая определению в ходе дальнейшей процедуры синтеза.

Макропеременная (3) должна удовлетворять решению основного функционального уравнения метода АКАР:

$$T_1 \dot{\psi}_1 + \psi_1 = 0. \tag{4}$$

После подстановки макропеременной ψ_1 в функциональное уравнение (4) получим выражение

$$T_1 \left[\frac{dx_7}{d\tau} + \frac{\partial v_1}{\partial x_6} \cdot \frac{dx_6}{d\tau} + \frac{\partial v_1}{\partial z_1} \cdot \frac{dz_1}{d\tau} \right] + x_7 + v_1 = 0,$$

которое в силу уравнений объекта (2) примет вид:

$$T_1 \left[\beta_2 (x_6 - x_7) + b_1 (x_7^{\alpha_3} - x_7) u + \frac{\partial v_1}{\partial x_6} \cdot (f_6 + \beta_1 x_7) + \frac{\partial v_1}{\partial z_1} \cdot (x_6 - \bar{x}_6) \right] + x_7 + v_1 = 0, \tag{5}$$

где $f_6 = \alpha_1 k_1 x_1 x_2 + \alpha_2 k_2 x_1 x_3 + \alpha_3 k_3 x_1 x_4 + b_2 x_6^{\alpha_1} - (\beta_1 + b_2) x_6 + (x_6^{\alpha_2} - x_6) b_3$.

Из (5) получаем выражение для закона управления:

$$u = - \frac{(x_7 + v_1)}{T_1 b_1 (x_7^{\alpha_3} - x_7)} - \frac{\beta_2 (x_6 - x_7)}{b_1 (x_7^{\alpha_3} - x_7)} - \frac{\partial v_1}{\partial x_6} \cdot \frac{(f_6 + \beta_1 x_7)}{b_1 (x_7^{\alpha_3} - x_7)} - \frac{\partial v_1}{\partial z_1} \cdot \frac{(x_6 - \bar{x}_6)}{b_1 (x_7^{\alpha_3} - x_7)}. \tag{6}$$

Управление u переводит изображающую точку системы в окрестность многообразия $\psi_1 = 0$, на котором реализуется связь $x_7 = -v_1$ и наблюдается эффект «сжатия фазового пространства», т.е. снижение размерности системы уравнений (2). Уравнения декомпозированной системы с учетом соотношения $x_7 = -v_1$ примут вид:

$$\begin{aligned}
\frac{dz_1}{d\tau} &= x_6 - \bar{x}_6, & \frac{dx_1}{d\tau} &= R_1 + M_A - b_2 x_1 - b_3 x_1, & \frac{dx_2}{d\tau} &= R_2 + M_B - b_2 x_2 - b_3 x_2, \\
\frac{dx_3}{d\tau} &= R_3 - b_2 x_3 - b_3 x_3, & \frac{dx_4}{d\tau} &= R_4 - b_2 x_4 - b_3 x_4, & \frac{dx_6}{d\tau} &= f_6 - \beta_1 v_1.
\end{aligned} \tag{7}$$

Для нахождения функции $v_1(x_6, z_1)$ введем в рассмотрение цель движения системы (7) на втором этапе в форме инвариантного многообразия

$$\psi_2 = (x_6 - \bar{x}_6) + \gamma_1 z_1, \quad (8)$$

где γ_1 – настроечный параметр интегральной составляющей закона управления.

Макропеременная ψ_2 удовлетворяет решению функционального уравнения $T_2 \dot{\psi}_2 + \psi_2 = 0$, которое в развернутом виде с учетом выражения (8) в силу модели декомпозированной системы (7) примет вид:

$$T_2 [f_6 - \beta_1 v_1 + \gamma_1 (x_6 - \bar{x}_6)] + (x_6 - \bar{x}_6) + \gamma_1 z_1 = 0. \quad (9)$$

«Внутреннее» управление в соответствии с выражением (9) запишется:

$$v_1 = \frac{(x_6 - \bar{x}_6) + \gamma_1 z_1}{T_2 \beta_1} + \frac{f_6}{\beta_1} + \frac{\gamma_1 (x_6 - \bar{x}_6)}{\beta_1}. \quad (10)$$

Окончательное выражение для закона управления $u(x)$ получается путем подстановки в (6) функции v_1 и ее частных производных $\partial v_1 / \partial x_6$, $\partial v_1 / \partial z_1$. Параметрами настройки закона управления, влияющими на качество динамики процессов в замкнутой системе «объект – управляющее устройство», являются постоянные времени T_1 , T_2 , а также параметр γ_1 , отвечающий за вклад интегральной составляющей. Условия асимптотической устойчивости системы в целом относительно введенных в фазовое пространство многообразий $\psi_1 = 0$, $\psi_2 = 0$ имеют вид: $T_1 > 0$, $T_2 > 0$, $\gamma_1 > 0$.

Анализ структуры закона управления (6), (10) показывает, что в его выражение входят все переменные состояния объекта – величины x_i , $i = \overline{1, 7}$, $i \neq 5$. Кроме того, в алгоритм управления входят технологические, конструктивные, физико-химические и кинетические параметры процесса. Предполагается, что данные параметры не изменяются и входят в выражение для закона управления как константы (параметры). Исходя из выше изложенного, техническая реализация алгоритма управления возможна двумя способами:

- 1) осуществляется измерение всех переменных состояния объекта, текущие значения которых используются для расчета управляющего воздействия u (или строится наблюдатель при измерении части переменных состояния);
- 2) измеряются только регулируемая переменная – x_6 и температура хладагента в рубашке – x_7 . Остальные переменные состояния, входящие в закон управления, считаются не наблюдаемыми. Их значения при расчете управляющего воздействия принимаются постоянными и равными значениям этих переменных в статике.

Имитационное моделирование замкнутой системы управления с применением алгоритма (6), (10) показало инвариантность системы к внешним возмущениям и ковариантность с задающим воздействием. На рис. 2 приведены примеры переходных процессов регулирования в замкнутой системе.

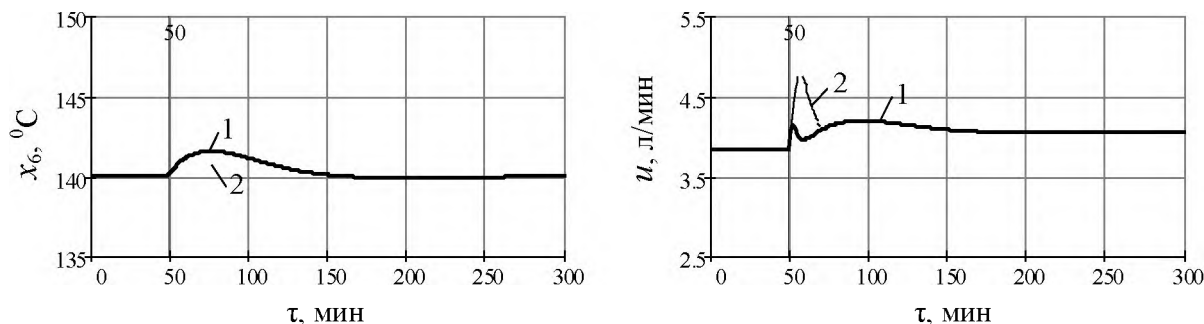


Рис. 2. Переходные процессы выходной переменной и управления при ступенчатом возмущении по K_T равном $\Delta K_T = -0.1 K_T$;

1 – первый вариант реализации алгоритма управления, 2 – второй вариант

Таким образом, предложенный робастный нелинейный закон управления температурой не имеет статической ошибки регулирования при действии на объект неконтролируемых параметрических и сигнальных возмущений, изменении задания и отклонении начальных условий от статических значений при реализации варианта закона управления, использующего только часть переменных состояния объекта. Замкнутая система «реактор – управляющее устройство» устойчива в целом, характеризуется высокой точностью в установившемся режиме и малым значением перерегулирования. Варьируя параметры настройки T_1 , T_2 , γ_1 астатического закона (6), (10) можно добиться требуемого качества управления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников А.А. Синергетическая теория управления. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 344 с.
2. Лабутин А.Н., Невиницын В.Ю. Аналитический синтез системы управления химическим реактором // Теорет. основы хим. технологии. – 2014. – Т. 48. – № 3. – С. 318-322.
3. Synthesis of chemical reactor nonlinear control algorithm using synergetic approach // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60. – Вып. 2. – С. 38-44.

*Первалова Е.А.,
Годин С.П.*

*Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета*

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА СИНТЕЗА МТБЭ

Развитию химической и нефтехимической промышленности уделяется постоянное внимание не только в России, но и в Европе, так как эти отрасли являются основными потребителями оборудования создаваемого предприятиями химического и нефтяного машиностроения.

Отечественное химическое и нефтяное машиностроение было создано в годы первых пятилеток прошлого века. Был реконструирован ряд предприятий и специализирован по производству машин и аппаратов для химической промышленности, созданы новые крупные заводы по производству оборудования для нефтеперерабатывающей и нефтедобывающей отраслей [1].

Широкий ассортимент получаемых химических продуктов обуславливает сложность и разнообразие технологических процессов, а также типов конструкций машин и аппаратов для их проведения.

МТБЭ – присадка (на основе эфирных соединений) к бензину для увеличения его октанового числа. Максимальное законодательное содержание МТБЭ в бензинах Европейского союза — 15 %, в Польше — 5 %. В России в среднем составе бензинов содержание МТБЭ составляет до 12 % для АИ92 и до 5 % для АИ95, АИ98.

Производство эфира метил-трет-бутилового (МТБЭ) осуществляется на предприятии нашего города (ОАО «ЭКТОС-Волга»), которое введено в отрасль с 2001 года.

Проектная мощность - 130000 т/год.

Достигнутая мощность - 130000 т/год.

Выпуск МТБЭ за 2009 г. составил 129138,266 тонн, что соответствует загрузке производственных мощностей на 93,14 %. Качество продукции соответствует техническим условиям и международным стандартам, что позволяет осуществлять её реализацию на экспорт. Удельный вес экспорта продукции в 2009 г. составил 56,73 % от общего объема реализации МТБЭ [7].

Продукция предприятия пользуется широким спросом у организаций в России и за рубежом, в таких странах как Румыния, Украина, Польша, Финляндия, Латвия, это связано, как и с высоким качеством выпускаемого продукта, так и с близким расположением производства к названным странам, в сравнении с другими производителями МТБЭ, такими как ОАО «Сибур-Химпром», г. Пермь, ЗАО «Стерлитамак», г. Стерлитамак, ООО «Тольяттикаучук», г. Тольятти, ЗАО «Тобольский НХК», г. Тобольск. В 2003 г. отгружено 43,27 % МТБЭ Российским потребителям.

Основными потребителями МТБЭ в России являются такие предприятия как ООО «Лукойл - Волгограднефтепереработка», ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез», ООО «Терминал» Московской обл. Подольск, ООО «Фирма «Трейдер» г. Москва, Волжский оргсинтез, ООО «ТК «Ермак» г. Краснодар.

В работе поставлена цель изучить влияние технологических конструктивных параметров на интегральные характеристики работы реактора. Для достижения поставленной цели составлена математическая модель процесса синтеза МТБЭ которая включает в себя законы сохранения массы и энергии, уравнения изменения концентрации реагирующих веществ по длине реактора, уравнения изменения температуры в трубном пространстве реакционной смеси и температуры теплоносителя в межтрубном пространстве.

Результаты расчетного эксперимента по предложенной модели говорит о том, что при $G = 4.16$ кг/с и при температуре подачи смеси $t = 60^\circ\text{C}$ степень превращения изобутилена $X_A = 0.96$, метанола $X_B = 0.97$, выход МТБЭ $\varphi_p = 0.45$.

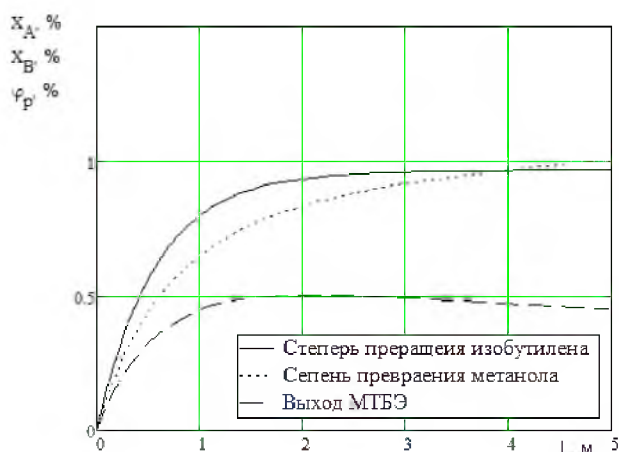


Рис. 1 График изменения степени превращения изобутилена - метанола и выхода МТБЭ по длине реактора

При увеличении подачи смеси в трубное пространство до 8 кг/с., происходит изменение степени превращения изобутилена – метанола, а также выхода МТБЭ, степень превращения изобутилена $X_A = 0.948$, метанола $X_B = 0.87$, выход МТБЭ $\varphi_p = 0.5$. При уменьшении подачи смеси в трубное пространство до 3.8 кг/с также происходит изменение степени превращения изобутилена-метанола и выхода МТБЭ (рис. 1). Как видно степень превращения изобутилена $X_A = 0.96$, метанола $X_B = 0.99$, выход МТБЭ $\varphi_p = 0.44$.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.Barcelo, FuelOxygenatex, The Handbook of Environmental Chemistry, Springer - Verlag Berlin Heidelberg 2007, 139ст
2. Постоянный технологический регламент производства метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ). Согласованно Начальник ПКО ОАО ОАО «Эктос-Волга» (бывший ОАО «Каучук»). А.С.Каширин 2008. Срок действия регламента до 2018

ТРЕХМЕРНАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЛУЧИСТОГО ТЕПЛООБМЕНА НА ОСНОВЕ МЕТОДА ДИСКРЕТНЫХ ОРДИНАТ

Тепловые потоки в радиантных камерах технологических трубчатых печей формируются в результате совместного действия всех механизмов переноса энергии. При температурах, характерных для трубчатых печей нефтехимической промышленности, лучистый теплообмен является основным. Расчет лучистого теплообмена сводится к решению интегро-дифференциального уравнения переноса излучения (УПИ). В задачах лучистого теплообмена часто используется метод дискретных ординат (МДО). Первоначальный вариант МДО как развитие двухпоточного приближения Шустера и Шварцшильда для плоской геометрии был предложен Виком [1] и в дальнейшем развит Чандрасекаром [2]. МДО получил развитие в работах зарубежных и отечественных авторов. Он удачно объединяется с алгоритмами, основанными на применении контрольных объемов. Метод был использован автором статьи в ряде работ [3 - 5 и др.].

Рассмотрим УПИ для области, показанной на рис.1. Для излучающей, поглощающей и рассеивающей серой среды уравнение имеет вид

$$\mu \frac{\partial I(\bar{r}, \bar{\Omega})}{\partial x} + \xi \frac{\partial I(\bar{r}, \bar{\Omega})}{\partial y} + \eta \frac{\partial I(\bar{r}, \bar{\Omega})}{\partial z} = \alpha I_b(T) - (\alpha + \beta) I(\bar{r}, \bar{\Omega}) + \frac{\beta}{4\pi} \int_{(4\pi)} I(\bar{r}, \bar{\Omega}') \gamma(\bar{\Omega}', \bar{\Omega}) d\Omega'. \quad (1)$$

Здесь μ , ξ , η - направляющие косинусы; $I(\bar{r}, \bar{\Omega})$ - интенсивность излучения, зависящая от положения и направления; α , β - коэффициенты поглощения и рассеяния среды соответственно; $\gamma(\bar{\Omega}', \bar{\Omega})$ - индикатриса рассеяния; $I_b(T)$ - интенсивность излучения черного тела при температуре T .

Граничное условие к уравнению (1) с учетом диффузного излучения и отражения имеет вид

$$I(\bar{r}, \bar{\Omega}) = \varepsilon I_b(T) + \frac{\rho}{\pi} \int_{\bar{n} \cdot \bar{\Omega}' < 0} |\bar{n} \cdot \bar{\Omega}'| I(\bar{r}, \bar{\Omega}') d\Omega'$$

(2)

для таких направлений $\bar{\Omega}$, для которых $\bar{n} \cdot \bar{\Omega} > 0$. Здесь $\bar{\Omega}'$ - направление падающего излучения, $\bar{\Omega}$ - направление испускаемого излучения; ε - степень черноты граничной поверхности; ρ - отражательная способность поверхности; \bar{n} - единичный вектор внутренней нормали к границе.

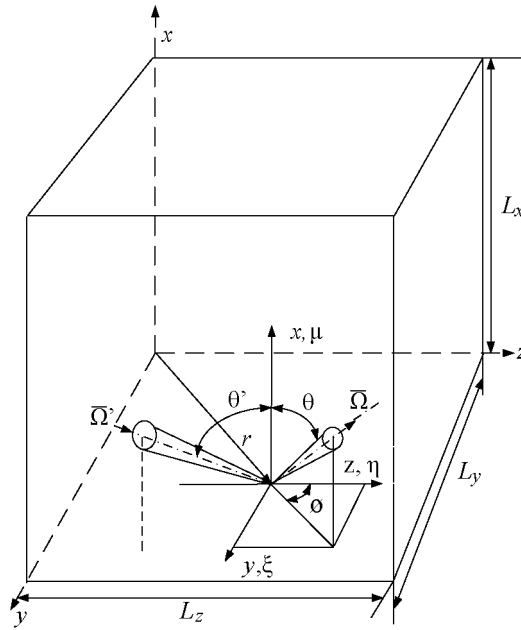


Рис.1. Система координат

В МДО угловое распределение интенсивности излучения аппроксимируется значениями вдоль ограниченного количества выделенных направлений $\bar{S}_m \{m = 1, 2, \dots, N_0\}$ в каждой точке пространства. Для трехмерного поля излучения эти направления задаются набором угловых координат $\{\mu_m, \xi_m, \eta_m; m = 1, 2, \dots, N_0\}$, равных величине проекции единичного вектора направления \bar{S}_m на оси координат $0x, 0y, 0z$ соответственно. В зависимости от количества выделенных направлений различают S_2 – приближение ($N_0 = 8$), S_4 – приближение ($N_0 = 24$), S_6 – приближение ($N_0 = 48$), S_8 – приближение ($N_0 = 80$) и другие. Конечно, лучшими приближениями являются те, которые дают точные результаты и не требуют слишком большого объема вычислений. Интегро-дифференциальное уравнение (1) приближенно заменяется системой дифференциальных уравнений относительно интенсивности излучения вдоль каждого из этих направлений

$$\mu_m \frac{\partial I_m}{\partial x} + \xi_m \frac{\partial I_m}{\partial y} + \eta_m \frac{\partial I_m}{\partial z} = \alpha I_b - (\alpha + \beta) I_m + \frac{\beta}{4\pi} \sum_{m'=1}^{N_0} w_{m'} \varphi_{m'm} I_{m'}, \quad (3)$$

где $m=1,2,3,\dots,N_0$; w_m – угловые весовые коэффициенты. Индексы m', m обозначают направления падающего и испускаемого излучения соответственно. Угловые весовые коэффициенты w_m связывают между собой интенсивности излучения вдоль различных направлений. Эти коэффициенты численно равны площади на поверхности единичной сферы, отсекаемой соответствующим направлением \bar{S}_m телесным углом $\Delta\Omega$.

Индикатриса рассеяния, характеризующая рассеяние лучистой энергии мельчайшими частицами сажи во всех направлениях записывается в упрощенном виде

$$\gamma(\theta) = 1 + g_1 \cos\theta.$$

Коэффициент $\varphi_{m'm}$, учитывающий анизотропию рассеяния при квадратурном представлении интегрального члена, определяется по выражению

$$\varphi_{m'm} = 1 + g_1 [\mu_m \mu_{m'} + \xi_m \xi_{m'} + \eta_m \eta_{m'}].$$

Показателем асимметрии является коэффициент g_1 , который заключен в диапазоне $-1 \leq g_1 \leq 1$. Для изотропного рассеяния $g_1 = 0$ ($\varphi_{m'm} = 1$).

Граничное условие (2), характеризующее излучение стенок и отражение лучей, падающих со всех направлений, для различных стенок аппроксимируется следующим образом:

$$I_m = \varepsilon I_b(T_w) + \frac{\rho}{\pi} \sum_{m'=1}^{N_0} w_{m'} |\mu_{m'}| I_{m'}$$

(4)

при $x = 0$ для $\mu_{m'} < 0$ и $\mu_m > 0$, при $x = L_x$ для $\mu_{m'} > 0$ и $\mu_m < 0$;

$$I_m = \varepsilon I_b(T_w) + \frac{\rho}{\pi} \sum_{m'=1}^{N_0} w_{m'} |\xi_{m'}| I_{m'}$$

(5)

при $y = 0$ для $\xi_{m'} < 0$ и $\xi_m > 0$, при $y = L_y$ для $\xi_{m'} > 0$ и $\xi_m < 0$;

$$I_m = \varepsilon I_b(T_w) + \frac{\rho}{\pi} \sum_{m'=1}^{N_0} w_{m'} |\eta_{m'}| I_{m'}$$

(6)

при $z = 0$ для $\eta_{m'} < 0$ и $\eta_m > 0$, при $z = L_z$ для $\eta_{m'} > 0$ и $\eta_m < 0$.

Область интегрирования покроем конечно-разностной сеткой. Уравнение (3) проинтегрируем по контрольному объему. В результате получаем следующее конечно-разностное уравнение относительно интенсивностей излучения в узловых точках:

$$\mu_m A_p (I_m^b - I_m^d) + \xi_m B_p (I_m^f - I_m^e) + \eta_m C_p (I_m^c - I_m^a) = F_p - \psi_p I_m^p + S_p.$$

(7)

Здесь A_p, B_p, C_p, ψ_p - функции координат и оптических свойств среды в точке P расчетной области D ; F_p - источниковый член в точке P , зависящий от интенсивности собственного излучения среды; S_p - источниковый член, определяющий вклад в интенсивность излучения в данном направлении вследствие рассеяния по другим направлениям.

Решение системы уравнений (7) совместно с граничными условиями находится итерационным методом [5]. В каждой итерации используется метод покоординатной прогонки.

УПИ решается совместно с уравнением энергии, в котором конвекция и теплопроводность предполагаются пренебрежимо малыми $\text{div } \bar{q}_R = S$, где S - источник тепла, \bar{q}_R вектор плотности результирующего потока излучения. Дивергенция потока излучения находится интегрированием по всем направлениям $\bar{\Omega}$. Итерационный процесс совместного решения реализуется по следующему алгоритму: 1) задается начальное поле температуры; 2) Решается УПИ при известном поле температуры; 3) Решением уравнения энергии находится новое поле температуры. Пункты 2, 3 повторяются до достижения сходимости по температуре.

Расчеты проведены для идеализированной печи с размерами: $L_x=2$ м, $L_y=2$ м, $L_z=4$ м; данные для среды $\alpha = 0,5 \text{ м}^{-1}$; $S = 5,0 \text{ кВт/м}^3$; данные для границ: $z=0$: $T_w=1200 \text{ К}$, $\varepsilon=0,85$; $z=L_z$: $T_w=400 \text{ К}$, $\varepsilon=0,70$; другие границы: $T_w=900 \text{ К}$, $\varepsilon=0,70$. Здесь T_w - температура соответствующей стенки.

Угловые координаты и весовые множители такие же, что в работе [6]. В расчетах использовалась сетка $7 \times 7 \times 11$. Интерполяционный коэффициент $\omega=0,5$. Численные исследования показали, что дальнейшее дробление сетки в случае однородной среды не приводит к уточнению результатов. Вычислительная схема реализована на Фортране.

На рис.2 представлены распределения температур, полученные с использованием S_4, S_6, S_8 - приближений, вдоль прямой $y=1,0$ м на трех плоскостях $z = \text{const}$ и их сравнение с P_3 - приближением по методу сферических гармоник (МСГ) и зональным методом Хоттеля [7]. Вблизи горячей стенки ($z=0,4$ м) S_4, S_6 - приближения менее точны, чем P_3 - приближение МСГ. В центре печи ($z=2,0$ м) решение, полученное в S_6 - приближении, отличается от зонального решения в пределах 1%. Вблизи холодной стенки ($z=3,6$ м) максимальное отличие решений, полученных в S_4, S_6, S_8 - приближениях, от зонального решения не больше 1,0%. Следует заметить, что отклонения уменьшаются с ростом оптической толщины. Решения, полученные в S_4, S_6, S_8 - приближениях отличаются от зонального решения в

пределах 0,5% для той же области при коэффициенте поглощения среды $\alpha = 1,0 \text{ м}^{-1}$. Результаты расчетов согласуются с численными экспериментами работы [6].

Распределения тепловых потоков на стенках $z=0 \text{ м}$ и $z=4 \text{ м}$ вдоль прямой $y=1,0 \text{ м}$, полученные с использованием S_4, S_6, S_8 – приближений, приведены на рис.3. При $\alpha = 0,5 \text{ м}^{-1}$ результирующие потоки излучения, полученные в S_4, S_6 – приближениях, отличаются от точного решения [7] в пределах 3,0% на горячей стенке ($z=0 \text{ м}$) и в пределах 4,0% на холодной стенке ($z=4 \text{ м}$). Результаты, полученные в S_8 – приближении, не превышают 2,0% на обеих стенках. Результаты расчетов по МДО находятся в лучшем согласии с точным решением, чем по P_3 – приближению МСГ.

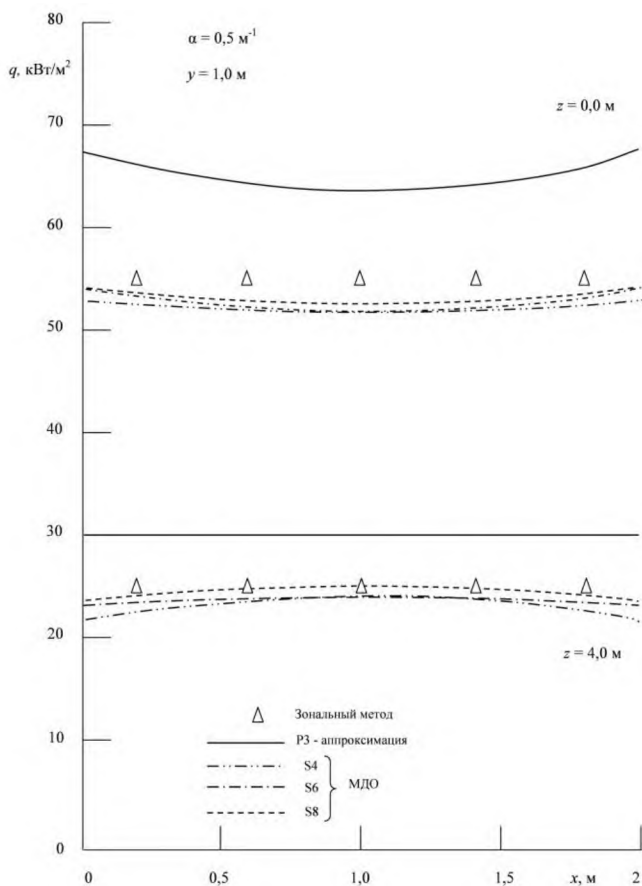


Рис. 2. Распределения температур вдоль прямой $y=1,0 \text{ м}$ на плоскостях $z=0,4 \text{ м}$; $z=2,0 \text{ м}$; $z=3,6 \text{ м}$

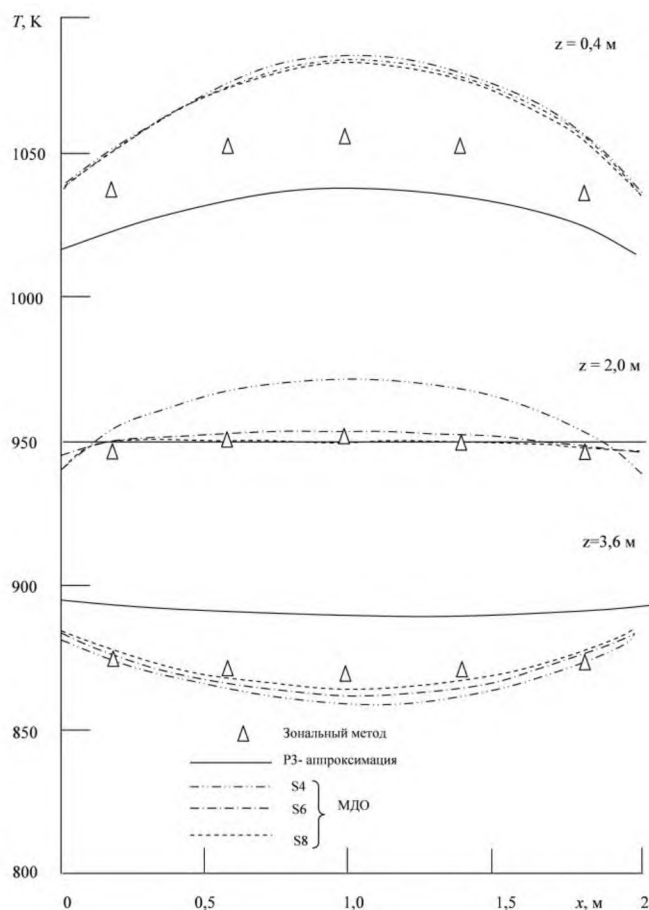


Рис. 3. Распределения тепловых потоков на горячей и холодной стенках

Таким образом, исследования показывают, что S_4 – приближение МДО дает приемлемые результаты. Для более точных расчетов рекомендуется использовать S_6 – приближение или S_8 – приближение. Достигнуто согласование результатов расчетов с численными экспериментами других авторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wick J.C. Über ebene Diffusions – problems // Zeitschrift für Physik. 1943. 121. P.702.
2. Чандрасекар С. Перенос лучистой энергии. М.: ИЛ, 1953. 431с.
3. Садыков А.В. Методика расчета сопряженного теплообмена в трубчатой печи производства водорода в рамках дифференциального метода // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2013. №7-8. С.3-11.
4. Садыков А.В., Вафин Д.Б. Неравномерности обогрева реакционных труб и распределений температуры продуктов сгорания по глубине технологической трубчатой печи // Тепловые процессы в технике. 2014. №8. С.349-355.

5. Садыков А.В. К расчету лучистых тепловых потоков в прямоугольных областях методом дискретных ординат // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2016. №3-4. С.13-21.
6. Fiveland W. A. Three-Dimensional Radiative Heat Transfer Solutions by the Discrete-Ordinates Method // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. 1988. Vol.2, No. 4. Pp. 309-316.
7. Menguc M., Viskanta R. Radiative Transfer in Three Dimensional Rectangular Enclosures // Journal of Quantum Spectroscopy and Radiative Transfer. Vol. 33, 1985. Pp. 533-549.

Шемелова О.В.

*Нижекамский химико-технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический институт»*

КИНЕМАТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФИЗИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Среди разнообразных явлений различной физической природы нередко можно встретить похожие явления, обнаруживающие одинаковые признаки и закономерности. В таких случаях говорят о физических аналогиях, или аналогичных системах [1, 2]. Современные системы управления имеют достаточно сложную структуру, содержащую элементы различной физической природы. Исследование динамики таких систем, в первую очередь, требует построения общей математической модели, описывающей динамику всей системы [3]. Кинематические и динамические аналогии, существующие между электрическими, механическими, акустическими и другими системами, давно с успехом используются при построении и исследовании математических моделей. Методы, основанные на применении аналогий, в ряде случаев оказываются весьма плодотворными при решении задач. Они позволяют сводить решения некоторых задач к решениям других (уже известных) задач (зачастую из другого раздела физики).

В работе предлагается обобщение и унификация множества переменных, которые описывают кинематику и динамику физической системы.

В [1] определяется унифицированное множество переменных, которое включает следующие известные величины: усилие, расход импульс и перемещение.

Данное унифицированное множество может быть с успехом использовано для получения уравнений динамики механической системы. Использование динамических аналогий позволяет строить уравнения динамики для систем различной физической природы [1, 3, 4].

Известные к настоящему времени динамические аналогии позволяют использовать методы классической механики для решения задачи управления системами, содержащими элементы различной природы, экономическими объектами и производственными системами. Процессы изменения состояния таких систем описываются дифференциально-алгебраическими уравнениями, составленными из кинематических соотношений, целей управления, уравнений связей и уравнений динамики, выраженных в обобщенных координатах или в канонических переменных.

Соответствующие физические величины можно представить унифицированным множеством в виде таблицы 1.

Таблица 1

Унифицированные множества переменных физических систем

Система	Усилие e	Расход f	Перемещение q	Импульс p
Механическая поступательная	Сила F	Скорость v	Положение x	Количество движения p
Механическая	Вращающий	Угловая скорость ω	Угол θ	Момент

вращательная	момент τ			количества движения H
Электрическая	Электродвижущая сила e	Сила тока i	Заряд q	Магнитный поток λ
Акустическая	Давление P	Скорость течения материала Q	Объем γ	Давление импульса p_p

Данная таблица позволяет сопоставить величины, аналогичные в каждой из четырех систем. Они указывают на динамическую аналогию, существующую между этими четырьмя системами.

Исследование всех систем различной физической природы может быть разделено на две части: на составление дифференциального уравнения, исходя из постановки задачи и физических законов, и на решение дифференциального уравнения.

Для построения уравнений динамики рассматриваются величины, которые характеризуют динамическое поведение систем различной физической природы. А так как уравнения динамики системы могут быть составлены в форме уравнений Лагранжа или в форме уравнений Гамильтона, среди динамических величин возможно провести некоторую классификацию.

Одним из основных положений для большинства наук является принцип сохранения энергии. В электрической, механической поступательной, механической вращательной и акустической системах энергия может быть в трех видах: кинетическая, потенциальная и тепловая. Кинетическая энергия системы обуславливается ее скоростью; потенциальная энергия системы обуславливается ее конфигурацией или деформацией. Во всех четырех системах – электрической, механической поступательной, механической вращательной и акустической, энергия, превращается в тепло в рассеивающей части системы. Энергия рассеяния (диссипации) определяется функцией рассеяния, или диссипативной функцией.

Таблица 2

Функции, характеризующие динамическое поведение физических систем

Система	Механическая поступательная	Механическая вращательная	Электрическая	Акустическая
Кинетическая энергия $T = T(p, q, t)$ и кинетическая коэнергия $T^* = T^*(f, q, t)$				
Кинетическая энергия	$T(p, q, t)$	$\frac{p^2}{2m}$	$\frac{H^2}{2I}$	$\frac{\lambda^2}{2L}$
Кинетическая коэнергия	$T^*(f, q, t)$	$\frac{1}{2}mv^2$	$\frac{1}{2}I\omega^2$	$\frac{1}{2}L \cdot i^2$
Потенциальная энергия $V = V(q, t)$ и коэнергия $V^* = V^*(e, t)$				
Потенциальная энергия	$V(q, t)$	$\frac{1}{2}kx^2$	$\frac{1}{2}k_\theta\theta^2$	$\frac{q^2}{2C}$
Потенциальная коэнергия	$V^*(e, t)$	$\frac{F^2}{2k}$	$\frac{\tau^2}{2k_\theta}$	$\frac{1}{2}C \cdot e^2$
Диссипативная функция $D = D(f, t)$ и кофункция $G = G(e, t)$				
Диссипативная функция	$D(f, t)$	$\frac{1}{2}bv^2$	$\frac{1}{2}b_\theta\omega^2$	$\frac{q^2}{2C}$
Диссипативная кофункция	$G(e, t)$	$\frac{F^2}{2b}$	$\frac{\tau^2}{2b_\theta}$	$\frac{e^2}{2R}$

Как известно, кинетическая энергия может быть выражена через импульс, либо же является функцией скорости (расхода f). В [1] предлагается называть кинетическую энергию,

выраженную через расход $T^* = T^*(f, q, t)$ кинетической коэнергией. При этом при составлении уравнений динамики систем в форме уравнений Лагранжа используется функция $T^* = T^*(f, q, t)$, т.е. кинетическая коэнергия, а уравнения Гамильтона составляются с использованием $T = T(p, q, t)$, т.е. кинетической энергии. Аналогично рассматриваются понятия потенциальной энергии $V = V(q, t)$ и потенциальной коэнергии $V^* = V^*(e, t)$, а также $D = D(f, t)$ – диссипативной функции и $G = G(e, t)$ – диссипативной кофункции. В табл. 2 представлены известные динамические аналогии для величин, характеризующих динамическое поведение систем различной физической природы.

Как уже упоминалось ранее, построение уравнений динамики для систем различной физической природы можно составлять в форме уравнений Лагранжа и Гамильтона (в канонических переменных) [4, 5, 6]. При этом полученные уравнения содержат неопределенные множители Лагранжа κ и μ . В результате определения выражений для множителей Лагранжа появляется система дифференциальных уравнений динамики, для которой уравнения связей являются интегралами.

Полученные уравнения Лагранжа второго рода преобразовывается к виду, разрешаемому относительно старших производных. Представление системы уравнений связей и уравнений Лагранжа второго рода в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) первого порядка с известными частными интегралами позволяет использовать стандартные численные методы для решения уравнений движения.

В конечном итоге, можно сказать, что аналогии в динамических показателях различных систем позволяют описывать фазовое состояние систем различной физической природы в унифицированных переменных и использовать для исследования динамических процессов методы и модели классической механики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Layton, Richard A. Principles of analytical system dynamics. – Springer-Verlag New-York, Inc. – 1998. – 156 p.
2. Ольсон Г. Динамические аналогии. Пер. с англ. Б.Л. Коробочкина. Под ред. М.А. Айзермана. – М.: Гос. изд. иностр. лит-ры, 1947.
3. Шемелова О.В. Классификация основных характеристик систем различной физической природы // Вестник Казанского технологического университета, № 6, 2015, С. 192–195.
4. Шемелова О.В. Уравнения динамики управляемых систем с неголономными связями // Вестник Казанского технологического университета, № 12, 2013, С. 285–288.
5. Шемелова О.В. Управление динамикой электромеханических систем // Вестник Российского университета дружбы народов, сер. Прикладная математика и информатика, № 1, 2003, С. 63–71.
6. Шемелова О.В. Построение дифференциально-алгебраических уравнений динамики систем с учетом уравнений связей // Вестник Казанского технологического университета, Т.19 № 18, 2016 С. 167–169.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-08-00558

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛООБМЕНА ПРИ ФОРМОВАНИИ И ВЫТЯГИВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Химические волокна являются одним из многотоннажных видов полимерных материалов, вырабатываемых мировой промышленностью, и широко используются для производства текстильных, композиционных и других материалов и изделий. В настоящее время большая часть химических волокон и нитей производится методом формования из расплава. Значительная часть химических волокон производится методом высокоскоростного формования. Высокоскоростное вытягивание позволило создать производительный процесс получения нитей широкого ассортимента. При формовании из расплава полимер остывает до твердого состояния и одновременно вытягивается в направлении своей продольной оси.

Важным фактором динамики формования нити, зависящим от скорости движения волокна является теплоотдача от формируемой нити в охлаждающую среду (газ). Коэффициент теплоотдачи меняется с изменением скорости движения охлаждающего газа. Охлаждающий газ движется поперек движения нити. Нить с помощью приемного устройства вытягивается и поступает на приемный барабан. Таким образом, нить обдувается поперечным потоком газа и одновременно, за счет вытягивания движется вдоль потока газа. Охлаждение обеспечивается в результате этих двух движений. Коэффициент теплоотдачи и скорость охлаждения увеличиваются за счет увеличения скорости формования и скорости обдува. Реологические характеристики полимера (вязкость, время релаксации) и скорость кристаллизации весьма чувствительны к изменению температуры. Даже незначительные изменения температуры могут сильно повлиять на динамику процесса формования и структурообразование. Поэтому большое значение придается определению коэффициентов теплоотдачи при охлаждении нити.

В практике моделирования процесса формования используется уравнение предложенное А. Зябицким [1]:

$$\alpha = 0,42 \cdot \text{Re}_z^{0,334} \cdot \left[1 + \left(8 \cdot \frac{v_{air}}{v_z} \right) \right]^{0,167} \quad (1)$$

К недостаткам этого уравнения можно отнести, тот факт, что в нем не отражен индивидуальный вклад каждой составляющей поперечного обтекания газом и продольного движения нити.

Поэтому была осуществлена попытка реализовать возможность определения, как отдельных составляющих, так и суммарного значений коэффициентов теплоотдачи. Наиболее известные уравнения позволяющие осуществить задуманное, представлены в таблице 1. Эти уравнения получены в ходе экспериментальных исследований проведенных для тонких проволочек, как при поперечном, так и продольном обтекании газом.

В качестве расчетных уравнений выбраны 1 и 3. Они больше всех приведенных соответствуют условиям формования волокон. Расчет суммарного коэффициента теплоотдачи при обдуве нити воздухом и вытяжке нити:

$$\alpha_{\Sigma} = A \cdot \frac{\lambda_{air}}{d} \cdot (0,52 \cdot \text{Re}^{0,47} + 0,4 \cdot \text{Re}^{0,3}) \quad (2)$$

Таблица 1

Критериальные уравнения для расчета теплообмена

п/п	уравнение	характерный размер	характер движения газа	пределы применения	источник
1	$Nu = 0,52 \cdot Re^{0,47}$	d	поперек оси	$8 \leq Re \leq 10^3$	[2]
2	$Nu = 0,185 \cdot Re^{0,62}$	d	поперек оси	$10^3 \leq Re \leq 2 \cdot 10^5$	[2]
3	$Nu = 0,4 \cdot Re^{0,3}$	d	вдоль оси	$7 \leq Re \leq 200$	[2]
4	$Nu = 0,123 \cdot Re^{0,68}$	$d = \sqrt{S}$	вдоль оси	$Nu = 0,123 \cdot Re^{0,68}$	[2]
5	$Nu = 0,118 \cdot Re^{0,67}$	$d = \sqrt{S}$	поперек оси	$Nu = 0,118 \cdot Re^{0,67}$	[2]

Численное значение коэффициента А определялось по результатам эксперимента. Значения скоростей движения газа принимались в диапазоне (0,1-0,6) м/с. Дальнейшее увеличение скорости вызывает колебания нити и приводит к слипанию соседних волокон [3]. Скорость продольного движения нитей указана в табл.2. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты расчетов

п/п	скорость вытягивания нити, v_z , м/с	Экспериментальные данные, [1]	Расчет по уравнению (2)
		α , Вт/м ² ·гр	α , Вт/м ² ·гр; $d = 0,1$ мм
1	16,7	1070	
2	33,4	1378	1402
3	40		1446
4	50,0	1516	1515
5	60		1571
6	66,7	1644	1605
7	70		1623
8	83,3	1750	
9	100	1881	1843
10	117	2000	
11	134		

Результаты расчетов по уравнению (2) описывают изменение суммарного коэффициента теплоотдачи с достаточной для инженерных расчетов точностью и может быть рекомендовано для использования в практике моделирования.

Список обозначений

А – численный коэффициент, определяемый по результатам эксперимента; d - диаметр нити; S - поверхность теплообмена; v - скорость движения; α - коэффициент теплоотдачи; λ - коэффициент теплопроводности; ν - кинематической коэффициент вязкости

Числа подобия $Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda}$ число Нуссельта; $Re = \frac{v_z \cdot d}{\nu}$ - число Рейнольдса.

Подстрочные символы: air - скорость движения воздуха в направлении перпендикулярном оси нити; z - продольная осевая скорость движения нити; Σ - суммарный коэффициент теплоотдачи

ЛИТЕРАТУРА

1. Высокоскоростное формование волокон / Под ред. А.Зябицкого и Х. Каваи: Пер. с англ. / Под ред. К.Е. Перепелкина.-М.: Химия.- 1988.- 488 с. Пер. изд.: США, 1985.-488 с. ISBN 5-7245-01129-3
2. Лыков М.В. Сушка в химической промышленности/ М.В. Лыков // М.- Химия 1970.- 432 с.
3. Геллер В.Э. Технологические аспекты производства полиэфирных волокон / Геллер В.Э. // Химия и технология химических волокон.-2008.- №2.- стр.30-37

СВЯЗЬ ИННОВАЦИЙ И ЭКОЛОГИИ НА ПРЕДПРИЯТИИ ОАО «НК РОСНЕФТЬ»

Человек и Природа неразрывно связаны. Человеческая деятельность так или иначе связана с загрязнением окружающей среды.

Возможность использования углеводородов, очевидно, сыграла немаловажную миссию в области промышленного развития и современного образа жизни, но стоимость развития производства оказалась выше, чем ожидалось. Нефть — наиважнейший источник энергии во всем мире. На предприятиях нефтехимии и нефтепереработки природоохранная деятельность стоит на первых местах. Нынешние предприятия нефтепереработки и нефтехимии представляют собой комплекс, состоящий из технологических установок, предназначенных для выполнения конкретных технологических операций. В последние годы заметно увеличилось количество аварий в нефтехимической и нефтеперерабатывающей индустрии. Низкие темпы обновления оборудования с истекшим сроком эксплуатации и морального износа являются явным недостатком снабжения промышленной безопасности объектов нефтепереработки. Поэтому именно сейчас появляется острая потребность в поисках новых способов по охране окружающей среды и внедрении новых технологий в производство.

Одним из лидеров по добыче нефти в мире является Россия. Российское нефтепромысловое хозяйство характеризует постоянное изменение общих условий добычи нефти, что означает степень популярности различных технологий.

Рассмотрим «зеленые инновации» на примере ОАО «НК РОСНЕФТЬ». «Роснефть» — крупнейшая публичная нефтегазовая корпорация мира и лидер в России по добычи нефти, также включенная в перечень стратегических предприятий страны. В 2015 году издержки Компании на инновационные программы составили около 116,9 млрд рублей, из них 36 млрд рублей являются затратами на НИОКР. 44,6 млрд рублей составили инвестиции Компании в 2015 году, направленные на охрану окружающей среды, включая сопряженные. Итого ПАО «НК «Роснефть» на охрану окружающей среды расходовали 71,6 млрд рублей. Также, предприятие может похвастаться росту количества патентов, уделяется особое внимание внедрению полученных результатов НИОКР и закреплению прав на интеллектуальную собственность [1].

В рамках Программы ликвидации накопленных ущербов была проведена инвентаризация, позволившая скорректировать информацию по накопленным отходам и загрязненным землям. Были созданы службы супервайзеров для своевременной и высококачественной реализации программы в дочерних организациях. Реализуя программу инновационного развития компании совместно с Департаментом научно-технических разработок и инноваций, ведется работа по исследованию и реализации инновационных проектов и технологий. Они направлены на внедрение новых экологических технологий и повышения уровня природоохранной деятельности на производственных объектах.

В течение 2015 г. было закрыто 9 нефтебаз, не соответствующих техническим и операционным требованиям Компании, на других же выполняются мероприятия по их автоматизации и модернизации. Подобные процедуры ориентированы на сокращение рисков потерь нефтепродуктов и повышение промышленной и экологической безопасности этих нефтебаз. В том же году на всех нефтеперерабатывающих заводах ПАО «НК «Роснефть» завершены мероприятия, позволяющие перейти на производство для российского рынка автобензинов и дизельного топлива только класса «Евро-5», отличающийся экологичностью. К сведению, стандарт «Евро-5» снижает суммарный уровень углеводородов, угарного газа, бензола и твердых частиц в выхлопных газах.

Компания ведет работу по поиску, отбору и инициированию проектов по следующим направлениям:

- современные технологии (преимущественно биологические) очистки и восстановления нефтезагрязненных и нарушенных территорий, в т.ч. акватории;

- новейшие технологии и системы по обеспечению экологической безопасности при реализации шельфовых проектов Компании;

- инновационные технологии и инфраструктура, включающая испытательные лаборатории и экспериментальные площадки для изучения воздействия разливов нефти на биогеоценозы севера Сибири и других регионов.

- деятельность Компании в области экологии основана на следующих принципах:

- соблюдение требований законодательства и других применимых к деятельности Компании требований в области охраны окружающей среды, включая нормы международного права;

- сохранение благоприятной окружающей среды и биологического разнообразия;

- баланс интересов Компании и Общества при использовании природных ресурсов;

- нетерпимость к экологическим рискам;

- инновационность при внедрении экологических технологий;

- приоритетность предупреждающих мер над мерами, направленными на локализацию и ликвидацию последствий опасных событий;

- открытость и достоверность отчетности Компании в сфере охраны окружающей среды;

- преемственность и последовательность при достижении целей и задач в области охраны окружающей среды.

К примеру, в ходе реализации Целевых инновационных проектов в 2015 году Компанией:

I. Разрабатываются технологии переработки природного и попутного нефтяного газа в синтетическую нефть на месторождениях. Данные технологии уменьшают объемы факельного сжигания попутного нефтяного газа на удаленных месторождениях;

II. Разрабатывается новейшая технология получения синтетических полиальфаолефиновых масел, отличающихся высоким индексом вязкости (140–170), низкой температурой застывания. Подобная технология имеет ряд достоинств, таких как отсутствие сточных вод и токсичных газовых выбросов, а также полезное использование тепла олигомеризации;

III. В рамках обеспечения комплексной экологической безопасности деятельности предприятий обеспечивается рекультивация нарушенных земель, шламовых амбаров по договорам с заказчиками бурения и обращение с отходами согласно видам и классам опасности — заключаются договоры со специализированными организациями, имеющими соответствующие лицензии. В 2015 году приобретен и введен в эксплуатацию комплекс по очистке сточных вод на производственных объектах в ООО «РН-Бурение», к поставке в 2016 году запланированы похожие комплексы, а также установки термического обезвреживания отходов.

По состоянию на 2016 год в Компании ведутся экологические инновационные проекты:

- разработки препарата нового класса для очистки акваторий высокоширотных морей;

- комплексные научно-исследовательские экспедиционные работы на арктических лицензионных участках;

- разработки и внедрение технологии закачки пульпообразных отходов бурения в подземные горизонты;

- разработки и попытки внедрения энергоэффективного оборудования;

- разработки образцов автономных подводных контрольно-измерительных комплексов для анализа состояния экологии в районах шельфовых месторождений.

Можно выделить высокий уровень социальной ответственности Компании, которая активно занимается разработкой экологических технологий, позволяющий повысить конкурентоспособность и лидерство на рынке, также все эти мероприятия отражается и на финансовых результатах.

Для определения оптимальных экологически безопасных взаимоотношений между природой и человеком необходим комплексный эколого-экономический учет, обеспечивающий контроль за воздействием экономической деятельности на количественное и качественное состояние окружающей среды. Тенденция единства экологии и экономики имеет огромное значение. Предполагается концепция устойчивого развития, согласно которой мгновенная выгода от использования природных богатств должна уступить место долгосрочной программе ее сохранения экологии. Чем раньше Человечество начнет осознавать свое потребительское отношение к Природе, тем быстрее мы сможем восстановить уже нарушенные процессы в окружающей среде и не допустить образования новых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Официальный сайт компании «НК «Роснефть» [Электронный ресурс]- Режим доступа: <https://www.rosneft.ru/>

*Андреева А.Н.,
Чекменева И.Ю.,
Полковникова Л.А.,
Маляшова А.Ю.,
Сайфутдинова М.В.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ФИЛЬТРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ – МАТЕРИАЛ ШИРОКОГО СПЕКТРА ПРИМЕНЕНИЯ

В большинстве случаев в сфере защиты окружающей среды на производстве применяются нетканые фильтрующие материалы. Они достаточно хорошо фильтруют жидкости, улавливают твердые частицы, очищают воздух от вредных веществ, позволяют получать прибыль от переработки и способствуют повышению оптимизации производственных процессов.[1]

В настоящее время среднегодовые темпы прироста производства нетканых фильтрующих материалов (НФМ), оцениваются в 5-8%. Но конкретных сведений по объемам производства НФМ по предприятиям нет - зачастую это является коммерческой тайной.[2]

Что касается тенденций развития российского рынка НФМ, то к 2020 г. общий объем потребления НФМ отечественного производства на российском рынке составит не менее 60%.[3]

В последние несколько лет активно изучаются электретные свойства нетканых фильтрующих материалов. Это связано с востребованностью подобных материалов в современной технике и технологиях при фильтрации различных сред.[4]

Электретный фильтрующий материал – материал, подвергнутый дополнительной электрической поляризации от внешнего источника. Он эффективно применяется для очистки газов от субмикронных твердых частиц и капель жидкости. Эффективность очистки данного материала составляет 99,9%, что позволяет отнести его к группе высокоэффективных фильтрующих материалов.[5]

Высокоэффективный фильтрующий материал, обладающий электретными свойствами, может использоваться как средство индивидуальной и общей защиты на предприятиях, т.к. отрицательные заряды позволяют улавливать наночастицы и удерживать их на полотне.

Данный материал позволяет защитить человека и его организм от попадания и воздействия на него вредных веществ.

На данный момент в Республике Татарстан наблюдается спрос на электретеный НФМ со стороны крупных нефтехимических предприятий, таких как: ПАО «Казанский завод синтетического каучука», ПАО «Нижекамскнефтехим» и др.

Согласно проведенным маркетинговым исследованиям, основными производителями НФМ являются 7 крупных предприятий:

- фабрика нетканых материалов «Весь мир»;
- ООО «Фильтрующие материалы» (г.Подольск);
- УП «Уминекс» (г.Могилев);
- ОАО «НИИ нетканых материалов» (г.Серпухов);
- ЗАО «Полиматиз» (г.Елабуга);
- завод «Эластик» (г.Нижекамск);
- ООО «Тексиз» (г.Кимры, Тверская обл.).

Главным направлением деятельности всех предприятий можно обозначить производство промышленных фильтрующих материалов для систем вентиляции и кондиционирования.

Однако в современных условиях здравоохранения актуальным является производство средств индивидуальной защиты не только для промышленных предприятий, но и в сфере медицинских услуг.

В начале 2016 года в городах России и Республики Татарстан в аптечной сети резко вырос спрос на медицинские маски. В январе прошлого года в одном из городов России купили 43 тыс. штук. Это в 8,5 раз больше, чем за первый месяц 2015 года. В связи с таким ажиотажным спросом производители данной продукции перешли на двухсменную работу. Но на территории нашей страны производятся и используются самые простые трехслойные одноразовые медицинские маски, время эксплуатации которых составляет 2 часа. [6]

В последние годы изучаются свойства медицинских масок, сделанных из электретеных фильтрующих материалов. Фильтр такой маски задерживает до 99% вредных частиц. Кроме этого новые свойства такой маски позволят увеличить срок эксплуатации изделия. [7]

В настоящее время в России присутствует 10 компаний производящих одноразовые медицинские маски. При изучении рынка выяснилось, что в настоящее время в России имеется 5 предприятий по производству медицинских масок, которые являются самыми крупными и занимают лидирующие позиции на рынке:

- ООО «КИТ»,
- ООО «Парамедикум»,
- ООО «УралПромМед»,
- ООО «Дельрус Чистополь»,
- ГК «Гекса».

ООО «Компания инновационных технологий» (г. Владимир) начала свою деятельность с 2010 г. с производства одноразовых медицинских масок, бахил и медицинских шапочек. Гордостью компании является производство 3D одноразовых медицинских масок бренда «Латіо». Производительность компании составляет более 10 млн. единиц продукции в год. [8]

ООО «Парамедикум» (г.Санкт-Петербург) является производителем расходных материалов медицинского назначения: бахилы, маски, одноразовая одежда, медицинские шапочки. Также компания работает по эксклюзивным заказам, под техническое задание заказчика. Производительность компании составляет более 40 000 000 единиц товара в месяц. [9]

ООО «УралПромМед» является производителем медицинских масок и базируется в г.Ижевске и на сегодняшний день обладает одними из самых больших производственных мощностей в России по выпуску медицинских масок. [10]

ООО «Дельрус Чистополь» (г.Чистополь) - единственное крупное предприятие по производству одноразовых медицинских масок в Республике Татарстан. Предприятие было организовано в 2013 г. В ассортимент продукции предприятия входят: медицинские маски, шапочки, перчатки. [11]

ГК «Гекса» г.Москва на рынке с 1988 г. Объем производства 12000 тонн продукции в год. В состав ГК ГЕКСА входят два крупных производственных филиала. Первый из них расположен в 400 км от Москвы — в Торопецком районе Тверской области. Второй производственный филиал ГК ГЕКСА расположен в Дубне, на левом берегу реки Волги. Занимается производством нетканого материала «Спанбонд», а также изделий на его основе: операционное белье, хирургические халаты, маски, шапочки и др. [12]

Проведенные исследования показывают, что высокоэффективный фильтрующий материал широкого спектра применения, обладающий электростатическими свойствами, является инновационным. В настоящее время в Республике Татарстан наблюдается отсутствие предприятий, изготавливающих этот уникальный продукт. Следовательно, реализация такого проекта на территории РТ позволит решить вопрос импортозамещения, а также повышения уровня безопасности работников не только нефтехимического комплекса РТ, но и других сфер деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нетканый фильтрующий материал [Электронный ресурс] / Статья. – Режим доступа: <http://tech-textil.ru/netkanye-filtruyushhie-materialy-dlya-zhidkостей/>, свободный.
2. Тенденции развития производства и потребления НМ [Электронный ресурс] / Статья. – Режим доступа: <http://www.lp-magazine.ru/lpmagazine/2012/04/395>, свободный.
3. Рынок нетканых материалов в России в цифрах [Электронный ресурс] / Аналитический обзор. – Режим доступа: <http://spunbond.livejournal.com/54910.html>, свободный.
4. Электростатический фильтрующий материал [Электронный ресурс] / С.В. Конюхова. – Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/216/2166352.html>, свободный.
5. Лушейкин, Г.А. Полимерные электреты: монография / Г.А. Лушейкин – М.: Изд-во «Химия», 1976.- 224 с.
6. Спрос на медицинские маски [Электронный ресурс] / Статья. – Режим доступа: <http://news.ngs.ru/more/2372033/>, свободный.
7. Электростатический фильтрующий материал [Электронный ресурс] / С.В. Конюхова. – Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/216/2166352.html>, свободный.
8. . Сайт компании ООО «КИТ» [Электронный ресурс] / Сайт компании. – Режим доступа: <http://latio.ru.com/>, свободный.
9. Сайт компании ООО «Парамедикум» [Электронный ресурс] / Сайт компании. – Режим доступа: <http://paramedicum.ru/about>, свободный.
10. Сайт компании ООО «УралПромМед» [Электронный ресурс] / Сайт компании. – Режим доступа: <http://медмаски.рф/?do=main>, свободный.
11. Сайт компании ООО «Дельрус Чистополь» [Электронный ресурс] / Сайт компании. – Режим доступа: <http://delrus-chistopol.ru/2012-02-26-17-42-45>, свободный.
12. Сайт компании ГК «Гекса» [Электронный ресурс] / Сайт компании. – Режим доступа: <http://gexa.ru/katalog/>, свободный.

ПОПУТНЫЙ НЕФТЯНОЙ ГАЗ И ПРОБЛЕМА ЕГО УТИЛИЗАЦИИ

Утилизация попутного нефтяного газа является одной из наиболее острых и актуальных проблем нефтегазового сектора России. Попутный нефтяной газ (ПНГ) – это ценнейшее химическое сырье и высокоэффективное органическое топливо. В эпоху нарастающего дефицита энергоносителей рациональное использование попутного нефтяного газа является неотъемлемой частью повышения энергоэффективности и одним из важнейших показателей устойчивого инновационного развития нефтегазового комплекса.

Долгое время его просто сжигали в факелах при месторождениях, что было равносильно выбрасыванию денег на ветер. Попутный нефтяной газ в среднем на 64% представляет собой метан, другие его части — это сложные углеводороды, являющиеся ценным сырьем для нефтехимии.

Утилизация ПНГ позволила бы ежегодно производить до 5-6 млн. тонн жидких углеводородов, 3-4 млрд. кубометров этана, 15-20 млрд. кубометров сухого газа или 60-70 тысяч ГВт/ч электроэнергии. Расчеты показывают, что упущенная выгода от каждого сожженного миллиарда кубических метров ПНГ эквивалентна потере товарной продукции на сумму 270 млн. долларов, при этом потери бюджета составляют порядка 35 млн. долларов.

Кроме того, сжигание ПНГ приводит к значительным выбросам в атмосферу целого спектра канцерогенных и токсичных продуктов сгорания и парниковых газов. По разным оценкам, за год в результате сжигания ПНГ в атмосферу выбрасывается 400 тыс. т вредных веществ. Сжигание ПНГ сопровождается также тепловым загрязнением окружающей среды: вокруг факела радиус термического разрушения почв колеблется в пределах 10–25 метров, растительности – от 50 до 150 метров [1].

Ситуация изменилась в лучшую сторону с 2009 года, когда вышло поручение правительства «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках» и была поставлена задача к 2013 г. довести уровень эффективного использования попутного газа до 95%. С 2012 г. был введен повышающий коэффициент 4,5 к нормативам платы за выбросы в атмосферный воздух продуктов сжигания попутного газа сверх установленного целевого значения в 95%. С 1 января 2013 года правительство России утвердило повышение штрафов за сжигание ПНГ путем применения повышающих коэффициентов – в 12-кратном размере с 2013 г. и в 25-кратном с 2014 г. Это стимулировало нефтяные компании к действиям.

За последние пять лет нефтяные компании вложили в утилизацию ПНГ 320 млрд рублей. Но целевого уровня утилизации в установленный срок так и не удалось достичь. Так, по итогам 2016 года уровень утилизации попутного газа в среднем по стране составил всего лишь 87% (рис.1). Это чуть ниже показателя 2015 г. (88,2%) и не соответствует запланированному целевому уровню 95%. Стоит отметить, что уровень утилизации ПНГ впервые снизился с 2011 г., и связано это со многими факторами, в их числе – остановки газоперерабатывающих заводов на ремонт и запуск новых месторождений. Причем все это дополняет географическая неравномерность. Если на нефтяных месторождениях юга России уже удалось перешагнуть за нормативный барьер в 95% утилизации, а Урал и Тюменская область с округами приблизились к нему, то в регионах Сибирского федерального округа, где активно развиваются новые месторождения, уровень утилизации составил всего лишь 58%.

В 2016 году в России при нефтедобыче было использовано 83,3 млрд. кубометров попутного газа. При этом 12,4 кубометров ПНГ сожгли в факелах. Хотя, надо признать,

прогресс все же заметен: всего лишь пять лет назад при извлечении 65,3 млрд кубометров попутного газа в России сжигали 15,5 млрд кубометров [2].

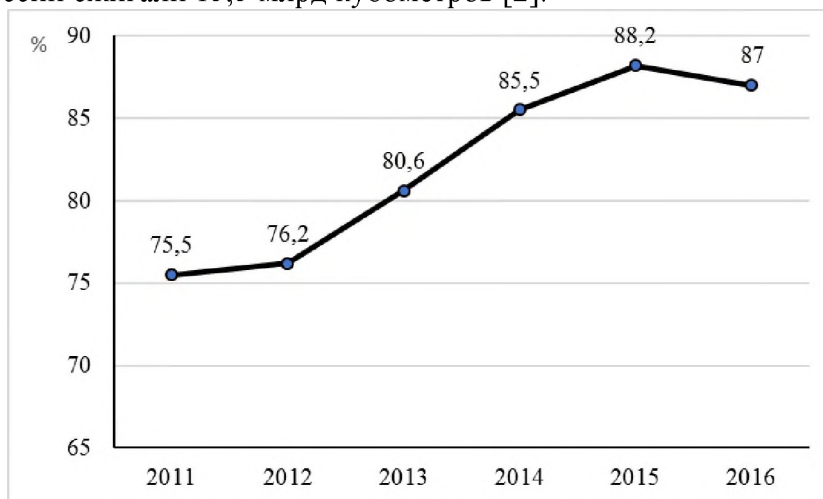


Рис.1. Уровень утилизации ПНГ в России

Одна из существенных причин, почему нефтяные компании отстают от утвержденного государством графика перехода на нормативные показатели утилизации ПНГ, вполне очевидна. Если для вертикально интегрированных нефтехимических компаний (например «Сибура») попутный нефтяной газ — это ценнейшее сырье, используемое в дальнейших собственных более высоких технологических переделах, то для других нефтяных компаний остро стоит вопрос реализации значительных объемов переработанного ПНГ. Основной покупатель - это «Газпром», но вот цена, по которой он приобретает ПНГ у нефтяных компаний, зачастую не обеспечивает возврата инвестиций нефтяников в программы переработки.

Уровень полезной утилизации попутного газа сильно различается от компании к компании (рис.2). Так, например, «Сургутнефтегаз», в значительной степени благодаря мощнейшему Сургутскому ГПЗ, имеет рекордный 99%-й уровень полезного использования. Хорошие показатели по утилизации у «Татнефти» и «Новатэка».

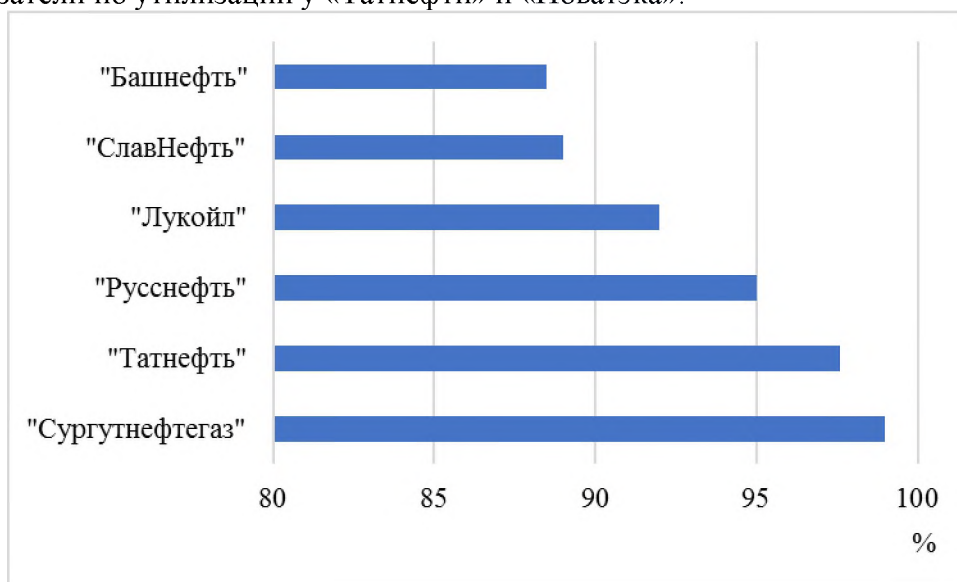


Рис. 2. Уровень утилизации ПНГ по компаниям (2016 г.)

Планка в 95 % утилизации довольно велика для многих компаний. Зачастую достижение плановых показателей утилизации ПНГ затруднено на нефтяных месторождениях с высоким газовым фактором, а также на небольших месторождениях, удаленных от основных мест добычи. Нефтяные компании фактически изобретают инновационные технологии утилизации ПНГ, способные обеспечить соблюдение государственных норм и в то же время сохранить положительную экономику проекта.

Каким образом происходит утилизация попутного нефтяного газа? Самый распространенный в России способ — это переработка его на газоперерабатывающих заводах. В нашей стране таким образом используется 49 % утилизируемого попутного нефтяного газа. В России существует целый ряд газоперерабатывающих предприятий (Сургутский ГПЗ, Нижневартовский ГПЗ, Белозерный ГПЗ и др.), ориентированных на работу с попутным газом. Их суммарная производственная мощность составляет порядка 40 млрд. кубометров в год.

Но значительно осложняет ситуацию транспортировка ПНГ по трубопроводным системам. Потенциальные потребители газа обычно удалены от месторождений нефти на значительные расстояния. Прокладка трубопроводов к газоперерабатывающим предприятиям связана с высокой стоимостью реализации таких проектов. Километр трубопроводной магистрали для перекачки ПНГ стоит порядка 1,5 млн. долл США.

Еще 20 % утилизируемого попутного нефтяного газа используется на собственные нужды — например, закачивается обратно в пласт для восстановления давления залежей. Таким образом достигается повышение выхода нефти. Результаты исследований показывают, что применение методики закачки в пласт позволяет добыть дополнительно до 10 тыс. т нефти с одной скважины в год.

Отметим, что правительство России помимо штрафных мер оказывает и поддержку недропользователям, реализующим проекты полезного применения попутного газа. Постановление от 8 ноября 2012 года № 1148, с одной стороны, установило повышающие коэффициенты для платежей за сверхнормативное сжигание газа, а с другой — позволило нефтяникам уменьшить эти платежи на сумму, инвестированную в проекты по полезному использованию попутного газа.

Еще одним способом регулирования утилизации и переработки ПНГ является применение наилучших доступных технологий (НДТ). Проекты справочников НДТ, отражающих технологии утилизации ПНГ «Добыча нефти» и «Переработка природного и попутного газа» будут утверждены уже в конце 2017 г. Разрабатываемые проекты справочников НДТ отражают современный уровень развития технологий и содержат информацию по перспективным технологиям, которые компаниям рекомендовано применять в своей практике при составлении планов развития и модернизации. Ориентировочное время действия справочников - 7-10 лет с момента утверждения. До 2019 г. предприятия имеют возможность в инициативном порядке переходить к комплексным экологическим разрешениям и демонстрировать соответствие НДТ. После 2019 г. эта процедура станет обязательной.

Вопрос утилизации попутного нефтяного газа конечно дорогостоящий, но в долгосрочной перспективе его решение позволит повысить конкурентоспособность и экологическую безопасность России и обеспечить ее устойчивое развитие за счет внедрения инновационных технологий и улучшения экологической ситуации. В целом для отрасли власти ставят горизонт по плану утилизации попутного нефтяного газа в 95 % — 2020 год. И это достижимая цель, особенно если учесть амбициозные среднесрочные сценарии по развитию национального газохимического сегмента, для которого попутный газ — полноценное сырье, а не побочный продукт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксютин, А.В. Научно-технический совет ЗАО «Глоботэк», г. Тольятти. Проблемы и перспективы использования нефтяного попутного газа в России.
2. Есть над чем работать. ПНГ 2017 [Электронный ресурс] // URL: <http://runeft.ru/news/est-nad-chem-rabotat-png-2017.htm>

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ИННОВАЦИИ В СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКОМ РАЗВИТИИ РЕГИОНОВ

Одним из важнейших инновационных индикаторов, характеризующих уровень социально-экономического развития региона, является экологическая активность субъектов хозяйствования. Особый интерес представляет проведение сравнительного анализа инновационных индикаторов Республики Татарстан в разрезе Приволжского федерального округа (ПФО).

Рассмотрим удельный вес организаций, осуществлявших экологические инновации в отчетном году, в общем числе обследованных организаций (таблица 1).

Таблица 1

Удельный вес организаций, осуществлявших экологические инновации в отчетном году, %

	2011	2012	2013	2014	2015	2015-2011
Приволжский федеральный округ	3,0	6,9	7,5	3,2	1,8	-1,2
Республика Башкортостан	1,0	6,1	7,1	1,6	1,5	0,5
Республика Марий Эл	0,5	1,5	4,8	0,5	0,9	0,4
Республика Мордовия	1,8	5,9	8,6	3,0	2,6	0,8
Республика Татарстан	4,0	9,7	10,3	7,2	3,9	-0,1
Удмуртская Республика	1,6	7,3	8,5	3,0	2,2	0,6
Чувашская Республика	3,6	9,7	10,2	4,7	1,6	-2
Пермский край	10,7	14,1	9,3	2,2	2,0	-8,7
Кировская область	0,6	3,3	3,4	1,6	1,5	0,9
Нижегородская область	6,8	7,8	9,4	5,8	1,4	-5,4
Оренбургская область	2,0	7,4	7,4	4,1	1,6	-0,4
Пензенская область	0,4	6,0	8,4	5,0	2,8	2,4
Самарская область	2,3	6,3	6,2	1,0	1,2	-1,1
Саратовская область	0,8	4,1	3,6	2,0	1,4	0,6
Ульяновская область	1,2	4,5	6,1	2,2	1,0	-0,2

Данные таблицы 1 показывают, что Республика Татарстан занимает лидирующую позицию по уровню удельного веса организаций, осуществлявших экологические инновации в отчетном году. К концу 2015 года этот показатель в РТ составил 3,9%, Пензенской области – 2,8%, в Республике Мордовия – 2,6%.

Однако следует отметить, что к концу 2015 года данный показатель резко снизился практически у всех регионов-лидеров, что следует рассматривать как негативную тенденцию. По Республике Татарстан данный показатель снизился на 6,4% в 2015 году по сравнению с 2013 годом, и по сравнению с 2014 годом - на 3,3%.

Далее рассмотрим динамику показателя специальных затрат, связанных с экологическими инновациями, что отражено в таблице 2.

Таблица 2

Специальные затраты, связанные с экологическими инновациями, млн. руб.

	2011	2012	2013	2014	2015	2015-2011
Приволжский федеральный округ	2 539,3	6 993,9	1 746,4	7 561,9	4 472,8	1933,5
Республика Башкортостан	60,2	150,9	63,6	191,8	191,1	130,9

Республика Марий Эл	-	-	-	-	3,7	-
Республика Мордовия	25,3	13,3	32,1	33,0	28,6	3,3
Республика Татарстан	107,4	3 282,8	302,7	4 672,4	1 885,6	1778,2
Удмуртская Республика	6,6	33,9	26,1	13,5	5,4	-1,2
Чувашская Республика	22,8	16,9	23,2	5,8	1,6	-21,2
Пермский край	1 041,7	2 869,9	421,1	880,5	864,3	-177,4
Кировская область	138,5	50,0	89,0	169,8	48,2	-90,3
Нижегородская область	242,7	80,2	193,6	133,7	44,5	-198,2
Оренбургская область	114,1	51,0	240,5	418,3	187,0	72,9
Пензенская область	1,3	41,6	57,5	78,4	17,9	16,6
Самарская область	638,6	383,4	259,0	891,3	1 119,7	481,1
Саратовская область	131,7	10,9	31,4	67,0	67,9	-63,8
Ульяновская область	8,3	8,9	6,7	6,3	7,5	-0,8

Данные таблицы 2 позволяют констатировать, что к концу 2015 года наибольшая величина затрат, связанных с экологическими инновациями, отмечается в Республике Татарстан (1885,6 млн.руб.). На втором месте находится Самарская область (1119,7 млн.руб.), на третьем месте – Пермский край (864,3 млн.руб.). Удельный вес затрат на экологические инновации в общей сумме затрат Приволжского федерального округа регионов-лидеров отражен в таблице 3. Данные таблицы свидетельствуют о том, что в 2012 году данный показатель резко возрос на 3175,4 млн.руб., затем в 2013 году снизился на 2980,1 млн.руб. и возрос к концу 2015 года на 1582,9 млн.руб.

Следует отметить, что Республика Татарстан входит в число регионов-лидеров по показателю «удельный вес специальных затрат, связанных с экологическими инновациями».

Таблица 3

Удельный вес затрат на экологические инновации регионов -лидеров в общей сумме затрат Приволжского федерального округа, %

	2011	2012	2013	2014	2015	2015-2011
1	2	3	4	5	6	7
Республика Татарстан	4,22	46,93	17,33	61,78	42,15	37,93
Самарская область	25,14	5,48	14,83	11,78	25,03	-0,11
Пермский край	41,02	41,03	24,11	11,64	19,32	-21,7
Республика Башкортостан	2,37	2,15	3,64	2,53	4,27	1,9
Оренбургская область	4,49	0,72	13,77	5,53	4,18	-0,31

Данные таблицы свидетельствуют о том, что в 2012 году данный показатель резко возрос на 42,71%, затем в 2013 году снизился на 29,6% и возрос к концу 2015 года на 24,82%.

Следует отметить, что Республика Татарстан входит в число регионов-лидеров по показателю «удельный вес специальных затрат, связанных с экологическими инновациями».

В настоящее время особый интерес приобретают вопросы повышения экологической безопасности в процессе производства товаров, работ, услуг. Следует заключить, что в Республике Татарстан отмечается наибольший удельный вес организаций, осуществляющих инновации в области снижения загрязнения окружающей среды (атмосферного воздуха, земельных, водных ресурсов, уменьшения уровня шума), в 2015 г. данный показатель составил 93,5%. Доля организаций, осуществляющих инновации в области сокращения

энергозатрат на производство единицы товаров в 2015 г. составила 71%. Удельный вес организаций, осуществляющих инновации с целью сокращения материальных затрат на производство единицы товаров, работ, услуг, в 2015г. составил 64,5%. Наряду с указанными целями в Республике Татарстан имеются организации, осуществляющие инновации с целью замены сырья и материалов на безопасные или менее опасные (54,8%-2015г.), осуществления вторичной переработки отходов производства, воды или материалов (48,4%-2015г.).

Также важным является показатель используемых передовых производственных технологий по субъектам ПФО (таблица 4).

Таблица 4

Используемые передовые производственные технологии по субъектам ПФО

Приволжский федеральный округ	2011	2012	2013	2014	2015	2015-2011
Республика Башкортостан	8112	5673	6207	6372	6612	-1500
Республика Марий Эл	751	703	758	812	861	110
Республика Мордовия	2610	2627	2626	2638	2740	130
Республика Татарстан	3469	4076	4847	5151	5280	1811
Удмуртская Республика	3632	4710	4565	4621	4878	1246
Чувашская Республика	2202	2294	2497	2597	2691	489
Пермский край	5295	5182	4510	4392	4395	-900
Кировская область	2044	1985	2249	2228	2264	220
Нижегородская область	22123	14637	12781	11092	11440	-10683
Оренбургская область	664	694	734	751	850	186
Пензенская область	1189	1225	1134	1206	1393	204
Самарская область	5648	6189	6870	6688	7291	1643
Саратовская область	5612	5911	4359	4630	4664	-948
Ульяновская область	1561	1488	1685	1798	1717	156

Из таблицы 4 видно, что Республика Татарстан занимает третью позицию по используемым передовым производственным технологиям и к концу 2015 года составляет 5280 единиц. На первой позиции Нижегородская область - 11440 единиц, на второй позиции Республика Башкортостан - 6612 единиц.

В 2011 году значение данного показателя составляло 3469 ед., в 2012 г. - 4076 ед., в 2013 г. – 4847 ед., в 2014 г.- 5151 ед., в 2015 г.—5280 ед., то есть наблюдается стабильная динамика роста данного показателя.

Сравнительный анализ инновационных индикаторов Республики Татарстан в разрезе Приволжского федерального округа позволил заключить, что Республика Татарстан по большинству исследуемых инновационных показателей экологической активности занимает лидирующие позиции среди субъектов ПФО, а следовательно имеет достаточно высокий уровень инновационного развития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Индикаторы инновационной деятельности. Статистический сборник ВШЭ/ электронный ресурс: <http://www.hse.ru/primarydata> - Дата обращения 21.04.2017 г.

РАЦИОНАЛЬНОЕ ВОДОИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Рациональное использование водных ресурсов - актуальная задача сегодняшнего дня. Для ее решения современные заводы переходят на малосточную схему - это значит, что очищенная вода вновь используется для технических нужд. Такая система называется «оборотным водоснабжением»[1].

Рассмотрим рациональные схемы водоснабжения и канализации на нефтеперерабатывающих предприятиях.

Для нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий разработаны и введены в действие рациональные схемы водоснабжения и канализации, в основу которых положены следующие принципы:

- максимально возможного сокращения водопотребления за счет применения воздушного охлаждения;
- минимального потребления свежей воды;
- повторного использования очищенных производственных и ливневых сточных вод;
- минимального сброса сточных вод в водоем.

Применяемая в настоящее время на предприятиях схема водоснабжения и канализации со сбросом сточных вод в водоем (рисунок 1) предусматривает отдельную по системам канализации механическую и физико-химическую очистку.

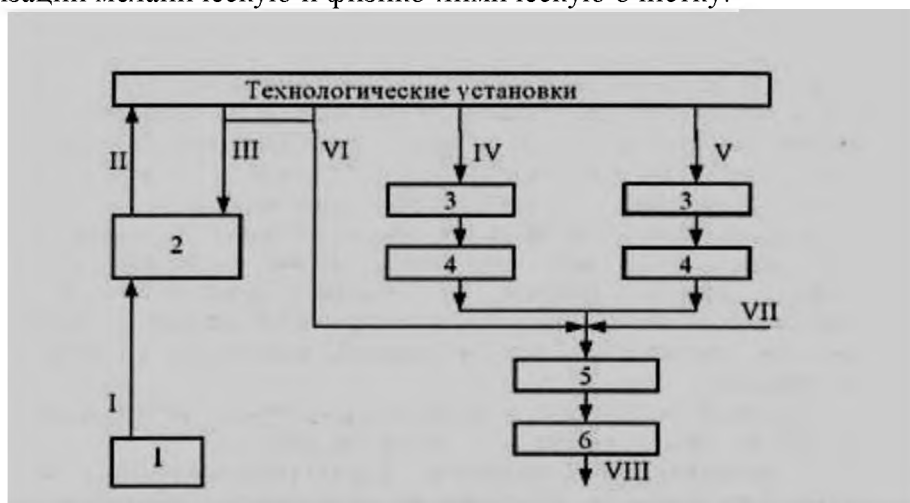


Рис. 1. - Принципиальная схема водоснабжения и канализации со сбросом стоков в водоем: 1 - водозабор; 2 - блоки оборотного водоснабжения; 3 - сооружения узла механической очистки; 4 - сооружения узла физико-химической очистки; 5 - сооружения узла биохимической очистки; 6 - сооружения доочистки.

Потоки: I - свежая вода; II - обратная охлажденная вода; III - обратная вода;

IV - сточные воды первой системы канализации; V - сточные воды второй системы канализации; VI, VII - хозяйственные стоки нефтеперерабатывающих предприятий и города; VIII - сброс в водоем

В состав комплекса очистки сточных вод первой и второй систем канализации входят последовательно работающие следующие сооружения: песколовки, нефтеловушки, отстойники, песчаные фильтры или напорные флотационные установки с применением реагента.

В схемах очистки сточных вод важное значение имеют сооружения физико-химической очистки сточных вод, основное назначение которых - возможно полное удаление из очищаемой воды тонкоэмульгированных нефтепродуктов и взвешенных веществ.

Из наиболее известных методов физико-химической очистки применение получил метод напорной флотации с предварительной обработкой сточных вод минеральными коагулянтами (сернокислый алюминий, хлористый алюминий, оксихлорид алюминия). Одним из наиболее перспективных путей совершенствования метода напорной флотации является замена минеральных коагулянтов на органические высокомолекулярные соединения - водорастворимые катионные полиэлектролиты. Это связано с тем, что полиэлектролиты обеспечивают неизменность солевого состава рН очищаемых стоков, меньшее (в 3-4 раза) количество образующегося пенного продукта, небольшие дозы и более глубокую степень очистки воды.

После физико-химической очистки сточные воды направляются на комплекс сооружений биохимической очистки. Предусмотрена совместная двухступенчатая биохимическая очистка сточных вод первой и второй систем канализации в смеси с хозяйственными сточными водами предприятия и города, прошедшими механическую очистку. Очищенные сточные воды сбрасываются в водоем.

Одним из факторов, характеризующих рациональное использование воды на предприятиях, является удельный расход свежей и оборотной воды на тонну перерабатываемой нефти. Планомерное осуществление мероприятий по рациональному использованию воды позволяет значительно снизить показатели водопотребления на тонну перерабатываемой нефти.

Таким образом, совершенство систем водоснабжения и канализации в направлении замкнутых циклов и введение новых технологий позволяют не только снизить загрязнение сточных вод, но и уменьшить количество потребляемой воды[2].

ЛИТЕРАТУРА

1. http://studbooks.net/510885/bzhd/ekologicheskie_aspekty_neftepererabatyvayuschem_zavode
2. <http://www.refbzd.ru/viewreferat-1601-1.html>

Зарипова С.А.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

РАЗМЕРЫ ШТРАФОВ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО РАЗЛИВАМ НЕФТИ НЕФТЯНЫХ КОМПАНИЙ

Охрана природы - самостоятельная комплексная отрасль, регулирующая отношения в области взаимодействия общества и человека с окружающей средой или отдельными ее компонентами. Юридическое значение указывает на место охраны природы в системе права в целом (отрасль), принадлежность данной отрасли к более сложным и поздним правовым образованиям (комплексная), соотношение с иными отраслями права (самостоятельная), а также на объект правового регулирования. Важнейшим понятием природоохранной деятельности является экологическое право.

Экологическое право представляет собой совокупность правовых норм, предназначенных для регулирования экологического поведения людей, т.е. сознательных, социально обусловленных действий, состоящих в использовании окружающей среды и вызывающих в ней изменения, которые могут быть выявлены и измерены в соответствии с существующими научно-техническими возможностями и на основе действующих социальных, этических и правовых норм.

Экологический правопорядок-вид правового порядка, определившегося в гражданском обществе как результат и состояние существующей совокупности правоотношений, сложившихся по поводу охраны среды обитания человека и рационального, бережного

использования природных ресурсов, объектов и комплексов, главным назначением, которого является обеспечение экологической безопасности населения и территорий России. [1]

По словам Михаила Оводкова, заместителя начальника управления государственного экологического надзора Росприроднадзора, методика исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства, разработана в соответствии с Водным кодексом Российской Федерации. Он зависит от объема нефтепродуктов, попавших в почву или воду, а также от продолжительности негативного воздействия вредных веществ, если по тем или иным причинам их не удалось нейтрализовать.

Нефтяные и газовые компании обеспечивают наполнение примерно половины федерального бюджета. При этом нефтяная доля, по экспертным оценкам, достигает 45%, или около 7 трлн руб. Рентабельность активов российских нефтедобывающих компаний значительно выше средних значений по экономике России.

Российские нефтяники с экономической точки зрения более эффективны, чем западные коллеги, не только благодаря поддержке из бюджета и налоговым льготам. Дополнительным фактором успеха нефтяных компаний является скрытое субсидирование: они экономят на ремонте и обслуживании нефтепроводов, а в случае аварий не несут за них полной финансовой ответственности. [2]

Размер штрафов за нарушения требований по недопущению или ликвидации разливов нефти составит для должностных лиц и индивидуальных предпринимателей от 10 тыс. до 30 тыс. рублей, для юридических лиц - от 100 тыс. до 300 тыс. рублей либо административное приостановление деятельности до 90 суток.

Размер штрафа за повторное нарушение требований по ликвидации или профилактике разливов составит для должностных лиц от 20 тыс. до 60 тыс. рублей, для индивидуальных предпринимателей - от 20 тыс. до 60 тыс. рублей или остановка деятельности на 90 суток, для юридических лиц - от 150 тыс. до 500 тыс. рублей либо приостановка деятельности до 90 суток.

Соккрытие факта разлива нефти и нефтепродуктов или предоставление неполных сведений о нем повлечет штраф для должностных лиц в размере от 15 тыс. до 50 тыс. рублей, для индивидуальных предпринимателей - от 25 тыс. до 100 тыс. рублей, для юридических лиц - от 150 тыс. до 500 тыс. руб.

Повторное сокрытие информации о разливе может повлечь штрафы для должностных лиц в размере от 30 тыс. до 100 тыс. рублей, для индивидуальных предпринимателей - от 50 тыс. до 200 тыс. рублей, для юридических лиц - от 300 тыс. до 1 млн рублей.

Невыполнение предписаний Росприроднадзора может грозить штрафом для граждан в размере от 10 тыс. до 20 тыс. рублей, для должностных лиц - от 30 тыс. до 50 тыс. рублей, для юридических лиц - от 100 тыс. до 200 тыс. рублей.

Повторное невыполнение грозит штрафом для граждан в размере от 30 тыс. до 50 тыс. рублей, для должностных лиц - от 70 тыс. до 100 тыс. рублей или дисквалификацию на срок до 3-х лет, для юридических лиц - от 200 тыс. рублей до 300 тыс. рублей. [3]

В январе 2016 года Минприроды РФ внесло в правительство законопроект о многократном повышении штрафов за разливы нефти или сокрытие такого факта. В частности, для должностных лиц и индивидуальных предпринимателей он может составить до 30 тыс. рублей, для компаний - до 300 тыс. рублей либо административное приостановление деятельности до 90 суток. За повторное нарушение требований по ликвидации или профилактике разливов нефти размер штрафов для должностных лиц и ИП удваивается, а компании могут быть оштрафованы на сумму 150 - 500 тыс. рублей, также возможна приостановка деятельности до 90 суток.

Тема экологической безопасности "Арктика - территория экологии" станет одной из основных на IV Международном форуме "Арктика - территория диалога", который пройдет в Архангельске с 29 по 30 марта. Форум является одной из ключевых площадок для обсуждения проблем и перспектив арктического региона. Он призван объединить усилия

международного сообщества для эффективного развития Арктики. Ожидается, что форум посетят 1,5 тыс. человек из России и других стран. Генеральным информационным партнером форума является агентство ТАСС.[4]

Согласно данным Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды от последствий нефтеразливов чаще всего страдает Республика Коми, также северные реки, такие как Печора, а в Северный Ледовитый океан вытекает 500 тысяч тонн нефти.

Без более строгого контроля над соблюдением законодательства ситуация вряд ли изменится. Согласно недавнему докладу Greenpeace, средняя рентабельность компаний нефтедобывающей промышленности в России вдвое больше, чем в других странах. Это объясняется огромной государственной поддержкой за счет налоговых льгот и субсидий, а также созданием «условий, при которых нефтяные компании способны уклониться от полной финансовой ответственности за нефтяные разливы».[5]

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://bibliofond.ru/view.aspx?id=523926>
2. <http://stringer-news.com/publication.mhtml?Part=48&PubID=39916>
3. <http://www.finmarket.ru/news/4200364>
4. <http://tass.ru/obschestvo/4111017>
5. <http://www.greenpeace.org/russia/ru/campaigns/oil-spills/>

*Зиннатуллина А.Н.,
Мисбахова Ч.А.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИРОДООХРАННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ (НА ПРИМЕРЕ ПАО «ТАТНЕФТЬ»)

Природоохранная деятельность является одной из сфер производственно-хозяйственной деятельности организаций, включающая в себя мероприятия, которые направлены на предупреждение, снижение, устранение последствий вредного воздействия основной производственной деятельности на окружающую среду.

Различают следующие два основных направления природоохранной деятельности на предприятии:

- 1) очистка вредных выбросов предприятий;
- 2) ликвидация причин загрязнения, в том числе создание малоотходных и ресурсосберегающих технологий производства.

Деятельность ПАО «Татнефть» организовывается в соответствии с международными стандартами экологической безопасности ISO 14001:2004 и промышленной безопасности и здоровья OHSAS 18001:2007. В компании были реализованы «Экологическая программа ОАО «Татнефть на период 2000-2015 гг.», «Экология 1990-1995 гг.», «Экологическая безопасность при добыче нефти на юго-востоке Республики Татарстан 1995-2000 гг.» [1], разработаны и утверждены следующие общекорпоративные программные документы:

- «Экологическая стратегия ПАО «Татнефть» на период до 2020 года»;
- «Экологическая программа ПАО «Татнефть» на период 2016-2020 годы».

В процессе управления природоохранной деятельностью в ПАО «Татнефть» установлены следующие процедуры:

- составление отчетности по охране окружающей среды;
- аутентификация экологических аспектов всех видов деятельности ПАО «Татнефть»;
- установление текущих природоохранных обязательств и подготовка мероприятий по смягчению воздействия на окружающую среду;
- определение целевых и плановых экологических показателей;

- анализ и оценка эффективности природоохранной деятельности;
- определение направлений дальнейшего снижения воздействия на окружающую среду и совершенствования природоохранной деятельности [1].

Научно-методическое обеспечение природоохранной деятельности Компании осуществляет институт ТатНИПИнефть, другие научно-исследовательские организации и вузы Республики Татарстан и Российской Федерации.

Особое внимание в природоохранной деятельности ПАО «Татнефть» уделяет уменьшению выбросов вредных веществ в атмосферный воздух, сбросов загрязняющих веществ в подземные и поверхностные водные объекты, почво-грунты, соблюдению установленных нормативов допустимого воздействия на окружающую среду, что обеспечивается внедрением инновационных природоохранных технологий [2].

В рамках соблюдения нормативов предельно-допустимых выбросов и выполнения условий выдачи разрешения на выбросы в 2015 году начаты работы по реконструкции ДНС-2 «Вишнёвая Поляна» «Кутема» НГДУ «Нурлатнефть». Сумма инвестиций за 2015 год составила 14,856 млн рублей. Валовый выброс вредных веществ в атмосферный воздух за 2015 год составил 83868,674 т, что на 8434,16 т меньше показателя за 2014 год (таблица 1). Кроме того, уменьшились отходы, и увеличилось количество использованных отходов. Благодаря воздухоохраным мероприятиям за последние 20 лет валовые выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух от стационарных источников сократились в 1,2 раза. Введение технологии улавливания легких фракций углеводородов сократило по сравнению с 1991 годом выбросы углеводородов в атмосферу более чем в 3,5 раза. В настоящее время все выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух от стационарных источников ПАО «Татнефть» находятся в пределах установленных нормативов предельно-допустимых выбросов.

В целях рационального использования водных ресурсов на водозаборных сооружениях (поверхностных и подземных вод) функционируют 62 средства учета объема воды. Все очистные сооружения (управление «Татнефтегазпереработка», НГДУ «Елховнефть») оборудованы средствами учета объема сбрасываемых сточных вод.

В пределах лицензионных участков ПАО «Татнефть» функционирует локальная сеть пунктов наблюдений за водными объектами. Система наблюдений состоит из 1910 пунктов отбора проб, в том числе 491 пункт наблюдения за поверхностными водными объектами (водотоки, водоемы) и 1419 пунктов наблюдения за подземными водными объектами.

Кроме того, выполняются работы по сокращению объемов отвода сельскохозяйственных земель под строительство нефтепромысловых объектов и восстановлению плодородия нарушенных земель, что достигается за счет внедрения кустового метода бурения и строительства скважин.

В целях создания благоприятной окружающей среды в зоне деятельности и увеличения поглощения парниковых газов, Компания, начиная с 2000 года, ежегодно реализует мероприятия по озеленению полос вдоль автомобильных трасс в нефтяных районах Республики Татарстан.

Одним из основных направлений в природоохранной деятельности ПАО «Татнефть» является снижение техногенной нагрузки на окружающую среду за счет селективного накопления, сбора и утилизации отходов, образующихся в технологических процессах нефтедобычи.

По результатам проведенных природоохранных мероприятий в 2015 году на территории ПАО «Татнефть» уровень техногенной нагрузки на природную среду не превышал потенциал самовосстановления экосистем (об этом свидетельствуют снижение концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, подземных и поверхностных водных объектах).

Таблица 1

**Основные показатели деятельности ПАО «Татнефть»
в области охраны окружающей среды, обеспечения экологической безопасности
и рационального природопользования за 2014-2015 годы**

№ п/п	Показатели	Единицы измерения	2014 г.	2015 г.	Абсолютное отклонение	Относительное отклонение
1	Валовый выброс в атмосферный воздух вредных веществ, всего в том числе	т	92302,838	83868,674	8434,164	90,86
	твердых	т	2813,945	1246,623	1567,322	44,3
	газообразных и жидких	т	89488,893	82622,051	6866,842	92,32
2	Забор и получение чистой воды на собственные нужды, всего в том числе:	тыс м ³	28273,52	28565,03	291,51	101,03
	из поверхностных источников	тыс м ³	1192,22	1541,1	348,88	129,26
	из подземных источников	тыс м ³	844,56	974,71	130,15	115,41
	из других источников	тыс м ³	26236,74	26058,87	177,87	99,32
3	Наличие отходов					
	на начало года, всего	т	1,8	0,8	1	44,44
	на конец года, всего	т	0,8	0,8	0	100
4	Образовано отходов за год	т	75327,4	61205,8	14151,6	81,25
	в том числе нефтешламы (III кл. опасности)	т	32154,5	35274,8	3120,3	109,7
5	Использовано отходов, всего	т	17445,8	6176,4	11269,4	35,4
	в том числе нефтешламы (III кл. опасности)	т	1388,0	2607,8	1219,8	187,88
6	Обезврежено отходов на предприятии, всего	т	490,1	148,5	341,6	30,29
	в том числе нефтешламы (III кл. опасности)	т	88,6	146,1	7,5	164,89
7	Передано отходов сторонним организациям, всего	т	99960,6	78505,7	21454,9	78,54
	в том числе нефтешламы (III кл. опасности)	т	30677,9	34488,9	3811	112,42
8	Плата за пользование водными объектами на основании договоров водопользования	тыс.руб.	407,516	517,045	109,529	126,88
9	Инвестиции в основной капитал, направленные на охрану окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов	тыс.руб.	429261,9	937945,9	508684	218,5
10	Текущие затраты на охрану окружающей среды и затраты на капитальный ремонт основных производственных фондов по охране окружающей среды	тыс.руб.	5810772	5703779	106993	98,16

В соответствии с ФЗ «Об охране окружающей среды» негативное воздействие на окружающую среду является платным. Взимание платы предусматривается за выброс в атмосферу загрязняющих веществ, сброс загрязняющих веществ в водные объекты, размещение отходов и является компенсацией экологической опасности предприятий. Это стимулирует рациональное природопользование, создание системы экологических фондов, средства которых используются для улучшения экологической ситуации. В таблице 2 представлен анализ платы за негативное воздействие на окружающую среду ПАО «Татнефть» за 2014-2015 гг. За данный период плата за негативное воздействие на окружающую среду возросла почти в 2 раза, а средства и штрафы, взысканные в возмещение ущерба, причиненного нарушением природоохранного законодательства, возросли более чем в 3 раза.

Таблица 2

Плата за негативное воздействие на окружающую среду ПАО «Татнефть», тыс.руб.

№ п/п	Наименование	2014 г.	2015 г.	Абсолютное отклонение	Относительное отклонение
1	Плата за негативное воздействие на окружающую среду, всего в том числе (в тыс.руб.):	97437	198235	100798	203,44
	за выбросы загрязняющих веществ в атмосферу:	4514	102929	98415	2280,22
	нормативные	4514	4752	238	105,27
	сверхнормативные	0	98177	98177	-
	за сбросы загрязняющих веществ в водные объекты:	83627	86381	2754	103,29
	нормативные	83585	86370	2785	103,33
	сверхнормативные	42	11	31	26,19
	за размещение отходов:	9296	8925	371	96
	нормативные	9288	8920	368	96
сверхнормативные	8	5	3	62,5	
2	Средства и штрафы, взысканные в возмещение ущерба, причиненного нарушением природоохранного законодательства, всего	462	1433	971	310,17

Поскольку промышленные предприятия относятся к числу основных природопользователей и загрязнителей окружающей среды, вопрос совершенствования природоохранной деятельности на предприятии имеет ключевое значение для решения экономических проблем. И управление природопользованием на предприятии необходимо продолжать осуществлять по таким направлениям, как планирование и стимулирование природоохранных мероприятий, учет и отчетность в природоохранной сфере, внутрипроизводственный контроль, экологическое просвещение работников предприятия. Анализ эколого-экономических аспектов природоохранной деятельности ПАО «Татнефть» позволяет сделать вывод о том, что компания успешно осуществляет природоохранную деятельность, внедряя современные технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годовой отчет ОАО «Татнефть» за 2014 год // <http://www.tatneft.ru/aktsioneram-i-investoram/raskritie-informatsii/ezhegodniy-otchet/?lang=ru>
2. Годовой отчет ПАО «Татнефть» за 2015 год // <http://www.tatneft.ru/aktsioneram-i-investoram/raskritie-informatsii/ezhegodniy-otchet/?lang=ru>

*Змазнев А.М.,
Чекменева И.Ю.,
Андреева А.Н.,
Маляшова А.Ю.,
Полковникова Л.А.,
Сайфутдинова М.В.,
Исхакова Д.Д.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

АНАЛИЗ РЫНКА ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕПЛАСТИКОВОЙ ЛЕНТЫ

Большую группу композиционных полимерных материалов составляют армированные пластики, в которых в качестве полимерной матрицы применяются различные термореактивные и термопластичные полимеры, а для арматуры используются волокнистые и листовые материалы из стекла, полимеров, базальта, углерода и других материалов. [1]

Армированные пластики широко применяются в авиационно-космической технике, различных отраслях машиностроения, строительстве, при изготовлении аттракционов, водных горок, бассейнов, спортивного инвентаря и других товаров народного потребления. [1]

Углепластик — полимерный композиционный материал из переплетенных нитей углеродного волокна, расположенных в матрице из полимерных (например, эпоксидных) смол[2].

Углепластиковая лента применяется для упрочнения конструкции при:

- повышении нагрузки – при увеличении несущей способности промышленных зданий перепрофилировании помещений;
- разрушении несущих элементов – при старении конструкционных материалов, коррозии стальных элементов;
- реконструкциях – для уменьшения деформации, снижения напряжений в стальной арматуре, уменьшения раскрытия трещин;
- изменении силового каркаса – при удалении несущих стен и колонн, увеличении пролетов балок;
- ремонте конструкционных дефектов – при некачественном армировании и недостаточной толщине конструкции.

Основные материалы при производстве углепластиковой ленты являются:

- углеродные волокна – материал, состоящий из тонких нитей диаметром от 3 до 15 микрон, образованных преимущественно атомами углерода. Углеродные волокна характеризуются высокой силой натяжения, низким удельным весом, низким коэффициентом температурного расширения и химической инертностью; [3]
- эпоксидная смола – группа термореактивных полимеров, обладающих чрезвычайно полезными механическими и электрическими свойствами: устойчивостью, клейкостью, теплостойкостью, химической стойкостью, диэлектрической прочностью. [3]

Эксплуатационно-технические характеристики НТР

Углепластик как материал для армирования железобетонных конструкций обладает высокими механическими характеристиками[4]:

- Прочность на растяжение: 780 – 1800 МПа,
- Модуль упругости: 120000 – 130000 Мпа.

Физические характеристики[3]:

- Плотность — от 1450 кг/куб. м.
- Температура плавления - 3 700 °С.

По сравнению с обычными конструкционными материалами, например, алюминием или сталью, композиты с углеродными волокнами обладают некоторыми уникальными свойствами. В таблице 1.1 приведена сравнительная характеристика композиционных материалов[4].

Таблица 1

Свойства некоторых композиционных материалов

Материал	Плотность, кг/м ³	Прочность при растяжении, МПа	Модуль Юнга, ГПа	Удельная прочность, $\cdot 10^3$, км	Удельный модуль, $E \cdot 10^6$, км
Углепластик	1450–1600	780–1800	120–130	53–112	9–20
Стеклопластик	2120	1920	69	91	3,2
Высокопрочная сталь	7800	1400	210	18	2,7
Алюминиевый сплав	2700	500	75	18	2,7
Титановый сплав	4400	1000	110	28	2,5
Полиамид 6,6	1140	82,6	28	7,24	0,24
Полиамид 6,6+40 мас. % стекловолокна	1460	217	112	8,87	0,77
Полиамид 6,6+40 мас. % углеродного волокна	1340	280	238	21,0	1,92

Как видно из таблицы 1, по показателям удельной прочности и жесткости углепластики превосходят практически все наиболее широко используемые конструкционные материалы и металлические материалы. Интересно отметить, что такой сравнительно непрочный конструкционный полимерный материал, как полиамид, при введении в него углеродных волокон по показателям удельной прочности и жесткости приближается к металлическим конструкционным материалам. Наряду с высокими механическими свойствами и термостойкостью углепластик обладает хорошими антифрикционными характеристиками, сравнительно низким коэффициентом трения и повышенной износостойкостью. Коэффициент трения углепластиков колеблется от 0,1 до 0,17 в зависимости от условий испытания, а по износостойкости они в 5-10 раз превосходят антифрикционные марки бронзы, используемые для изготовления подшипников скольжения. Преимущества применения углепластиков в том, что они позволяют уменьшить вес конструкции на 15-45%, высокая стойкость к коррозии и различным деформациям, возможность создания изделий высокой сложности. [4]

Углепластиковая лента имеет ряд преимуществ по сравнению со старыми способами укрепления конструкций. Её основные свойства уникальны: она имеет прочность в 7 раз больше, чем сталь, при этом лента на 80% легче металла. При использовании этого материала не нужно тяжелое подъемное и установочное оборудование.

По статистике, космос и авиапром потребляют 20% композитов, 40% уходят транспорту и строителям, 15% электронике и машиностроению. По всем фронтам спрос бурно растёт. По прогнозам, к 2020 г. мировое производство углепластика увеличится с нынешних 150 до 240–260 тыс. т в год. Цены на углепластик тоже на высоте – когда несколько лет назад наметился дефицит, стоимость разом подпрыгнула вдвое. Пока углепластиковые «сливки» в основном снимают немецкие и японские компании, но их быстро догоняет Китай. [5]

В целом современный рынок углепластиков в мире сейчас находится на стадии роста и его увеличение ежегодно составляет около 35-38%.

В России рынок производства углепластиков находится на стадии внедрения. Сейчас выпуск углепластиков составляет 1,5 тыс. тонн в год, однако прогнозы на 2019 г. - 7-8 тыс. тонн [5].

В связи с этим можно сделать вывод, что в ближайшее время организуемое предприятие не будет иметь проблем с конкурентами.

Углепластики имеют невероятно широкую сферу применения. В соответствии с указанными ранее тенденциями развития рынка, наиболее популярной сферой потребления углепластиков является строительный рынок. Именно поэтому потребителями углепластиков в Республике Татарстан будут являться физические лица и строительные компании.

Уровень конкуренции на рынке углепластиков в настоящее время является умеренным. В таблице 2 представлен анализ конкурентов на рынке производства углепластиков.

Таблица 2

Анализ конкурентов углепластиков на рынке производства углепластиков

Рынок	Фирма-производитель	Представлен на рынке в с ... года
Региональный РТ	ООО "Алабуга-Волокно", ОЭЗ Алабуга (дочерняя ХК "Композит")	2015
Межрегиональный РФ	ООО «Композит», Екатеринбург (дилер ХК "Композит")	2013
	ХК "Композит", Москва	2013
Мировой	Sika AG, Швейцария	2010
	Jiaxing Newtex Composites Co., Ltd, Китай	2011

Рассмотрим более подробно каждого конкурента:

- ООО "Алабуга-Волокно", ОЭЗ Алабуга. Завод по переработке углеродного волокна «Алабуга-Волокно» является совместным проектом ХК «Композит» и Госкорпорации «Росатом» [6];

- ООО «Композит», Екатеринбург. Специализированная организация, выполняющая работы в сфере проектирования и монтажа сверхпрочных систем усиления. Является дилером ХК "Композит" [6];

- Холдинговая компания «Композит» создана в 2009 году с целью формирования рынка композиционных материалов в России. В Холдинг входят предприятия по производству углеродных тканей, а также высококачественных углепластиков, которые используются в авиапромышленности, ветроэнергетике, строительстве, авто-, судостроении и др. [7];

- Sika AG, Швейцария. Компания «Зика» основана в Швейцарии изобретателем Каспаром Винклером более 100 лет тому назад и за годы существования превратилась в успешную компанию международного масштаба, являющуюся лидером в области разработки и изготовления систем и иной продукции для выполнения работ по склеиванию, герметизации, амортизации, усилению и защите конструкций в области строительства и автомобилестроения. [8];

- Jiaxing Newtex Composites Company Limited, Китай. Является профессиональной компанией композитов, углеродного волокна, стекловолокна, арамидного волокна, базальтового волокна, вакуумной инфузии, вакуумной упаковки инструментов, ПВХ ядра, смол и так далее [9].

При оценке конкурентов было выявлено, что в настоящее время на российском рынке можно выделить одного крупного производителя углепластиков, который имеет дочерние и дилерские компании. Цена на данную продукцию составляет 1995 руб/п.м. Это свидетельствует о чистой монополии, поэтому стоит выбрать стратегию дифференциации для реализации данного проекта.

Опираясь на результаты маркетингового исследования углепластиков, а также внешней и внутренней среды создаваемого предприятия, был составлен SWOT-анализ производства углепластиков. Были выделены сильные и слабые стороны предприятия, а также угрозы и возможности [10].

В таблице 3 показаны сильные стороны и возможности предприятия.

Таблица 3

Сильные стороны и возможности предприятия

	<i>Сильные стороны</i>	<i>Возможности</i>
	Продукт является инновационным	Создание филиалов в Российской Федерации
	Наличие квалифицированных кадров	Государственная поддержка
	Качество готовой продукции	

Слабые стороны и угрозы предприятия рассмотрены в таблице 4.

Таблица 4

Слабые стороны и угрозы предприятия

	<i>Слабые стороны</i>	<i>Угрозы</i>
	Зависимость себестоимости от курса валют	Нестабильная экономическая ситуация в стране
	Низкая степень доверия к новому материалу	Появление новых конкурентов
	Высокая себестоимость	Проблемы с поставкой оборудования

Таким образом можно сделать следующие выводы. Углепластиковая лента является инновационным продуктом для России, хотя во многих странах Европы и Азии данный товар можно встретить гораздо чаще. Данный товар имеет ряд преимуществ по сравнению со старыми способами укрепления конструкций. Её основные свойства уникальны. При оценке конкурентов было выявлено, что в настоящее время на российском рынке можно выделить одного крупного производителя углепластиков, который имеет дочерние и дилерские компании. Это свидетельствует о чистой монополии. Согласно проведенному анализу рынка и конкурентной среды открытие предлагаемого предприятия в Республике Татарстан выглядит перспективно.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бобович Б.Б. "Материаловедение, технологии материалов и покрытий" / Б. Б. Бобович ; МГИУ. - М. : МГИУ, 2009. - 383 с.
- 2 Аналитический портал «Техноконсалтинг» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://engitime.ru/statvil/raznoe/что-такое-углепластик-karbon.html>
- 3 Интернет-проект «Академик» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/1327018>
- 4 Белова Н. А. Композитные материалы на основе углеродных волокон // Молодой ученый. — 2015. — №24.1. — С. 5-7.
- 5 Аналитический портал «КОНТ» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://cont.ws>
- 6 ООО «Композит» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.compozit.pro>
- 7 ХК «Композит» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.hccomposite.com>
- 8 Sika AG [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://rus.sika.com>
- 9 Jiaying Newtex Composites Company Limited [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.compositessupplier.com>
- 10 Касьяненко Т.Г. Экономическая оценка инвестиций. 2014 г. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://urss.ru/PDF/add_ru/180443-1.pdf

*Козлова М.Е.,
Дырдонова А.Н.*

*Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»*

ПРИРОДООХРАННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ОАО «ТАИФ-НК»

К природоохранным мероприятиям относятся все виды хозяйственной деятельности, направленные на снижение и ликвидацию антропогенного воздействия на природную среду, улучшение и рациональное использование природных ресурсов. К числу таких мероприятий относятся: развитие природосберегающих строительных технологий с применением специальных машин и механизмов, оказывающих минимальное воздействие на природу; размещение строительных баз, обслуживающих объектов и систем транспортных потоков с учетом экологических требований; строительство очистных и обезвреживающих сооружений и устройств; рекультивация земель; меры по борьбе с деструкцией ландшафтов; мероприятия по защите от загрязнения и разрушения геологической среды, по охране и воспроизводству ресурсов растительного и животного мира [1, с. 320].

Предприятие ОАО «ТАИФ-НК» провели в 2016 году мероприятия, направленные на снижение негативного воздействия на окружающую среду:

- организация инструментального контроля за соблюдение нормативов предельно – допустимых выбросов в атмосферу;
- организация инструментального контроля атмосферного воздуха в зоне влияния выбросов АЗС и на границе санитарно- защитной зоны двенадцати АЗС;
- строительство системы отчистки конденсата;
- замена датчиков уровня подтоварной воды;
- чистка нефтеловушек, резервуаров сточных и промливневых стоков;
- организация регулярной уборки территории предприятия, своевременный вывоз и размещение на городском полигоне твердых бытовых отходов и смета;
- организация селективного сбора отходов производства и потребления для последующей передачи отходов на переработку, захоронение и утилизацию;
- организация сбора и передачи строительного мусора на утилизацию;
- зачистка сливо – наливных эстакад цеха № 07 завода Бензинов;
- создание исследовательской аналитической лаборатории.

Так же провели и другие природоохранные мероприятия, такие как:

- организация проведения проверки автотранспорта на токсичность, дымность отработавших газов;
- организация предоставления информации о наступлении неблагоприятных метеорологических условий, с целью недопущения загрязнения окружающей среды;
- передача на биологическую, механическую и физико-химическую очистку производственных, талых и дождевых стоков;
- организация мойки автотранспорта в специально оборудованных местах (специализированные автомойки);
- обустройство и озеленение территории предприятия, организация работ по сохранению, уходу и содержанию зеленых насаждений на территории предприятия;
- обучение и повышение квалификации сотрудников в области обеспечения экологической безопасности;
- платежи за негативное воздействие на окружающую среду;
- организация составления и сдачи статистических отчетов и другие природоохранные мероприятия.

Рассмотрим план природоохранных мероприятий ОАО «ТАИФ-НК» на 2016 год.

Таблица 1

План природоохранных мероприятий ОАО «ТАИФ-НК» на 2016 год

Наименование мероприятия	Сумма затрат на выполнение мероприятия (тыс. руб.), с НДС
Охрана атмосферного воздуха	206 482,293
Охрана и рациональное использование водных ресурсов	2 991 127,062
Улучшение работы с отходами производства и потребления	18 207,296
Охрана земельных ресурсов	4 897,730
Организационные мероприятия	25 662,408
Итого	3 246 376,790

Таким образом, мы видим, что больше всего сумм затрат на природоохранные мероприятия в 2016 году предприятие выделило на охрану и рациональное использование водных ресурсов (2 991 127,062 тыс. руб.).

Результатом проведения природоохранных мероприятий, в большинстве случаев, является создание объектов природоохранного назначения. Основными природоохранными мероприятиями, в которые возможны или целесообразны инвестиции в нематериальные активы, являются: подготовка и переподготовка кадров, экологическое обучение персонала, совершенствование методического обеспечения производственной, научно-исследовательские работы по производственной экологии, совершенствование правовой базы природопользования [2, с. 25-30].

Для улучшения экологической политики предприятия предлагается:

- применение новых ресурсосберегающих технологий и современных методов производства;
- соблюдение требований законодательства Российской Федерации и норм международного права и стандартов в области экологической безопасности и охраны окружающей среды;
- постоянное улучшение природоохранной деятельности и системы экологического менеджмента;
- рациональное использование природных ресурсов на всех этапах производственной деятельности предприятия;
- учет отдаленных экологических последствий при проектировании, строительстве и эксплуатации объектов нефтеперерабатывающего комплекса;
- минимизация негативного воздействия на окружающую среду;
- обеспечение безопасных условий труда;
- открытость экологически значимой информации о деятельности предприятия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трифанов, Т.А. Экологический менеджмент: учебное пособие для высшей школы / Селиванова Н.В., Ильина М.Е. – Москва: Академический проект, 2014. – 320 с.
2. Макаров, С.В., Иванова, Т.А., Александрова, Е.В. Оценка эффективности деятельности предприятий в области экологического управления и менеджмента // Экология и промышленность России. – 2014. – №8. – С. 25-30.

*Курылева Г.Ф.,
Андреева А.Н.,
Чекменева И.Ю.,
Полковникова Л.А.,
Маляшова А.Ю.,
Исхакова Д.Д.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

МАРКЕТИНГОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЫНКА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Нетканые материалы представляют собой текстильные изделия из волокон и нитей, соединенных между собой без применения методов ткачества. Они известны с давних времен, но область применения такого материала была значительно меньше по сравнению с настоящим временем. Сегодня нетканые материалы нашли широкое применение в различных видах хозяйственной деятельности. Их характеризуют высокая эффективность, удобство обработки в процессе монтажа и, конечно же, экономичность. [1]

Самым распространенным из всех видов нетканых материалов сегодня считается «Спандбонд». Спандбонд – это современный полимерный нетканый материал, полученный путем расплавления полимерных гранул через фильеры. Чаще всего для производства такого уникального материала используется полипропилен, поскольку он позволяет получать наиболее плотное распределение волокон в холсте и обеспечивает высокую выработку волокон в перерасчете на килограмм сырья. Благодаря таким свойствам как прочность, долговечность, термоустойчивость, воздухопроницаемость и экологичность, Спандбонд нашел свое применения в различных областях деятельности [2]:

- сельское хозяйство (укрывной материал);
- строительство (паропроницаемые, влаго- и ветрозащитные мембраны, промежуточный слой между поверхностью стены и отделкой, прокладочный слой под дренаж);
- медицина и спецодежда;
- производство мебели (разделитель между обивкой и наполнителем);
- рекламная продукция (сувенирные сумки, футляры, чехлы);
- фильтры и др.

По результатам анализа рынка нетканых материалов по ассортименту нетканые полипропиленовые материалы, применяемые в строительстве, занимают около 27% всего рынка нетканых материалов. По данным ЗАО «Регент Нетканые Материалы», в 2015 г. общий объем российских мощностей по производству нетканых материалов с применением технологии спандбонд, оценивался в 106,8 тыс.т. Из них для строительства было использовано около 30 тыс.т. нетканых полипропиленовых материалов. [3]

По данным ведущей компании маркетингового консультирования «Indexbox» на 2016 г. отечественная продукция занимает свыше 68% рынка нетканых материалов, используемых в строительстве, в перерасчете на площадь, однако редкие и дорогостоящие разновидности НМ в России не производятся (в основном это многослойные строительные мембраны). Основная причина роста производства – выход на рынок новых производственных мощностей, оснащенных высококачественным оборудованием. Производство нетканых материалов сосредоточено преимущественно в Центральном, Приволжском и Северо-Западном федеральных округах. На российском рынке присутствуют как отечественные, так и импортные нетканые полипропиленовые материалы. Это связано с тем, что отечественный рынок нетканых материалов не полностью насыщен. По данным Европейской ассоциации производителей нетканых материалов (EDANA), в нашей стране на душу населения приходится 1,3 кг изделий из нетканых материалов в год, в Белоруссии и на Украине – 0,4 кг. В Евросоюзе этот показатель значительно выше (2,9 кг). Это означает, что в России существуют хорошие перспективы для дальнейшего наращивания объемов производства

нетканых материалов из полипропилена. Ещё одним немаловажным фактором, говорящим о перспективах развития российского рынка нетканых материалов является соотношение цена/качество. По данному критерию отечественные материалы превосходят большинство товаров-заменителей. [4]

Сегодня нетканые материалы являются одним из важнейших и наиболее перспективных видов текстильной продукции, используемой в строительстве. Объемы их производства растут более быстрыми темпами, чем объемы производства в традиционных областях текстильной индустрии и при этом сохраняют устойчивую тенденцию к дальнейшему росту. Темпы его прироста в ближайшие годы будут не ниже 10%. [4]

На сегодняшний день в России имеется 4 крупных предприятия, занимающихся производством нетканого материала Спанбонд, используемого в строительстве: ООО «Мануфактура нетканых материалов», ГК «Гекса», ООО «Завод Эластик», ЗАО «Полиматиз».

ООО «Мануфактура нетканых материалов» (г.Екатеринбург, Свердловская область) работает на рынках России и стран СНГ уже более 10 лет и производит нетканый материал «Спанбонд» под торговой маркой «Spantex». Предлагаемая продукция: SPANTEX BUILD-A – гидро-ветрозащитная паропроницаемая пленка; SPANTEX BUILD-B – пароизоляционное полотно; SPANTEX BUILD-D – гидро-пароизоляционное полотно; укрывной материал. [5]

ГК «Гекса» освоен в 1998 г. В настоящее время имеет два крупных производственных филиала: первый филиал находится в г.Торопец (Тверская область), второй филиал – г.Дубна, и более 20 торговых домов. Ассортимент продукции компании включает в себя ИЗОСПАН для строительства (паро-влагоизоляционный материал), АГРОТЕКС для сада и огорода, ГЕОСПАН для дорог и ГЕКСА для медицины (одноразовая продукция медицинского назначения). [6]

ООО «Завод Эластик» (г.Нижнекамск) создан в 1984 г. Сегодня на заводе выпускаются нетканые материалы «Спанбонд» и «Мелтблаун» для различных отраслей промышленности (медицина, сельское хозяйство, строительство, автомобилестроение и пр.), а также более 150 наименований товаров народного потребления (полимерно-текстильная обувь, хим.продукты, пластикаты, пластмассовых изделий и многое др.). [7]

ЗАО «Полиматиз» с 2007 г. является резидентом ОЭЗ «Алабуга». Предприятие производит и реализует такую продукцию, как «Полиспан-Строй» (пароизоляция, паропроницаемая гидро- и ветрозащита), «Полиспан-Агро» (укрывной материал), «Полиспан-Меди» и «Полиспан-Профи» (используется при пошиве одежды, обуви, производстве мебели). [8]

На основании вышесказанного можно сделать вывод, что рынок нетканых материалов в настоящее время является растущим, поскольку данная продукция имеет постоянный спрос. На данный момент в России имеется 4 крупных производителя нетканых материалов. Нетканый материал является наиболее перспективным видом текстильной продукции, используемой в строительной индустрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нетканый фильтрующий материал [Электронный ресурс] / Статья. – Режим доступа: <http://tech-textil.ru/netkanye-filtruyushhie-materialy-dlva-zhidkoste/>, свободный;
2. Применение спандбонда в строительстве [Электронный ресурс] / статья. – Режим доступа: <https://sib.design/new/4415-primeneni-spanbonda-v-stroitelstve/>, свободный;
3. Рынок нетканых материалов в России в цифрах [Электронный ресурс] / Аналитический обзор. – Режим доступа: <http://spunbond.livejournal.com/54910.html>, свободный;
4. [Электронный ресурс] / Статья. – Режим доступа: <http://www.indexbox.ru/projects/>, свободный;
5. [Электронный ресурс] / Сайт компании. – Режим доступа: <http://manufaktura-netkanih-materialov.eb24.ru/>, свободный;

6. [Электронный ресурс] / Сайт компании. – Режим доступа: <http://gexa.ru/katalog/>, свободный;
7. [Электронный ресурс] / Сайт компании. – Режим доступа: <http://www.zavodelastic.ru/>, свободный;
8. [Электронный ресурс] / Сайт компании. – Режим доступа: <https://www.polymatiz.ru/>, свободный.

*Латыпов Д.Д.,
Латыпова К.Д.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЛАНЦЕВОЙ НЕФТИ И ГАЗА

Успехи добычи сланцевого газа и сланцевой нефти в Северной Америке послужили поводом для бурных дискуссий о будущем данных ресурсов не только в США, но и в других регионах мира. Однако вместе с перспективными возможностями по поводу так называемой "сланцевой революции" и ее роли в изменении мирового рынка энергоресурсов оказался рост негативных реакций, связанных с очевидными экологическими рисками. В последнее время споры вокруг экологических последствий добычи сланцевых пород и его роли в будущем мировой энергетике не только не утихают, а лишь разгораются с новой силой.

Так называемая "сланцевая революция" в США произошла в 2009-м году, когда имело место кризисная ситуация по всему миру, при этом Северная Америка оказалась крупнейшим в мире производителем газа, обогнав Россию. Широко рекламировались и внедрялись новые технологии добычи газа и нефти, которые были изобретены в США, публиковалась убедительная статистика, с европейскими партнерами подписывались соглашения о предстоящей добыче сланца, что побудило многих говорить о "сланцевой революции" европейского формата. После того как США за счет роста добычи сланцевого газа оказались независимы от импорта природного газа, речь зашла о перспективах экспорта не только технологий добычи, но и самого сланцевого газа в Европу. Европейские страны, следуя примеру США, также планировали начать разработку сланцевых месторождений, причём крупнейшим добытчиком собиралась стать Украина, которая успела до кризиса подписать ряд соглашений о разделе продукции с компаниями "Shell" и "Chevron", планировавшими начать бурение на востоке страны. Идеи о промышленной добыче сланцевого газа поначалу были особенно популярны в странах Восточной Европы и Прибалтики, где активно обсуждались проекты по снижению зависимости от российского природного газа.

Сегодня сланцевая нефть - это перспективный, но до конца не оцененный источник жидких углеводородов, причем ее успех основывается на «трех китах»: эффективные технологии, высокая доходность и экология [1].

Углеводороды в сланцах находятся в твердом или в жидком состоянии в порах и трещинах коллектора, а добыча основана либо на мультистадийном гидроразрыве пласта (ГРП) (для нефти в жидком состоянии), либо на термических методах воздействия на пласт. Технология добычи нефти низкопроницаемых пород мультистадийным ГРП стала применяться для нефтяных сланцевых плеев спустя несколько лет после начала разработки аналогичными методами сланцевого газа. Мультистадийный ГРП заключается в бурении наклонно-направленных скважин и применении в их горизонтальной части множественных разрывов. Суть процесса заключается в увеличении открытой проточной части продуктивного пласта и соединении этой области со скважиной, посредством создания путей с высокой проницаемостью. Это достигается закачкой жидкости, состоящей из воды, смешанной с активными компонентами и химическими добавками, а также расклинивающим

наполнителем. Методы выделения из сланца «синтетической нефти» подразумевают нагрев породы, до высоких температур либо непосредственно внутри пласта, либо на поверхности[3].

Применяемые на сегодняшний день технологии добычи сланца, в частности, горизонтальное бурение и ГРП представляют собой серьёзную угрозу для окружающей среды и здоровья человека.

Если брать во внимание экономический аспект добычи сланцевых пород, наблюдается рост эффективности проектов по добыче с точки зрения динамики затрат и роста их прибыльности. Так, за последние несколько лет сильно изменились значения цен отсечения. Падение затрат обусловлено постепенным внедрением технологии мультимедийного ГРП и применением современных внутрислоистовых методов нагрева, которые фактически позволяли проводить первичную подготовку и переработку нефти непосредственно "в пласте", тем самым снижая затраты на оборудование месторождения и переподготовку НПЗ [4]. Кроме динамики «цен отсечения» важно оценить конкурентоспособность по издержкам проектов по добыче нефти сланцевых плеев в сравнении с традиционной нефтью. Стоит отметить некоторые особенности затрат для проектов по добыче нефти сланцевых плеев по сравнению с традиционной. Так, спецификой сланцевых проектов для методов, первичной переработки нефти в пласте (типа Shell ICP), является значительный интервал между началом обустройства месторождения до первой нефти (2-4 года), что увеличивает срок окупаемости по сравнению с аналогичными проектами по добыче традиционной нефти. В проектах карьерной добычи сырьё, получаемое на поверхности по своим физико-химическим свойствам значительно уступает в качестве традиционной нефти и требует дополнительного ретортинга для подготовки сырья к переработке на НПЗ. Это приводит к снижению доходности, по сравнению с более современными внутрислоистовыми методами добычи. Однако все эти методы все равно остаются в диапазоне цен отсечения на позициях достаточных для того, чтобы конкурировать с проектами по добыче традиционной нефти.

Однако в центре внимания остаются вопросы экологической эффективности. Выбросы углекислого газа при добыче сланцевого газа и нефти немаловажный аспект, учитывая высокую степень «загрязнения» окружающей среды при добыче традиционной нефти. Кроме этого происходит большой расход пресной воды. При добыче всеми методами расходуются значительные объёмы воды. В случае внутрислоистой добычи - на ГРП или охлаждение, в случае с наружным ретортингом - на охлаждение реторт. На текущем этапе оценка всех экологических показателей может быть полноценно проведена только по проектам в США, где ведется активная промышленная эксплуатация нефти сланцевых плеев. Добыча нефти из нефтяных сланцев энергетически менее эффективна, в сравнении с традиционной нефтью и нефтью низкопроницаемых пород. Проблема расхода пресной воды стала камнем преткновения для раз вития добычи нефти сланцевых плеев в Китае, Иордании, а так же в Калифорнии (США) [5]. Проблема замены мультистадийного ГРП на менее водозатратную технологию - сегодня является основной. Для современных методов добычи эти показатели не столь катастрофичны, как для ГРП. В среднем, для всех видов ретортинга они составляют 3/1 по отношению вода к нефти. Основной расход воды происходит при охлаждении поверхностных реторт, или проведении ГРП. Так же значительные потери воды наблюдаются при повреждении грунтовых вод при разработке методами in-situ. Таким образом, среди экологических ограничений для всех нефтей сланцевых плеев основным и критическим является расход пресной воды. По показателям энергетической эффективности и выбросам CO₂ нефть сланцевых плеев в состоянии конкурировать с месторождениями традиционной нефти, а в отдельных случаях их разработка становится более экологичной. Значительные усилия компаний направлены на радикальное снижение затрат воды. Одним из наиболее перспективных проектов в этом направлении является разработка нефтяного поля Шфела (Израиль). Инженеры компании-оператора IEI планируют применить принципиально новые методы извлечения нефти из керогена. На начальных этапах добыча

будет вестись методами внутри пластовой добычи, а позже будет разработана технология, снижающая объемы воды, требуемые для добычи. Одной из основных целей пилотного проекта является именно разработка и апробация этой технологии уже к 2019-2020 гг. Такая технология позволит каким-то образом даже получать воду вместе с нефтью на подобных месторождениях. Страны, имеющие значительные запасы нефти в низкопроницаемых породах и сланцах, но при этом испытывающие недостаток пресной воды, так же заинтересованы в подобной технологии. В случае если технология распространится, нефтяной рынок может претерпеть значительные изменения, а добыча нефти сланцевых плеев может возрасти до 418 млн. т в мире с нынешних 40 млн. т., при этом ущерб мировой экологии не превысит ущерба от производства того же объема традиционной нефти[2].

Тем самым, мы можем заключить, что добыча сланцевых пород многоаспектна как в экономическом, так и в экологическом смысле, и при разработке того или иного месторождения необходимо оценить все множество факторов, которые могут как и положительно, так и отрицательно влиять на ситуацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Латыпова, К.Д. Тенденции экспортно-импортной политики углеводородного сырья / К.Д. Латыпова, В.О. Моисеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – №10. – С. 279-282.
2. Расклад сил на мировом рынке нефти [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mirnefti.ru/index.php?id=3>, свободный.
3. Крупнейшие экспортёры и импортёры нефти [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.uptrading.ru>, свободный.
4. Сланцевая нефть [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://oil-rus.ru/>, свободный.
5. Сланцевая нефть и сланцевый газ: Гигантский потенциал [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.porpmech.ru/>.

*Маляшов Д.В.,
Голованова К.В.,
Андреева А.Н.,
Чекменева И.Ю.,
Маляшова А.Ю.,
Исхакова Д.Д.,
Зенитова Л.А.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНОДИСПЕРСИОННОГО ПОЛИУРЕТАНОВОГО КЛЕЯ

В настоящее время перед мировым сообществом стоит глобальная проблема сокращения выбросов летучих органических соединений в атмосферу. В связи с этим, наблюдается ужесточение мирового законодательства в отношении содержания легколетучих органических растворителей в рецептурах материалов и покрытий. Такие экологические требования, в свою очередь, неуклонно ведут к сокращению использования растворных композиций, альтернативой которым становятся водные полимерные дисперсии. В частности, в химии полиуретанов, качество покрытий и клея на основе водных полиуретановых дисперсий (ВПД) по ряду показателей не уступает органорастворяемым аналогам.

На сегодняшний день существует два основных промышленных метода получения полиуретановых дисперсий: предполимерный и ацетоновый. Оба способа имеют общий недостаток – необходимость введения значительного количества растворителя, так в синтезе

предполимера для снижения его вязкости используют до 30 масс. % таких высококипящих растворителей, как N-метилпирролидон, остающихся в конечном продукте. В ацетоновом способе, соответственно, низкокипящих растворителей – ацетона или метилэтилкетона, удаляющихся из конечного продукта отгонкой при пониженном давлении.

Конечно, ацетоновый способ позволяет получать дисперсии, содержащие небольшое количество растворителей, но наличие энергоемкой стадии отгонки и сложность регенерации приводит к низкой рентабельности такого процесса. Следовательно, повысить экологичность и энергоэффективность производства полиуретановых дисперсий представляется возможным за счёт варьирования природы сырьевых компонентов, способствующего снижению вязкости предполимера и позволяющего получать ВПД без использования растворителей более технологически простым предполимерным способом.

Говорить о важности и своевременности исследований в данной области позволяют такие показатели как, импорт полиуретановых дисперсий в Российской Федерации, который в 2010-2016 гг. вырос более чем в два раза. Это значит, что внедрение новых технологий по разработке и производству отечественных водных полиуретановых покрытий и клеев станет ещё и решением задачи импортозамещения зарубежной продукции конкурентоспособными материалами с высокими потребительскими характеристиками и сниженной себестоимостью производства.

Спрос на покрытия на основе полиуретановых дисперсий вполне объясним, так как они отличаются исключительно высоким качеством, характеризуются хорошей скоростью высыхания, атмосферо-, водо-, хим-, абразиво-, морозо- и термостойкостью, обладают превосходной адгезией к различным подложкам, включая металл, древесину, бетон и т.д.

Наиболее массовыми и перспективными продуктами на основе ВПД являются: покрытия для металлов, древесины, пластмасс, стекла, финишные покрытия для автомобилей, пропитки для тканей, бумаги, составы со сверхклеящей способностью, герметики, декоративные косметические композиции. [1]

Полиуретановый рынок России, как и многие другие отрасли, переживает сейчас некоторый спад, однако производство и потребление полиуретанов в нашей стране ещё не достигло уровня, для которого стагнация и уменьшение темпов роста было бы закономерным отражением развития самой отрасли. Потребление полиуретанов на душу населения в России остается в несколько раз ниже, чем в развитых регионах (Северная Америка, Европа), а это значит, что потенциал нашего рынка все еще велик, и вслед за спадом обязательно будет новый рост. [2]

Ежегодно в мире потребляется около 14 млн. тонн полиуретановой продукции, в том числе и водных полиуретановых дисперсий, получивших признание как материал для покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками и большой добавленной стоимостью. В зависимости от сферы применения продуктов на основе водных полиуретановых дисперсий ежегодные темпы роста спроса на них составляют от 8 до 12 %. [3]

Согласно докладу маркетингового агентства AlliedMarketResearch (США) мировой рынок клеев и герметиков к 2022 году достигнет 66,876 млн \$ USD, увеличиваясь в среднем на 3,7% в сравнении с 2016 г. Этот рост будет стимулироваться значительным увеличением инфраструктурной активности, быстрой урбанизацией и прибавлением населения в развивающихся странах в сочетании с активизацией строительного-монтажных работ на развитых рынках Европы и США, которые подогревают спрос на клеевую продукцию и герметики. [4]

Рынок глобальных клеящих веществ и герметиков сегментирован на основе клеящего типа, типа герметика, применения составов и географии.

В зависимости от клеящего типа рынок классифицируется на основе воды, на основе растворителя, термоплавого, чувствительного к давлению и других адгезивов, которые включают реактивные и формальдегидные клеи.

В 2015 году на рынке клеящих материалов доминировали адгезивы на водной основе, тогда как на рынке герметиков доминировали силиконовые герметики. Сегодня клеи и герметики имеют широкий спектр применения: производство картона и упаковки, обуви и изделий из кожи; строительство; деревообработка; автомобилестроение; медицина и другие области. [5]

Сегмент клеев на водной основе в 2015 году охватывал около 40% от мирового рынка адгезивов. Этот сегмент, как ожидается, продолжит свое лидерство, что обусловлено тенденцией основных отраслей промышленности ориентироваться на конечных пользователей, а именно производителей упаковки и строительной индустрии, где наблюдается повышенный спрос на воднодисперсионные клеевые продукты. [4]

В географическом плане глобальный рынок клеев и герметиков разделен на сегменты Северной Америки, Европы, Азиатско-Тихоокеанского региона и другие. В 2015 году Азиатско-Тихоокеанский регион являлся крупнейшим регионом рынка с одной третью мирового дохода. За ним следовали рынки Европы и Северной Америки, занимающие четвертую долю мирового дохода, каждый. [5]

Проведенные нами маркетинговые исследования показали, что основными мировыми производителями воднодисперсионных полиуретановых клеев являются:

- LAMBERTI – итальянская компания, работающая на рынке с 1911 года. Компания предлагает полиуретановые дисперсии на водной основе марки ESABOND для производства защитных и декоративных лаков для пластмасс, дерева и металла, а также новую серию полиуретановых клеев и загустителей, также предназначенных для применения в промышленных покрытиях. Основные производственные мощности, технологический и логистический центры компании расположены в г.Альбиццате. Помимо Италии, офисы и производства концерна расположены в Бразилии, Германии, Индии, Индонезии, Испании, Китае, Польше, России, США, Франции и ЮАР. В России компания представлена офисом в г.Москва (ООО «Ламберти Рус»);[6]

- ALBERDINGK BOLEY – немецкая компания. С 1985 года занимается разработками и производством воднодисперсионных полиуретановых составов. Производственные и исследовательские центры находятся в Гринсборо, США, а также в Шэньчжэне, Китай, также есть завод в Керпене, Германия [7]. В России компания представлена фирмой-импортером – ООО «Биолайн», располагающейся в Санкт-Петербурге.

- BAYERCOVESTRO- переименованное подразделение концерна BayerMaterialScience. Производит полиуретановые дисперсии для водных покрытий в автомобильной, строительной, мебельной отрасли и иных сфер применения [8]. Восемь крупнейших производственных площадок компании находятся в Германии, Бельгии, Китае, Таиланде и США. В России имеется офис компании – ООО «Ковестро» (г. Москва), занимающийся продажей продукции, а также производственные площадки ООО «КОВЕСТРО» - филиал «Ногинский», территория «Ногинск-Технопарк». [9]

- HENKEL – производит большой ассортимента клеев для мебельной промышленности, в том числе и воднодисперсионных полиуретановых клеев [10]. Торговая марка AQUENCE компании Henkel предлагает инновационные, экологичные клеевые материалы на водной основе. [11]. В России компания представлена филиалами ООО «Хенкель Рус» в городах Москва, Пермь, Энгельс, Тольятти, Коломне, Ставропольском крае, Ульяновской и Новосибирской областях. [12]

- DOW Chemical Company – присутствует в России и СНГ около 40 лет и, полагаясь на многолетний опыт исследовательской деятельности и глобальное присутствие на рынке, содействует развитию тесных партнерских отношений с местными компаниями и росту химической промышленности в регионе, повышая его конкурентоспособность на международном уровне. В дополнение к торговым представительствам в Москве, Сочи, Киеве и Астане, компания располагает собственным производством полимерных дисперсий в г. Раменское. ООО «ФИНДИСП» - это современный завод, который выпускает две полимерные дисперсии для производства упаковочной липкой ленты, для изготовления

интерьерных и фасадных красок, а также использующихся в качестве связующего вещества в грунтовках и клеях на водной основе. Совместное предприятие «Дау Изолан» запустило в 2009 году производство полиуретановых систем на новом современном заводе во Владимире. [13]

Российское производство воднодисперсионных полиуретановых клеев представлено небольшим количеством предприятий.

ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» - ведущее российское предприятие в области разработки и производства продукции для полимерной технической химии, образованное в 1990 году во Владимире. Компания ориентирована на научные разработки, способствующие получению новой продукции и развитию прогрессивных технологий. НПП «Макромер» производит не только акриловые и полиуретановые дисперсии, но имеет и собственное производство компонентов, необходимых для их получения.

ООО «Научно-производственная фирма «ВАПА» располагается в Санкт-Петербурге и занимается научными исследованиями в области строительных и лакокрасочных материалов. Компания имеет собственные исследовательские, технологические и испытательные лаборатории, а также современную производственную базу для выпуска высокотехнологичной серийной и мелкосерийной продукции для строительных и торговых организаций и промышленных предприятий. Результатом последних разработок предприятия стал запуск производства полиуретанового клея ВАК-С-7 ПУР-1 для мембранного прессования в вакуумных прессах. Клей предназначен для приклеивания пленок ПВХ, ПЭТ, АБС и других синтетических пленок к мелкопористой поверхности древесных материалов, в частности, к плитам МДФ. В продукте отсутствуют пожароопасные и токсичные компоненты, помимо этого, клей практически не имеет запаха. [14]

Компания ХОМА – ведущий российский производитель полимерных дисперсий, клеевых и сопутствующих материалов, отвечающих разнообразным и изменчивым требованиям заказчиков химической отрасли. Продукция компании представлена во всех субъектах РФ, а широкая сеть дистрибьюторов обеспечивает эффективное распределение продукции в регионах. В состав химического холдинга Компании ХОМА входят: предприятия по производству полимерных дисперсий, клеевых систем для различных областей применения, с совокупной мощностью заводов более 2500 т в месяц; 5 исследовательских центров, разработавших с 1998 года более 1000 товарных рецептов; испытательный полигон в г. Щелково, где проходят проверку новые продукты в условиях, максимально приближенных к условиям применения [15].

Таким образом, можно сделать вывод, что российский рынок производителей воднодисперсионных полиуретановых клеев является растущим, поисковые и производственные задачи которого решаются инновационными предприятиями малого и среднего бизнеса, ориентированными на выпуск импортозамещающей продукции с высокой добавленной стоимостью. Одним из наиболее перспективных направлений исследований в области водных полиуретановых дисперсий является производство клеев для мембранно-вакуумного прессования, спрос на которые растет вместе с развитием строительной и мебельной индустрий.

Всё это свидетельствует о возможности организации в России нового предприятия по производству однокомпонентных водных полиуретановых клеев по технологии, предполагающей отсутствие использования органических растворителей. Конкурентоспособность такого производства будет обеспечена не только наличием отечественной сырьевой базы, но и более энергоэффективной и экологичной технологий, где будет отсутствовать стадия отгонки растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Помешкина Н. Полиуретановые дисперсии: новые рецепты / Н.Помешкина// ChemicalJournal. – август-сентябрь 2003. - С.62-63.

2. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.propartners.ru/news%20letters/News%20letter%20PUR%20March%20%D0%B2%D1%8B%D0%BF%D1%83%D1%81%D0%BA%201.2015.pdf>
3. Помешкина Н. Передовые технологии в изготовлении полиуретановых дисперсий/ Н.Помешкина// Chemicaljournal. – август-сентябрь 2003. - С.88-89.
4. Дворецков Г.А. Современные водно-дисперсионные клеи/ Г.А. Дворецков // Сб. тезисов Научно-деловая программа Международного военно-технического форума «АРМИЯ-2016». – Москва. – 2016. – С.121
5. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.alliedmarketresearch.com/adhesives-sealants-market>
6. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.lamberti.ru/products/paints.cfm>
7. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.alberdingk-boleyn.de/>
8. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.bayer.ru/products/subgroups/covestro/>
9. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.covestro.ru/ru-ru/company/directory>
10. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sphinx.ru/catalog/adhesives/>
11. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.henkel-adhesives.ru/1073_RUR_HTML.htm?nodeid=8797570597006
12. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.henkel.ru/company/local-presence>
13. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dow.com/ru-ru/russia/company/our-operations>
14. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.vapa.ru/new/lak.php>
15. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://homa.ru/company/>

*Милюхина А.К.,
Галева А.Р.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

БИОТОПЛИВО КАК АЛЬТЕРНАТИВА ТРАДИЦИОННОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

В последнее время в связи с ростом экологических требований в области энергетики все большие возможности приобретает применение энергии микробной массы. Биомасса – это органические соединения растительного, животного и микробного происхождения.

В свою очередь, в течении жизни все живые организмы используют энергию, которая образовывается вследствие биоокисления органических веществ. Все транспортные процессы, рост и размножение бактерий, выработка токсинов являются энергозависимым действием и осуществляются при наличии в клетке энергии.

На сегодняшний день вопросы энергоэффективности и ресурсосбережения промышленными предприятиями анализируются на стыке экономики и экологии. Решение трудностей результативного применения тепловой энергии, получаемой в процессе технологического процесса и утилизации отходов производства благотворно отображается как на экономических, так и экологических нюансах природопользования [1].

Биомасса как источник энергии обладает немалым превосходством. Основными их преимуществами являются:

- 1) доступность;
- 2) вероятность синтеза различных энергетических веществ (бионефть, биогаз, этанол и т.д.);
- 3) снижение антропогенной нагрузки на окружающую среду. В воздух выделяется при энергетическом использовании биомассы такое же количество диоксида углерода, какое его

поглощается при увеличении биомассы. По этой причине биомасса выявляет себя как экологически чистое топливо, не несущее никакой ответственности за парниковый эффект;

4) снижение количества территорий скопления мусора (один из видов биомассы – это отходы органического происхождения).

Однако у этого вида биотоплива есть существенные недостатки:

1) технологии для выработки энергии из биомассы стоят настолько дорого, что большинство обладателей необходимого сырья решают, что сжечь его будет легче, проще и дешевле. Сегодня спрос на биотопливо относительно невелик, хотя и растет с каждым годом. Из-за низкого спроса стоимость биотоплива пока выше обычного углеводородного. По мнению производителей, при больших заказах на биогорючее цены на него существенно упадут.

2) для того чтобы получить достаточное количество биогаза нужно весьма большое количество сырья, что еще более увеличивает стоимость электроэнергии, полученной таким путем, и делает электростанции, работающие исключительно на биогазе, в сущности нерентабельными. Что касается объемов производства, то из 1 т отходов жизнедеятельности крупного рогатого скота, в среднем, можно получить 45-60 м³ биогаза. А ведь эти тонны еще нужно собрать и транспортировать на станцию.

Биомасса как источник энергии играет существенную роль в мировом энергетическом балансе. На ее долю приходится 10,7 % общего потребления энергии.

Использование биотоплива приведет к сокращению вредоносных выбросов в окружающую среду и существенно улучшит экологическое состояние земли. В большинстве стран мира запланированы следующие масштабы подобного введения:

– ЕС планирует достижение к 2020 г. 10 % доли биотоплива в общем количестве топлива, которое используют транспортные средства;

– Китай к 2020 г. планирует достижение 15 % такой доли биотоплива;

– Индия намечает увеличение этой доли до 10 % к 2020 г.;

– США имеет планы повысить потребление биотоплива более чем в 10 раз к 2030 г. по сравнению с объемом потребления в 2010 г. [2].

Совокупная установленная мощность электростанций в России по всем видам генерации по данным на начало 2017 г. составила 236 ГВт, из них лишь 1% приходится на долю ВИЭ, в том числе 0,6% – на биомассу. В то же время распоряжением Правительства РФ от 28 мая 2013 г. №861-р предусмотрено, что доля «зеленой энергетики» на оптовом рынке к 2020 г. должна вырасти до 2,5% и составить около 6 ГВт.

Для достижения этих значений с 2013 г. создана система поддержки ВИЭ на российском оптовом энергетическом рынке: ежегодно проходит отбор ветровых электростанций, солнечных электростанций и малых ГЭС, которые могут заключить договоры на поставку мощности, гарантирующие возврат инвестиций за счет повышенных платежей потребителей.

В начале 2015 г. правительством также были приняты меры по поддержке ВИЭ на розничном рынке. Так, сетевые организации обязали закупать их электроэнергию, но не более 5% от объема потерь в сетях. Механизм поддержки распространяется на объекты зеленой энергетики, использующие биогаз, биомассу, свалочный газ, энергию солнца, ветра, и на малую гидроэнергетику.

Органические элементы, которые можно использовать в целях получения энергии существуют в достаточно большом количестве: это вся продукция и отходы сельского хозяйства, в том числе скорлупа орехов, солома, шелуха зерновая и т.д. А также отходы переработки древесины и сама древесина. Главный интерес российских исследований уделяется переработке остатков лесоперерабатывающей промышленности, аграрного производства, муниципальных отходов как наиболее выгодному направлению.

В России уже ведется работа по организации новейшей высокотехнологичной сферы по получению биотоплива из остатков непищевых и наиболее недорогих источников и, в первую очередь, из остатков деревообработки. В нашей стране сосредоточены основные

лесные массивы мира, поэтому актуальным является вопрос о наиболее эффективной их эксплуатации, в том числе, уменьшении экспорта леса, введении безотходных технологий, что связано с вопросом об утилизации отходов лесопереработки, которые непосредственно являются исходным сырьем для производства биотоплива. И это сырье в 5–6 раз дешевле зерна.

Россия обладает развитой промышленностью по производству спирта из непищевого растительного материала. В основе новейшей технологии и в целом всей сферы по производству биотоплива лежат производственные площадки прежних гидролизных заводов и компаний алкогольной промышленности. Планируется до 2020 г. на территориях переработки отходов возвести или модернизировать около 30 заводов. К этому периоду российская биотопливная сфера возможно будет обладать капитализацией более 5 млрд долларов. Этот план реализуется на базе принципа государственно-частного партнерства. Субсидирование на долевой основе: 50% за счет средств федерального бюджета, а 50 % – за счет внебюджетных источников [3].

В большинстве случаев биотоплива существенно различаются по физико-химическим свойствам от классических жидких углеводородных топлив. По этой причине значительной проблемой является исследование воздействия свойств биотоплива на конечные характеристики работы двигателя (рабочие, финансовые, экологические). Общеизвестно, что разработка и внедрение двигателей с использованием возобновляемых источников энергии, в том числе биотоплива, является одним из приоритетных направлений в области механизации, электрификации и автоматизации перечисленных выше секторов экономики страны.

Таким образом, работы теоретического и опытного проекта по установлению возможностей эксплуатации биологического тепла и электроэнергии, равно как и экспериментально-конструкторские работы в данном направлении, дадут возможность приблизиться к решению задач повышения стабильности и экологической безопасности биотехнологических и пищевых производств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирсанов В.В. Влияние температуры в аэротенках на эффективность биоочистки основных ингредиентов промышленных сточных вод химического предприятия // Вестник Казанского технологического университета.- 2013.- № 24.-С.89-91.
2. Валенчук, О. Не панацея, а реальная альтернатива / О. Валенчук // Независимая газета. – 29.09.2013 г.
3. Дёмина О.В. Энергетика России в XXI веке. Инновационное развитие и управление // Пространственная экономика. 2015. №3 С.183-186.

*Михайлов Д.Е.,
Голованова К.В.,
Андреева А.Н.,
Чекменева И.Ю.,
Полковникова Л.А.,
Маляшова А.Ю.,
Сайфутдинова М.В.,
Зенитова Л.А.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ В КАЧЕСТВЕ ПРОПИТОК ШИРОКОГО СПЕКТРА ПРИМЕНЕНИЯ

Полиуретаны (ПУ) занимают 7% мирового рынка полимерной промышленности. Тем не менее, и в России существует достаточно большая группа людей, деятельность которых

непосредственно связана с развитием этого сегмента. Главным драйвером развития новых технологий и материалов в этой области была и остается оборонная промышленность, где уникальные свойства ПУ находят своего потребителя. Нельзя забывать и о постоянно растущем спросе на самые различные ПУ в народном хозяйстве [1, 2], где одним из лидирующих направлений является лакокрасочная промышленность.

Последние 20 лет наблюдается рост как научного, так и практического интереса к созданию водных полиуретановых дисперсий (ВПД), не содержащих органических растворителей, так называемых «solvent-free» дисперсий [3]. Мощным стимулом развития данной индустрии послужили жесткие законодательные нормы США и Европы в вопросах регулирования содержания легколетучих органических растворителей в рецептурах лакокрасочных материалов (ЛКМ), клеев и герметиков [4].

Высокие потребительские характеристики полиуретановых материалов на водной основе, такие как высокая эластичность, ударная прочность на холоде, стойкость к истиранию и царапанию, блокирующее действие по отношению к размягчителям и химическая устойчивость, позволили им проникнуть в области, ранее для них недоступные, например, автомобилестроение [5].

На сегодняшний день полиуретановые дисперсии – эффективное решение, играющее большую роль в производстве пропиток для кожи, ткани, волокон и бумаги, что связано с высокой эластичностью формирующейся защитной пленки. ВПД получили признание как материалы с высокими эксплуатационными характеристиками и добавленной стоимостью.

Данное направление исследований является актуальным и перспективным для Республики Татарстан так как в ближайшие годы на ее территории планируются создание новых текстильных производств, отличающихся высокой долей капвложений и инновационной составляющей. Так на территории ОЭЗ «Алабуга», ООО «Италтекс», резидент ОЭЗ «Алабуга», планирует реализовать инвестиционный проект по созданию производственных мощностей по выпуску полиамидных нитей и высококачественных товаров народного потребления, где использования ВПД в качестве пропитывающих составов может позволить увеличить физико-механические и эксплуатационных характеристики продукта.

Поскольку содержание растворителей в таких дисперсиях невелико (на 85% больше по сравнению с обычными лаками и эмалями), они полностью отвечают требованиям современных экологических нормативов. Кроме этого, водные полиуретаны имеют и другие достоинства, среди которых хорошая жизнеспособность, возможность получения толстослойных покрытий, а также отличный внешний вид, прочность, водо-, хим- и атмосферостойкость.

Рынок ВПД – развивающийся. В зависимости от сферы применения темпы его ежегодного роста составляют от 8 до 12%, что наглядно отображено на рисунке 1.1.

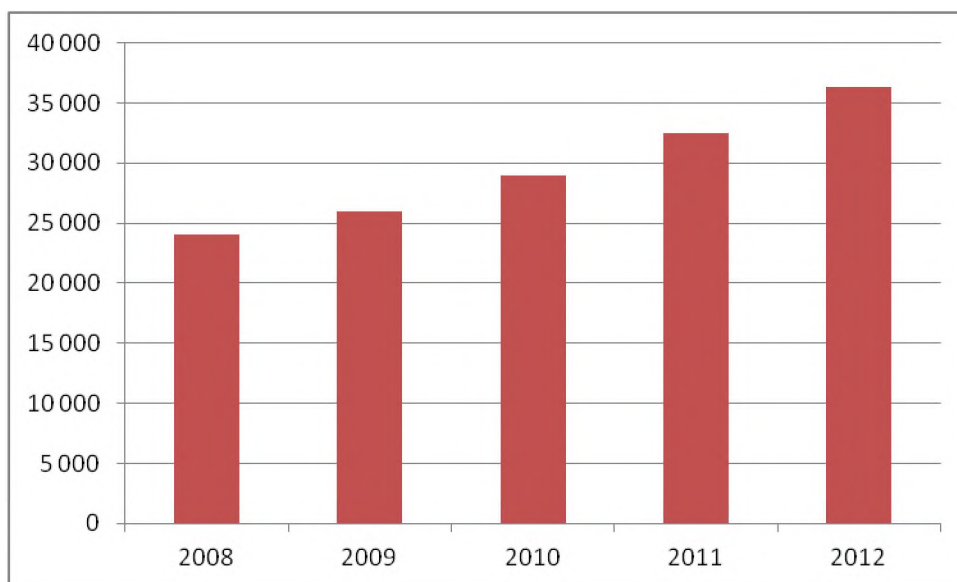


Рис. 1. Темпы роста полиуретановой дисперсии в тоннах

В качестве перспективных сфер применения воднодисперсионных полиуретанов можно рассматривать окраску автомобильных пластмассовых деталей, (бамперов, элементов отделки кузова и салона, панелей управления) и производство аудио-видеотехники, компьютеров, покрытие самолетов и тактического оружия.

Таким образом, можно сделать вывод, что:

- на рынке полиуретановых дисперсий можно выделить водные полиуретаны, которые опережают своих конкурентов тем, что не содержат вредных органических растворителей и полностью отвечают требованиям современных экологических нормативов;
- водные полиуретановые дисперсии является относительно новым видом полиуретановой композиции, которая находит возрастающее применение во многих областях;
- рынок полиуретановых дисперсий, будет активно развиваться, так как это напрямую связано с производством кожевенной, текстильной и военной промышленностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булатов Г.А. Пенополиуретаны в машиностроении и строительстве. М.: Машиностроение, 1978. 183 с.
2. Хард Р. Новые области применения пенополиуретанов. М.: Химия, 1985. 246 с.
3. Solvent-free polyurethane dispersion: Patent 6635723 United States. № 09/623649; заявл. 30.10.00; опубл. 21.10.03 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph/Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HTOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnet%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=6635723.PN.&OS=PN/6635723&RS=PN/6635723>
4. Ульрих Майер-Вестус. Полиуретаны: покрытия, клеи и герметики. М.: «Пэинт-Медиа», 2009. 399 с.
5. Помешкина Н. Полиуретановые дисперсии: новые рецепты / Н.Помешкина// ChemicalJournal. – август-сентябрь 2003. - С.62-63.
- 6.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ: ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

В современных экономических условиях внедрение инновационных решений является определяющим фактором в производстве и реализации конкурентоспособной продукции на мировом рынке. На сегодняшний день в мире можно отметить высокую активность во внедрении инноваций в нефтехимическом производстве, в частности, в природоохранной деятельности предприятий нефтехимии и нефтепереработки, особенно, в производстве этилена [1].

Экологически ответственная компания в своей деятельности руководствуется следующими целями [2]:

- повышение промышленной и экологической безопасности опасных производственных объектов за счет обеспечения надежной и безаварийной работы технологического оборудования, внедрения эффективных методов технической диагностики оборудования;
- идентификация, оценка и снижение промышленных опасностей и рисков;
- повышение эффективности контроля соблюдения требований промышленной и экологической безопасности на производственных объектах Компании;
- сокращение негативного воздействия на окружающую среду за счет внедрения новых прогрессивных технологий, оборудования, материалов и повышения уровня автоматизации управления технологическими процессами;
- рациональное использование природных ресурсов, минимизация потерь нефти и газа.

Для достижения этой цели необходимо развитие промышленности, ориентированное на получение максимальной выгоды от производственной деятельности, и сохранение окружающей среды.

Одним из направлений улучшения экологической ситуации являются природоохранные работы, проводимые на предприятиях. Выбору средозащитных мер должен предшествовать анализ существующей экологической ситуации в регионе с целью определения приоритетных направлений природоохранной деятельности.

Экономическим базисом для перехода России от сырьевой модели развития экономики к инновационной является повышение глубины переработки сырья и увеличение количества технологических переделов.

Крупнейшими производителями нефтехимии в мире являются США, Китай, Саудовская Аравия, Южная Корея, Япония, которые за счет оптимального сочетания таких конкурентных факторов, как наличие сырья и емкого внутреннего рынка успешно реализуют стратегии развития нефтехимии в своих регионах [3].

Крупнейшими компаниями, которые внедряют свои технологии в мировом производстве являются Royal Dutch Shell (Нидерланды), ExxonMobil (США), British Petroleum (Великобритания), Saudi Aramco (Саудовская Аравия), Qatar Petroleum (Катар) и National Iranian Oil Company (Иран), PetroChina (Китай), Chevron (США), Total (Франция). Необходимо отметить и российские компании Газпром, Роснефть и Лукойл, которые также находятся в списке самых крупных нефтяных компаний, у которых есть договорные отношения о сотрудничестве для развития нефтехимических производств в мировом пространстве.

Развитию нефтехимии в России должно способствовать применение инновационных подходов к реализации проектов развития с привлечением потенциала ведущих международных компаний, а также кластерное взаимодействие, то есть объединение усилий предприятий с целью совместного развития.

Такие подходы широко используются на действующих предприятиях, что обеспечивает их инновационное развитие и конкурентоспособность продукции на мировом рынке.

ПАО «Нижнекамскнефтехим» подписано лицензионное соглашение и контракт на базовое проектирование этиленового комплекса с Lummus Technology Heat Transfer. ABB LUMMUS GLOBAL – международный концерн для поставки технологии и оборудования в области нефтехимии. Lummus Technology Heat Transfer входит в группу Chicago Bridge & Iron Company. Lummus Technology Heat Transfer с 1934 года предоставляет технологии для производства объектов нефтепереработки и нефтехимии, за многие годы зарекомендовала себя с наилучшей стороны, а предоставляемые компанией технологии соответствуют современным требованиям, предъявляемым к энергосбережению, охране окружающей среды и промышленной безопасности, а это является основными требованиями Республики Татарстан и ПАО «Нижнекамскнефтехим» [1].

Завод «Мономер» – одно из подразделений компании ОАО «Газпром нефтехим Салават», где установлен постоянный надзор со стороны Ростехнадзора. На площадке завода «Мономер» уже установлены и прекрасно зарекомендовали себя две универсальные печи голландского производителя ABB Lummus Global. Объекты ОАО «Газпром нефтехим Салават» находятся под непосредственным федеральным надзором. Сегодня в компании в полной мере функционирует система управления экологической, промышленной безопасностью и охраной труда, которая также включает в себя постоянный ведомственный контроль со стороны компании за соблюдением обязательных требований при эксплуатации опасных производственных объектов. Введение режима постоянного (непрерывного) государственного надзора означает усиление надзора, увеличение периодичности плановых проверок большинства объектов нефтеперерабатывающего, газохимического, химического заводов и завода «Мономер».

ООО «Новоуренгойский газохимический комплекс», инвестором которого является ПАО «Газпром», ведет работу по проектированию установки пиролиза с участием компании Linde AG (Германия). Компания Linde AG (Германия) сотрудничает с фирмой Univation Technologies, ведущим в мире поставщиком лицензионных технологий для производства полиэтилена. Соглашение о сотрудничестве объединяет услуги компании Linde Engineering в области технологии, инжиниринга, закупок и строительства с платформой UNIPOL™ PE-процесса фирмы Univation, с целью снижения инвестиционных затрат с одновременным повышением качества и эффективности новых и модернизированных проектов крекинга этилена и производства полиэтилена [1].

ООО «ЗапСибНефтехим» дочернее предприятие ПАО «СИБУР», которое объединяет уже работающие предприятия «СИБУР Тобольск» и «Тобольск-Полимер». проектирует строительство установки пиролиза мощностью 1,5 млн тонн этилена в год (технология компании Linde AG, Германия), а также около 500 тыс. тонн пропилена и 100 тыс. тонн бутан-бутиленовой фракции (ББФ) в год, установок по производству различных марок полиэтилена совокупной мощностью 1,5 млн тонн в год (технология компании INEOS, Великобритания), установки по производству полипропилена мощностью 500 тыс. тонн в год (технология компании LyondellBasell, Нидерланды). Использование технологий ведущих мировых компаний обеспечит надежность и безопасность производства. В рамках подготовки к реализации компания провела оценку воздействия на окружающую среду проекта «ЗапСибНефтехим» с привлечением российского подразделения международной компании Environmental Resources Management (ERM), одного из мировых лидеров на рынке консультационных услуг по охране окружающей среды, охране труда и промышленной безопасности. По результатам всестороннего анализа специалисты ERM пришли к выводу, что планируемая деятельность комплекса соответствует действующему российскому законодательству и современным экологическим требованиям, возможное воздействие строительства и эксплуатации комплекса не будет превышать установленных природоохранных нормативов и оказывать заметное влияние на окружающую среду.

ООО "СК Экосистема" приступило к разработке первой очереди проекта узла растворения щелочи на крупнейшем в Средней Азии газохимическом комплексе на плато Устюрт. Комплекс состоит из пяти основных заводов - это заводы разделения газа, производства этилена, полиэтилена, полипропилена и обеспечения энергоресурсами. Ежегодная производственная мощность Устюртского ГХК составляет 387 тыс. тонн полиэтилена, 83 тыс. тонн полипропилена, более 102 тыс. тонн пиролизного дистиллята, 8 тыс. тонн пиролизного масла, а также до 3,8 млрд. куб. очищенного газа. На предприятии применяются новейшие технологии производственного процесса известных компаний: «UOP» «KBR», «Mitsui», «LOTTE Chemical Corporation», по лицензиям которых работают крупные производства в более чем 30 странах мира. Площадь комплекса составляет свыше 100 га уникального плато Устюрт и требует использования высокоэффективных природоохранных технологий.

Таким образом, внедрение инновационных технологий в современных экономических условиях способствует развитию промышленности, ориентированного на получение максимальной выгоды от производственной деятельности и сохранение окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Музафарова А.Р., Шайхутдинова Ф.Н., Котова Н.В. Некоторые аспекты развития этиленового комплекса в России // Вестник КТУ, 2016г., Т.19, №13 – С.77-80.
2. Аннотация статьи из портала «Татнефть». [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://www.tatneft.ru/ekologiya/ekologicheskaya-deyatelnost/?lang=ru>
3. Музафарова А.Р., Шайхутдинова Ф.Н. Определяющие экономические аспекты развития продуктов нефтехимии в России. // Сборник материалов IX международной научно-практической конференции студентов, магистров, аспирантов, преподавателей и научных сотрудников молодых ученых "Нугаевские чтения", Казань, 2016г., С.65-66.

Пидкова Л.В.,

Казанский инновационный университет имени В.Г. Тимирязова

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОГРАММА ПАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ»

ПАО «Нижнекамскнефтехим» управляет одним из крупнейших нефтехимических комплексов Европы на котором трудится более 16 тысяч человек. Предприятие производит свыше 130 наименований продукции. Продукция используется ведущими отечественными и зарубежными потребителями в более чем 50 странах Европы, Америки, Юго-Восточной Азии. Производственный комплекс компании включает в себя 10 заводов основного производства, 7 центров (в т.ч. научно-технологический и проектно-конструкторский), а также вспомогательные цеха и управления. В ассортименте выпускаемой продукции - более 120 наименований. Основу товарной номенклатуры составляют: синтетические каучуки общего и специального назначения; пластики (полистирол, полипропилен и полиэтилен); мономеры, являющиеся исходным сырьем для производства каучуков и пластиков; другая нефтехимическая продукция (окись этилена, окись пропилена, альфа-олефины, поверхностно-активные вещества и т.п.).

Проведен ресертификационный аудит систем менеджмента качества (СМК), менеджмента здоровья и безопасности на производстве (СМБ) и надзорный аудит системы управления окружающей средой (СУОС) по стандартам ISO 9001, ISO 14001, ONSAS 18001.

ПАО «Нижнекамскнефтехим» вошло в рейтинг отраслевых лидеров экологической прозрачности в номинации «Химическая и нефтехимическая промышленность», составленной эколого-энергетическим рейтинговым агентством «Интерфакс-ЭРА».

В рамках Стратегической программы развития до 2025 года, технические и управленческие решения направлены на:

- Улучшение качества продукции в целях удовлетворения требований потребителей.

- Обеспечение экологической безопасности и энергетической эффективности.

В связи с этим приоритетными направлениями деятельности определены:

1. Реализация экологической программы 2014-2020 гг. Которая должна обеспечить предотвращение:

- выбросов вредных веществ в атмосферу 2,8 тыс.тонн;
- сбросов сточных вод в водные объекты 55,1 млн. м.куб.;
- сбросов загрязняющих веществ в водные объекты 6,5 тыс.тонн.

2. Реализация программы энергосбережения на период 2016-2020 гг. должна позволить экономии электроэнергии 31,7 млн.кВтч, теплотенергии 606 тыс.Гкал, топлива 25 тыс.т.у.т.

В 2016 г. экономия электрической энергии составила 17,1 млн.кВтч, тепловой энергии – 253 тыс.Гкал, условного топлива – 2,3 тыс.тонн.

В настоящее время реализуется четвертый этап комплексной экологической программы.

На рисунке 1 представлена схема Приоритетных направлений экологической политики предприятия.

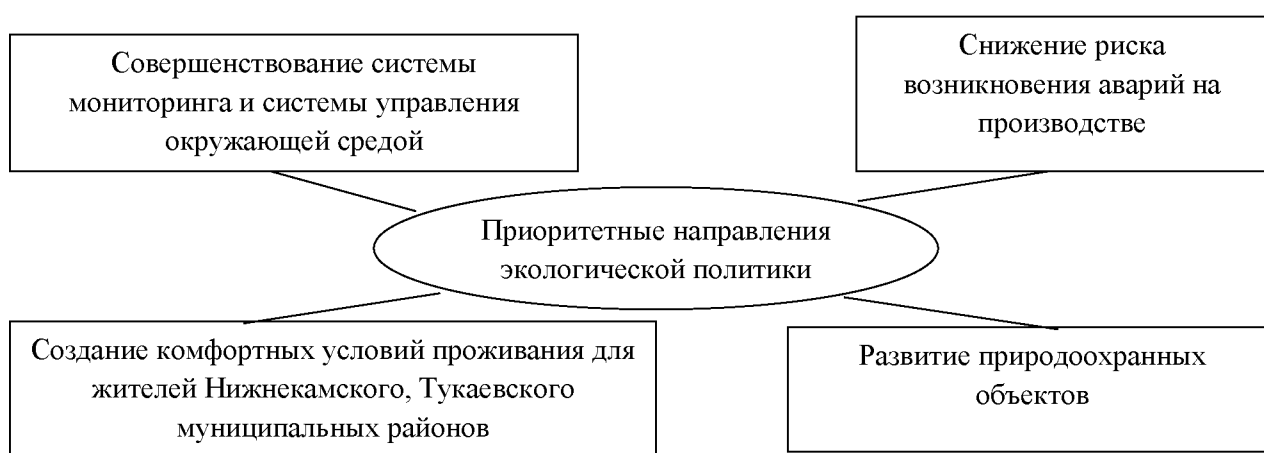


Рис. 1. Приоритетные направления экологической политики ПАО «Нижнекамскнефтехим»

В таблице 1 представлена динамика затрат ПАО «Нижнекамскнефтехим» на охрану окружающей среды.

Таблица 1

Динамика затрат на охрану окружающей среды ПАО «Нижнекамскнефтехим» за 2014–2016 гг., млн. руб.

Наименование	2014 г.	2015 г.	2016 г.	Изменение (+;-)	
				2015 г. к 2014 г.	2016 г. к 15 г.
1. Инвестиции в основной капитал (строительство природоохранных объектов)	16,4	62,4	565,8	+46,0	+503,4
2. Текущие затраты	2809,5	2762,7	2808,1	-46,8	+45,4
3. Затраты на капитальный ремонт основных фондов по охране окружающей среды	379,9	374,1	449,9	-5,8	+75,8
4. Плата за негативное воздействие на окружающую среду	46,0	43,0	50,3	-3,0	+7,3
5. Штрафы	0,3	0,3	0,3	-	-
6. Плата за природные ресурсы	463,9	506,8	494,1	+42,9	-12,7

7. Другие затраты (услуги природоохранного назначения)	133,7	132,0	196,2	-1,7	+64,2
Всего	3849,7	3881,3	4564,7	+31,6	+683,4

По данным, представленным в таблице 1 видно, что затраты на охрану окружающей среды в 2014 г. составили 3849,7 млн.руб., в 2015 г. увеличились по сравнению 2014 г. на 31,6 млн.руб. или 0,8% и составили 3881,3 млн.руб. В 2016 г. увеличились по сравнению с 2015 г. на 683,4 млн.руб. или 17,6% и составили 4564,7 млн.руб.

Наибольший размер затрат составляют текущие затраты. В 2014 г. они составили 2809,5 млн.руб., в 2015 г. уменьшились по сравнению с 2014 г. на 46,8 млн.руб. и составили 2762,7 млн.руб. В 2016 г. увеличились по сравнению с 2015 г. на 45,4 млн.руб. и составили 2808,1 млн.руб. В составе текущих затрат преобладают затраты на охрану и рациональное использование водных ресурсов.

В целях повышения безопасности труда и улучшения трудовых условий между администрацией и профсоюзным комитетом ежегодно заключается соглашение по охране труда. В таблице 2 представлена динамика объемов затрат на программы.

Таблица 2

**Динамика объема затрат на программы производственной безопасности
ПАО «Нижнекамскнефтехим» за 2014-2016 гг.**

Показатели	2014 г.	2015 г.	2016 г.	Отклонения (+,-), млн.руб.	
				2015 г.к 2014 г.	2016 г. к 2015 г.
				млн.руб.	
Производственной безопасности	398,5	288,0	435,1	-110,5	+147,1
Охраны труда	707,9	654,8	688,0	-53,1	+33,2
На выявление профессиональных заболеваний	38,3	43,1	38,8	+4,8	-4,3

В 2016 г. были реализованы 497 мероприятий, направленных на повышение уровня промышленной безопасности. Проверка соблюдения требований промышленной безопасности и условий при эксплуатации опасных производственных объектов осуществляется Федеральной службой по экологическому, технологическому и атомному надзору (Ростехнадзор).

Деятельность предприятия по обеспечению охраны труда и снижению уровня профессиональных рисков осуществляется в соответствии со специально разработанными программами.

В результате осуществления профилактической деятельности были разработаны и направлены для исполнения в подразделения ПАО «Нижнекамскнефтехим» мероприятия по повышению уровня газовой и пожарной безопасности.

ЛИТЕРАТУРА

1. www.nknh.ru – официальный сайт ПАО «Нижнекамскнефтехим»

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СБОРА НА ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНОЙ ПРОДУКЦИИ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Экологический сбор – это определенная плата за утилизацию, взимается с предприятий, производящих или импортирующих продукцию, которая включена в специальный утвержденный перечень товаров. Этот перечень утвержден Правительством РФ, имеет 36 групп товаров из 433 наименований [1].

Экологический сбор уплачивают юридические лица и индивидуальные предприниматели, которые производят или импортируют продукцию, но не утилизируют нормативное количество отходов после ее эксплуатации. При этом данный вид продукции должен входить в утвержденный государством Перечень (Распоряжением Правительства РФ № 1886-р от 24 сентября 2015 г.). Если выпускаемые товары не готовы к употреблению, то экологический сбор взимается в отношении только упаковки.

Если предприятие не способно утилизировать продукцию, то оно должно платить экологический сбор. Данный сбор не является налоговым платежом, но он обязателен, по нему плательщик формирует отчет в территориальный Росприроднадзор.

Данный вид сбора утвержден Федеральным законом №458-ФЗ от 29.12.2014 года, введен для мотивации компаний утилизировать отходы самостоятельно. Вырученные денежные средства будут направляться государством на строительство и усовершенствование объектов, перерабатывающих отходы, полигонов для уничтожения вредных (опасных) отходов и на другие меры по охране природы.

Экологический сбор не имеет ничего общего с платой за негативное воздействие на окружающую среду, которую платят предприятия.

Отчетный период уплаты экологического сбора – календарный год. Уплачивается сбор раз в год до 15 апреля года.

Рассмотрим правила расчета экологического сбора.

Расчет экологического сбора включает три показателя:

- ставку экологического сбора;
- массу товаров или упаковки;
- норматив утилизации.

Чтобы посчитать сумму сбора, нужно перемножить эти показатели.

Документы, регулирующие расчет экологического сбора:

- норматив утилизации – Постановление Правительства РФ №2491-р от 01.12.2015;
- ставка по экологическому сбору – Постановление Правительства РФ №284 от 09.04.2016.

Ставки по экологическому сбору установлены Постановлением Правительства РФ. Размер ставки колеблется от 2025 до 33476 рублей. Первая уплата предстоит в 2017 году. Согласно Постановлению № 2491-р от 01.12.2015. за 2016 год не все компании уплатят сбор, поскольку, для 70% товаров из Перечня норматив утилизации равен нулю.

За 2016 год заплатили экологический сбор компании, производящие автомобильные шины, нефтепродукты, изделия из стекла, резины, пластиковую и картонную упаковки, металлическую тару, аккумуляторы и батареи.

Нормативы по утилизации устанавливаются в процентах от выпущенной продукции за год. На размеры ставок и нормативов влияют условия:

- экономическая ситуация на территории РФ;
- степень опасности и вредности отходов для окружающей среды и здоровья;
- сложность утилизации (затраты на технологический процесс, сложность процесса).

В таблице 1 представлены ставки по экологическому сбору в 2017 году.

Таблица 1

**Ставки экологического сбора и нормативы
утилизации полимерной продукции в 2017 году**

Полимерная продукция	Ставка (руб. за 1 тонну)	Норма утилизации, %
Шины, покрышки	7109	20
Резиновые изделия	8965	20
Пластиковая тара (мешки, сумки, бутылки, коробки емкостью до 2 л.)	3844	10
Пластиковая упаковка (мешки, сумки, бутылки, коробки емкостью более 2 л.)	3844	15
Строительный пластик (покрытия для пола, стен, потолка (линолеум, самоклеящиеся и не самоклеящиеся обои, клеенка, пленка из пластика), детали для ванны, сан-узла, баки, цистерны)	4701	5
Дверные и оконные короба, жалюзи, ставни, пороги, рамы	4701	0
Прочие изделия из пластика (перчатки, посуда, канцелярия и др.)	4156	5

До 2020 года планируется постепенное повышение нормативов утилизации.

Закон об экологическом сборе ввел постепенное увеличение ставок. Это дает возможность предприятиям заранее подготовиться к уплате сбора или к принятию мер по утилизации. Просчитать выгодность этих мер. Составить список продукции, подлежащей утилизации, ввести данные в учет.

Рассмотрим пример расчета экологического сбора для предприятия, которое выпускает шины. За 2016 год масса выпущенной продукции составила 50 тонн, ставка по шинам и покрышкам равна 7 109 руб. за тонну. Норматив утилизации, который будет действовать в 2016 году равен 15%. Найдем сумму экологического сбора за 2016 год.

Нам нужно перемножить три показателя:

$$7109 \times 50 \times 15\% = 53317,5 \text{ руб.}$$

Предприятие за 2016 год заплатит 53317,50 рублей экологического сбора в 2017 году (до 15 апреля).

Если тоже самое предприятие осуществляет самостоятельную утилизацию шин. И в 2016 году утилизировало 10% всей выпущенной продукции. То экологический сбор рассчитывается за 2016 год по другой схеме.

В этом случае норма утилизации составит:

$$15\% - 10\% = 5\%$$

Экологический сбор составит:

$$7109 \times 50 \times 5\% = 17772,50 \text{ руб.}$$

Такую сумму экологического сбора предприятие заплатит в 2017 году.

Рассмотрим случаи, когда компании не платят экологический сбор.

Если компания утилизирует товары, но не в полном объеме нормы утилизации, то оно платит экологический сбор за не утилизируемые товары.

Экологический сбор не платится за экспортируемые товары, которые утилизируются за пределами РФ.

Если компания осуществляет утилизацию нормативного количества отходов своей продукции и ее упаковки после ее использования. При этом предусмотрены следующие три способа утилизации.

Самостоятельно организацией, производящей (импортирующей) данные товары. При

этом у нее должно быть специальное разрешение и созданы все условия по уничтожению или переработке отходов (пункты приема, обработки, спецтехника, рабочие и т.д.).

С помощью сторонней организации, по договору.

С помощью объединения в ассоциацию с другими производителями (импортерами) с целью организации утилизации.

Переработкой резинотехнических изделий в Республике Татарстан на 2016 год занимаются 5 предприятий (г.Нижнекамск - ПАО «Нижнекамскшина», ООО «КамЭкоТех», ООО «КолтекКама»; Тюлячинский р-н - ООО «Кряж», г.Казань – ООО «ХимЭкс»).

Переработкой отходов пластмасс в Республике Татарстан на 2016 год занимаются 12 предприятий:

- г.Нижнекамск: ООО «Завод Эластик» отходы полиэтилена и полипропилена (из них ящики, ведра); ПАО «Нижнекамскшина» производство труб и пленки из переработанного сырья; ООО «Завод полимерных материалов Бакелит» переработка пластмасс (из них агломерат, гранулы ПВД); ООО «Экология» переработка тары, пленки, и других полимеров (из них гранулы ПНД, ПВД); ООО «Ай Пласт» переработка промышленной пластиковой тары;

- г.Казань: ООО «Оникс Торг» и ООО «Оникс-Пласт» переработка полимерных отходов (из них агломерат), ООО «ЭкоПЭТ» переработка полиэтиленовой тары (из них полиэтиленовая пленка); ООО «Пластар-Каз» переработка отходов пластмасс (из них гранулы ПВД, окна, двери); ЗАО «РегионЭлектро» переработка отходов пластмасс (из них гранулы ПВД, ПНД, носилки);

- г.Альметьевск: ООО «ТМС-Трубопроводсервис» переработка полиэтиленовых отходов (из них гранулят), ООО «Татнефть-Система-Сервис» переработка кабеля (производство эмальпроводов, полиэтиленовых катушек, различных технических изделий из полиэтилена и товаров народного потребления, вторсырье, кабельные изделия);

- г.Чистополь: ООО «Чистон-Пласт» переработка пластмассы (из них изделия, вакуумная формовка) [2].

По планам на 2016-2020гг. в Республике Татарстан ожидается увеличение числа предприятий по переработке полимеров по сравнению с 2016 годом на 3 предприятия.

В настоящее время нет полноценной системы утилизации. Существует несколько предприятий, которые не могут удовлетворить нужды всех компаний.

Производители и импортеры могут объединиться и создать новые предприятия по переработке, или этим бизнесом займутся новые компании. Поэтому в России необходимы новые проекты по утилизации отходов полимерной продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Распоряжение Правительства РФ № 1886-р от 24.09.2015 года / <http://www.consultant.ru/> – сайт «Консультант Плюс»

2. Концепция обращения с отходами производства и потребления в Республике Татарстан на период 2012-2020 годов / <http://minstroy.tatarstan.ru> – сайт Министерства строительства, архитектуры и ЖКХ Республики Татарстан

Султанова Р.Р.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ГОРОДСКОГО ХОЗЯЙСТВА

В современном мире все больше и больше внимания уделяется вопросам ресурсосбережения, сокращения вредного экологического воздействия на окружающую среду и снижению производственных и непроизводственных потерь. На уровне микроэкономики это отразилось возникновением и повсеместным распространением бережливого производства. На уровне макроэкономики возникновением и распространением концепции циклической экономики.[1]

Концепция циклической экономики значительно шире идеи внедрения бережливого производства на предприятиях городского хозяйства. Данная концепция требует изменения мышления жителей города. Согласно данной концепции все производимые товары должны быть переработаны. Это касается стекла, пластмассы, металлов и бумаги. Переработка отходов одна из самых популярных тем в Европе. К сожалению, в данный момент окружающая среда стремительно загрязняется мусором, состоящим из пластмассы, металлов и композиционных материалов. Как уже известно, продолжительность разложения пластмассы составляет примерно 200 лет, а переработка данного отхода и других ненужных материалов с помощью только вторичной переработки, уменьшает экологические последствия на 1,9 млн тонн CO₂ (диоксид углерода) экв в год. Общий вклад в защиту климата осуществляется переработкой легких упаковок: стекла, бумаги, картона и коробок. Переработка данного мусора сокращает выбросы диоксида углерода на 3,1 млн тонн. Вторичная переработка способствует сохранению природных ископаемых, таких как нефть и уголь. Расширение вторичной переработки также приведет к определенному снижению потребления ископаемого топлива.

В Германии за период с 1990 по 2014 год количество перерабатываемых отходов, которые были собраны отдельно и восстановлены, а именно бумага, картон, стекло и легкая упаковка, увеличилось в 3,5 раза. Причины прогрессии включают растущее число одиночных домашних хозяйств, тенденции урбанизации, а также растущая распространенность интернет-трейдинга. Результаты оценки жизненного цикла товаров подтверждают: вторичная переработка делает существенный вклад в сокращение ресурсоемкости экономики и охрану окружающей среды. В общей сложности, путем восстановления легкой упаковки, вторичная переработка снижает воздействие на окружающую среду на 1,7 миллиона тонн CO₂ эквивалента в год.[2]

Увеличение производства материалов неизбежно связано с увеличением производства энергии и соответственно увеличением эмиссии парниковых газов. Очевидно, что трехкратное увеличение расхода энергии только на производство материалов увеличит эмиссию парниковых газов до неприемлемых величин.

Еще один путь снижения затрат: найти источник, из которого материал извлекать легче. Переработка вторичного алюминия требует лишь 10% той энергии, что идет на выплавку первичного. Для стали это 50%. Увы, много здесь не получишь, потому что железо и алюминий и так уже перерабатывают почти полностью. Остаются полимеры, переработка которых затруднена из-за их обширной номенклатуры. Однако, в России огромный потенциал роста данного сектора. Поскольку в развитых западных странах перерабатывается до 97% мусора, а у нас только 3%. [3]

В заключении хотелось бы сказать, что вторичная переработка - одна из ключевых аспектов модернизации экономики города. Важно заложить в сознание граждан значимость переработки сырья, в наше время, люди легкомысленно относятся к данной информации. Нужно прививать привычку к сортировке мусора с помощью различных поощрения и акций. К примеру, в Германии высокие цены на принимаемый к переработке мусор и множество пунктов приема вторсырья. Согласно исследованиям некоторых экономистов, кризис в России будет затяжной и надеяться на повышение цен на углеводороды бессмысленно. В данном случае нужно повышать отдачу от вложений: в науку, внедрять стратегию бережливого производства, которая уже проверена и доказала свою эффективность, осваивать вторичную переработку мусора. По мнению европейских аналитиков, данный сектор имеет потенциал формирования 7% прироста ВВП. А это уже более чем внушительные суммы.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. European Foundation for Research and Innovation.// Synthesis Report . EUFORI Study/ Brussel.- 2015

2. Recycling is the future ecological achievements and potential of the dual system.// Short version of the Oко-Institut study/ Freiburg. –June 2016

3. Комаров С.М. Циклическая экономика или цивилизация старьевщика [Электронный ресурс] <http://politus.ru/analitika/21-ciklicheskaya-ekonomika-ili-civilizaciya-starevschika.html> (дата обращения: 06.12.2016)

*Чекменева И.Ю.,
Андреева А.Н.,
Маляшова А.Ю.,
Полковникова Л.А.,
Сайфутдинова М.В.,
Султанова Д.Ш.*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ОРГАНИЗАЦИЯ РЕАЛИЗАЦИИ ИНВЕСТИЦИОННОГО ПРОЕКТА ВЫПУСКА ЭКОЛОГИЧНОГО КОМБИНИРОВАННОГО УПАКОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА

В условиях современного производства от качества и удачно выбранного внешнего вида упаковки во многом зависит успех товара на рынке. При этом определяющее значение при выборе упаковки имеют защитные свойства, ее взаимодействие с упаковываемым товаром и окружающей средой. Одними из самых распространенных эстетичных и экологических упаковочных материалов на сегодняшний день являются целлюлозно-бумажные материалы [1].

В наше время целлюлозно-бумажные материалы не пользуются такой большой популярностью, как материалы из пластика или полиэтилена, но, несмотря на это, они постепенно все больше и больше завоевывают рынок. Помимо того, что такие материалы активно используются при упаковке подарков, они начинают использоваться и при упаковке продовольственных и промышленных товаров. Конечно же, каждый материал имеет свои недостатки, и бумага тому не исключение, именно поэтому в данной работе предлагается проект по выпуску экологичного комбинированного упаковочного материала на основе целлюлозно-бумажного материала с биоразлагаемым полимером, который будет соответствовать всем необходимым требованиям упаковки [1].

Бумага с полилактидным (ПЛА) покрытием представляет собой комбинированный термосвариваемый материал, состоящий из бумаги – основы и ПЛА покрытия. Она обладает химической стойкостью, водонепроницаемостью, морозостойкостью, слабой проницаемостью для газов и водяных паров, устойчива к жирам и маслам [2].

Благодаря росту экологической осведомленности потребителей, экологические законы и растущие инвестиции в этот сектор, позволяют дать прогноз: что до 2020 года рынок биоразлагаемой упаковки вырастет в 3 раза. В целом план правительства №1853п - П8 от 24 апреля 2012 г. Российской Федерации в текущем варианте направлен на поэтапный отказ от традиционных полимеров при производстве пищевой упаковки для розничной торговли и их замену с 2017 года биоразлагаемыми материалами. Только для полного замещения традиционного сырья только в сегменте пищевой упаковки в РФ необходимо за 5 лет построить более 600 тыс. тонн мощностей по производству ПЛА [3].

В соответствии с ранее изложенными основными потребителями биоразлагаемой упаковки в Республике Татарстан будут являться предприятия пищевой промышленности. Одним из таких предприятий будет ООО УК «Просто молоко», продукцией которого являются молоко, кефир, йогурт и т.д. [4].

Уровень конкуренции на рынке биоразлагаемой упаковки в настоящее время является умеренным. Основными факторами конкуренции в области упаковки, определяющими спрос

на российском рынке со стороны потребителей, являются: качество продукции, сервис поставок упаковки, цена упаковки.

При оценке конкурентов было выявлено, что в настоящее время на российском рынке можно выделить 4 крупных производителей биоразлагаемой упаковки. Подробные сведения о каждом конкуренте:

- ГК «Оптиком» - крупный федеральный дистрибьютор, производитель и логистический оператор. OPTILINE - это собственный бренд ГК «Оптиком» с 2004 г., представленный разнообразными товарами, в том числе и из натурального сырья, разлагающимися в естественной среде и безопасными для здоровья человека. Среди них упаковочные пакеты, посуда для сервировки и боксы (на основе БОПП+ ФБВ) [5].;

- ООО «НУК «Пагода» с 2005 г. занимается производством и продажей широкий ассортимент пластиковой тары. Это контейнеры для сыпучих продуктов, полуфабрикатов, замороженных продуктов, салатов, разнообразных кондитерских изделий от тортов до пончиков, для суши и готовых ланчей (на основе ПЛА) [6].;

- Торговая марка «DoECO» принадлежит Производственно-дистрибьюторской группе Глобал Дистрибьюшн Центр. Занимается производством экологичной (на основе ПЛА + бумага) и современной упаковочной продукции для пищевого производства и бизнеса для ресторанов[7];

- Дистрибьюторская компания «GEOVITA» основана в 2012 году в Санкт — Петербурге, является поставщиком продукции из сахарного тростника и кукурузного крахмала на Российский рынок. Производит одноразовую посуду (на основе ПЛА + бумага) для любого применения и сферы деятельности (кафе, рестораны, фастфуд, корпоратив или день рождения) [8].

На региональном рынке идентичной продукции выявлено не было.

Цены на примерно схожую продукцию, представленную в данный момент на российском рынке, отражены в таблице 1.

Таблица 1

Цены на биоразлагаемую упаковку в России

№	Название	Город	Цена, руб/шт
1.	ГК «Оптиком»	Москва	67
2.	«НУК «Пагода»	Москва	16
3.	ТМ «DoECO»	Москва	45
4.	ДК «GEOVITA»	Санкт-Петербург	35

Для более наглядного сравнения конкурентов, а также разработки примерной стратегии функционирования нашего предприятия сравним актуальные цены основных представителей и проведем мультиатрибутивный анализ [9].

Мультиатрибутивный анализ представленных выше конкурентов приведен в таблице 2 [9].

Таблица 2

Мультиатрибутивный анализ конкурентов

Атрибут	Вес	Оценка			
		ГК «Оптиком»	ООО «НУК «Пагода»	ТМ «DoECO»	ДК «GEOVITA»
Цена	0,3	4	9	6	7
Качество	0,2	6	5	7	7
Сайт	0,2	9	5	7	6
Ассортимент	0,1	8	5	6	6
Экологичность	0,2	5	6	6	6
Итого		6	6,4	6,4	6,5

На основе проведенного мультиатрибутивного анализа конкурентов был сделан вывод, что наивысшую оценку имеет Дистрибьюторская компания «GEOVITA», не сильно отстают от нее Торговая марка «DoECO» и ООО «НУК «Пагода». Следовательно, организуемому

предприятию следует ровняться именно на этих конкурентов и искать возможности обойти их по каким-либо показателям.

Опираясь на результаты маркетингового исследования биоразлагаемой упаковки, а также внешней и внутренней среды создаваемого предприятия, был составлен SWOT-анализ комбинированного экологичного упаковочного материала. Были выделены сильные и слабые стороны предприятия, а также угрозы и возможности.

В таблице 3 показаны сильные стороны и возможности создаваемого предприятия.

Таблица 3

Сильные стороны и возможности создаваемого предприятия

	<i>Сильные стороны</i>	<i>Возможности</i>
	Продукт является инновационным	Производство готовой упаковки для определенного предприятия
	Снижение уровня загрязнения окружающей среды	Создание филиалов в Российской Федерации
	Наличие квалифицированных кадров	Государственная поддержка
	Качество готовой продукции	

Выявленные слабые стороны и угрозы создаваемого предприятия рассмотрены в таблице 4.

Таблица 4

Слабые стороны и угрозы создаваемого предприятия

	<i>Слабые стороны</i>	<i>Угрозы</i>
	Зависимость себестоимости от курса валют	Нестабильная экономическая ситуация в стране
	Низкая степень доверия к новому материалу	Появление конкурентов в РТ
	Высокая процентная ставка по кредитам	Проблемы с поставкой оборудования

Для оценки целесообразности проекта был создан производственный и календарный план производства ЭКУМ, где стоимость производственной линии составила 49 500 000 руб, организационная структура проекта подразумевает работу 7 исполнителей, жизненный цикл проекта включает такие вехи, как инициация, планирование, исполнение и контроль, завершение, длительность проекта по критическому пути составляет 13 месяцев.

Так же рассчитаны экономические показатели по проекту:

- Точка безубыточности составила 299 517 кг при возможном объеме выпуска экологичного комбинированного упаковочного материала 645 120кг в год;
- Полная себестоимость единицы продукции равна 128,18 рублей за кг;
- период окупаемости инвестиций равен 4 года и 3 месяца;
- Значение индекса доходности говорит о том, что наш проект рентабелен, на один рубль вложенных средств дисконтированная прибыль составил 2,10 рублей;
- Внутренняя норма рентабельности– 38,4%;
- Чистая прибыль составит 33 723 261 рублей;
- Анализ рисков показал, что наибольшую опасность представляют риски, связанные с повышением инфляции на 10%. На 2 месте по рискам - снижение выручки на 10%. На 3 месте по рискам - повышение стоимости сырья на 10%. Повышение стоимости оборудования на 10% - можно отнести к минимальным рискам;

На основе полученных данных можно сделать вывод, что проект является экономически выгодным и имеет право на существование. Реализация проекта позволит решить социальные, экономические и экологические проблемы региона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Интернет-ресурс: Тематический справочник по полиграфии, упаковке и бумаге <http://book.calculate.ru/book/> (Дата обращения: 15.01.17)
2. Технология бумаги и бумажной тары: Метод. указания / Казан. гос. технол. ун-т; Сост.: М.Ф. Галиханов, А.А. Ефремова, А.И. Загидуллин. Казань, 2004. - 60 с.

3. Интернет-ресурс: «Комплексная программа развития биотехнологий в Российской Федерации на период до 2020 года» (утв. Правительством РФ 24.04.2012 № 1853п-П8) http://economy.gov.ru/minrec/activity/sections/innovations/development/doc20120427_06 (Дата обращения: 15.01.17)
4. Интернет-ресурс: ООО УК «ПРОСТО МОЛОКО» <http://www.tatarmilk.ru/> (Дата обращения: 15.01.17)
5. Интернет-ресурс: ГК «Оптиком» [<http://www.opti-com.ru/>] (Дата обращения: 15.01.17)
6. Интернет-ресурс: ООО «НУК «Пагода» <http://www.pagoda-upakovka.ru/> (Дата обращения: 15.01.17)
7. Интернет-ресурс: Торговая марка «ДоЕСО» <http://doeco.ru/> (Дата обращения: 15.01.17)
8. Интернет-ресурс: Дистрибьюторская компания «GEOVITA» <http://geo-vita.com/> (Дата обращения: 15.01.17)
9. Ламбен Жан-Жак. Стратегический маркетинг. Европейская перспектива / Пер. с французского. - СПб.: Наука, 1996.- 589 с.

Хисматуллина А.М.

Гафурова А.А.

*Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ПРЕДПРИЯТИЙ НЕФТЕХИМИИ В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Люди вступили в новый век с тревогой за свое будущее и за жизнь на планете. Все чаще призывают общественность, специалисты и политики перестать загрязнять и губить окружающий мир, потому что жизненные резервы планеты близятся к своей грани.

На сегодняшний день существует проблема очень большой степени выбрасываемых отходов на современных заводах, предприятиях. Это содействует загрязнению природной среды такими пагубными для всего человечества веществами, которые приводят, в последствии, к гибели экосистемы.

Процессы регенерации в природе не могут постоянно бороться с увеличивающейся нагрузкой, оказываемой на нее людьми и заводами. Придет момент, который может изменить экологическую ситуацию не в нашу пользу – мир может перестать функционировать, если человечество не поможет окружающей себя природе. Только общество имеет способность обеспечить чистоту и безупречность окружающему миру.

Охрана окружающей среды — совокупность мероприятий, которые предназначены для сокращения негативного воздействия деятельности людей на природу [1].

Одним из источников, который в большей степени влияют на зашлаковывание окружающей природы являются предприятия нефтеперерабатывающей и нефтехимической ветви.

Предприятия нефтехимической промышленности, которые работают в запланированном порядке, неминуемо засоряют атмосферный воздух и природные воды, что, в первую очередь, сказывается на здоровье самих жителей [2].

Химическое загрязнение окружающей среды обусловлено следующими факторами:

- 1) повышением концентрации биогенных элементов из-за канализационных сбросов и стока с полей удобрений, вызывающих бурное развитие водорослей и нарушение баланса в существующих экосистемах;
- 2) отравлением воды, почвы и воздуха отходами химических производств;

- 3) воздействием на воду и почву продуктов сжигания топлива, снижающих качество воздуха и вызывающих кислотные дожди;
- 4) потенциальным заражением воздуха, воды и почвы радиоактивными отходами, образующимися при производстве ядерного оружия и атомной энергии;
- 5) выбросами углекислого газа и химических веществ, снижающих содержание озона, что может привести к изменению климата или образованию озоновых дыр [3].

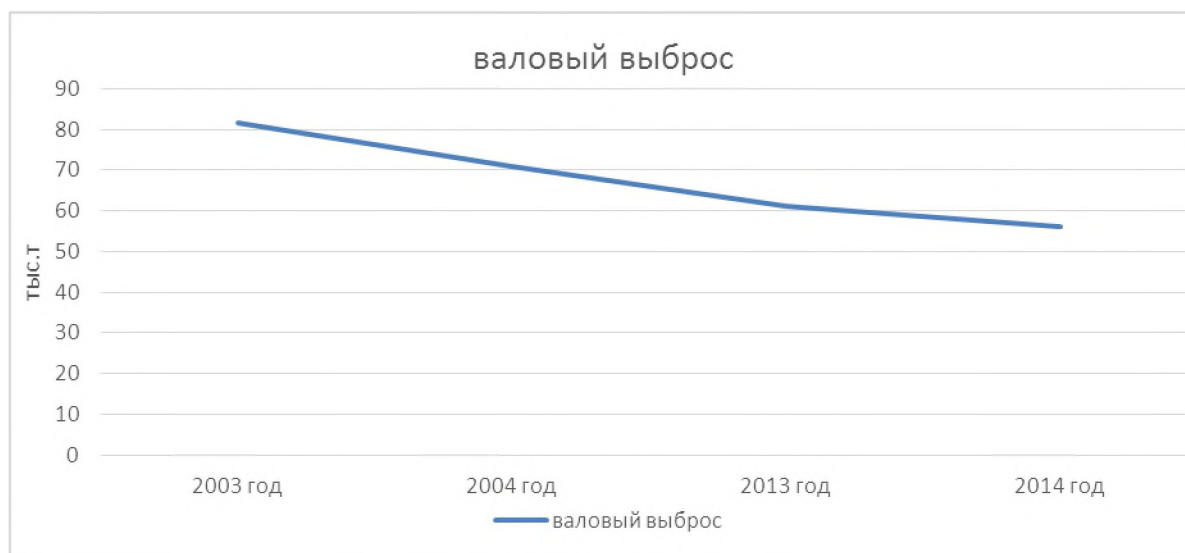
Загрязнение воздушного пространства города Нижнекамск связано с выбросами предприятия ПАО "Нижнекамскнефтехим" таких веществ II класса опасности, как стирол, формальдегид, диметилдиоксан-1,3, аммиак, предельные и непредельные углеводороды, бензол, изопропилбензол, ацетон, фенол, метанол, метилхлорид, изопрен, амилены и др.

ПАО «Нижнекамскнефтехим» делает все возможное, чтобы защита окружающей среды была максимальной. Сточные воды предприятие очищает на своих очистных сооружениях, а для очистки чрезвычайно загрязненных стоков в цехах предусмотрены специальные установки локальной очистки, в атмосферу масса абгазов выбрасывается только после полного обезвреживания.

В 2015 году был проведен ряд мероприятий по охране окружающей среды, который предприятию обошелся в 740,1 млн. рублей. В процессе этих мероприятий были модернизированы и отремонтированы отдельные узлы биологических очистных сооружений (БОС), внедрены передовые технологии, в результате реконструкции повышена энергоэффективность градирен и проведены другие меры, направленные на снижение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу.

В последние годы сохраняется тенденция к снижению объема сброса загрязняющих веществ от стационарных источников. Для примера: в 2003 году выброс составил 81,57 тыс. тонн, в 2004 году – 70,84 тыс. тонн, в 2013 году – более 61 тыс. тонн, в 2014 году – около 56 тыс. тонн.

Рис.1 Валовый выброс загрязняющих веществ от стационарных источников



Достигнуто уменьшение выбросов в воздух загрязняющих веществ с 2006 года на 21796 тонн (или на 49,3%), а с 2014 года – на 1180 тонн (или на 5,03%).

По сравнению с 2014 годом, в 2015 году сократились:

- выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух на 4,3%;
- забор воды из реки Камы для нужд предприятия на 2,5%;
- сброс сточных вод после буферных прудов на реке Стрелочный Лог на 70,8%.

Передача на переработку сторонним организациям отработанного катализатора позволила избежать захоронения отходов на полигоне промышленных отходов в количестве 3,1 тысячи тонн в 2015 году [4].

Таблица 1 - Структура затрат на охрану окружающей среды, тыс.руб. ПАО «Нижнекамскнефтехим»

Показатель	2014 г.	2015 г.	2016 г.
Затраты (без НДС)	3 849 786	3 881 376	4 608 439

Темп роста в 2015 году по сравнению с 2014 годом составил 100,82%, таким образом, расходы на охрану окружающей среды в 2015 году повысились на 0,82% по сравнению с 2014 годом.

Темп роста в 2016 году по сравнению с 2015 годом составил 118,73%, таким образом, расходы на охрану окружающей среды в 2016 году повысились на 18,73% по сравнению с 2015 годом.

Рост затрат на охрану окружающей среды в 2016 г. связан с увеличением инвестиций в основной капитал в связи с проведением первого этапа реконструкции узла механической очистки хозяйственных стоков на биологических очистных сооружениях (БОС), установкой электрофильтров на новом производстве изобутилена, увеличением затрат на капитальный ремонт объектов БОС, приобретением услуг по очистке буферного пруда на реке Тунгуче и вывозом отходов с БОС.

Таким образом, чтобы предотвратить дальнейшее загрязнение окружающей среды по всей республике, на территории Татарстана разрабатывается стратегический план по обеспечению экологической безопасности. Так, например, устанавливаются нормативы образования отходов и лимиты на их размещение, определяются охранные, санитарно – защитные и иные защитные зоны, которые регулируются в соответствие с законодательством. Все эти положения прописываются в Экологическом кодексе Татарстана [5].

Нарушения статей ЭКРТ предприятиями, людьми, конечно же, ведут к определенным последствиям: санкциям, штрафам и даже решениям, в ходе которых предприятие вынуждают прекратить свою деятельность. Я считаю эту позицию правильной, так как только с помощью правил, регулирующих закон, можно привить людям ответственность за свои поступки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горная энциклопедия. – Режим доступа : <http://www.mining-enc.ru/o/okhrana-okruzhayuschej-sredy/>, свободный
2. Охрана окружающей среды. Экология человека. / А. Р. Мухаматдинова [и др.] // Георесурсы. – 2014. - №8. – С. 46-50 (ст. 47).
3. Габриелян, О. С. Химия : учеб. для общеобразоват. учреждений / О. С., Габриелян, Г. Г., Лысова. – 15 - е изд., - М.: Дрофа, 2015. – 398 с.
4. Официальный сайт ПАО «Нижнекамскнефтехим». – Режим доступа : <https://www.nknh.ru/>, свободный
5. Экологический кодекс Республики Татарстан [Электронный ресурс]: Государственный совет республики Татарстан Кодекс от 15 января 2009 года N 5-ЗРТ. – Режим доступа : <http://docs.cntd.ru/document/917031992>, свободный.

Хисматуллина А.М.

Кузьмина А.К.

Нижекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ НА ПРИМЕРЕ ПРЕДПРИЯТИЯ ОАО «ТАНЕКО»

Эксплуатация заводов связана с опасностью вредного воздействия на экологическое состояние окружающей среды. В связи с этим основной задачей является обеспечение экологической безопасности.

Понятие экология было введено немецким биологом Эрнстом Геккелем в 1866 году. В своем определении Геккель сказал, что экология – это наука о взаимоотношениях организмов между собой и окружающей средой [1].

Охрана окружающей среды – это меры, предназначенные для уменьшения плохого воздействия человеческой деятельности на природу. В этом помогает Федеральный Закон «Об охране окружающей среды».

В настоящее время промышленные предприятия в Республике Татарстан уделяют большое внимание по охране окружающей среды. Одним из примеров служит ОАО «ТАНЕКО». Один из крупнейших заводов находящихся на территории Республики Татарстан. Компания основана в 2005 году в городе Нижнекамске. Они внедряют различные программы по обеспечению охраны окружающей среды. ОАО «ТАНЕКО» производит следующие виды продукции:

- дизельное топливо "Евро - 5";
- топливо для реактивных двигателей марок РТ, ТС, ДЖЕТ А1;
- ШФЛУ;
- бензин газовый стабильный;
- нефтяной висбрекинг;
- остаток висбрекинга;
- сера техническая газовая гранулированная;
- базовые масла II и III групп;
- кокс [2].

В ходе производства продукции ОАО «ТАНЕКО» загрязняет окружающую среду. Больше всего страдает атмосферный воздух и водные ресурсы.

Охрана атмосферного воздуха

Наиболее важным направлением работы ОАО «ТАНЕКО» является уменьшение количества выбросов загрязняющих атмосферный воздух. Проекты, реализованные на ОАО «ТАНЕКО», позволили достичь высокого уменьшения выбросов при помощи новейших технологий и оборудования.

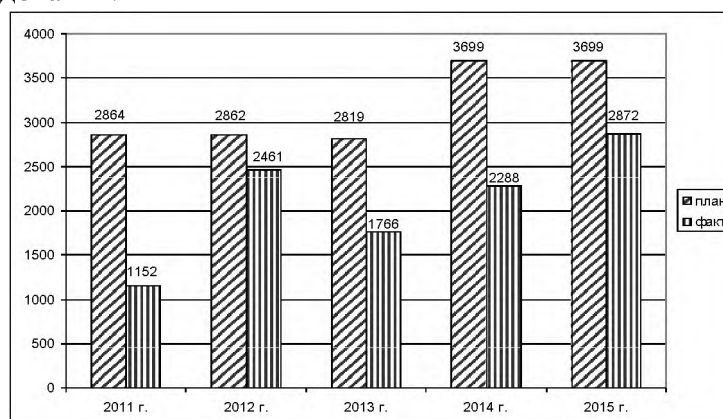


Рис. 1. Динамика соблюдения нормативов выбросов в атмосферу, т.

Данные рисунка 1 показывают, что на ОАО «ТАНЕКО» в 2011 г. составило по плану 2864 т., а по факту 1152 т. Данный показатель снизился на 1712 т. В 2012 г. по плану 2862 т., а по факту 2461 т. Данный показатель снизился на 401 т. В 2013 г. по плану 2819 т., а по факту 1766 т. Данный показатель уменьшился на 1053 т. В 2014 г. по плану 3699 т., а по факту 2288 т. Данный показатель снизился на 1411 т. В 2015 г. по плану 3699 т., а по факту 2872 т. Данный показатель уменьшился на 827 т. Уменьшение выбросов вредных веществ в атмосферу связано с созданием и внедрением системы производственного экологического мониторинга, строительством и вводом в эксплуатацию установки улавливания у/в газов наливной эстакады КНПиНХЗ, вводом в эксплуатацию установки утилизации у/в газов факела низкого давления.

Охрана водных ресурсов

Наиболее важным для ОАО «ТАНЕКО» является бережное отношение к водным – ресурсам. В технологической схеме водоснабжения и канализации комплекса используется принцип «замкнутого цикла». Все сточные воды направляются на очистные сооружения, где проходят глубокую очистку и возвращаются обратно в производство для подпитки систем оборотного и противопожарного водоснабжения [3].

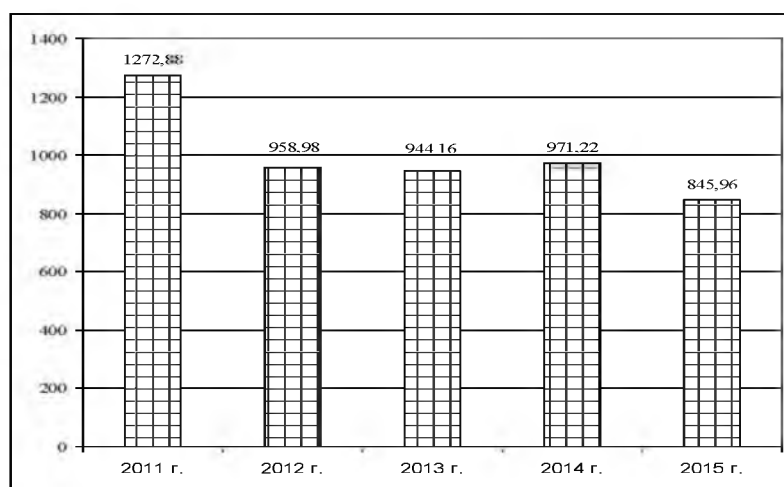


Рис. 2. Динамика снижения потребления свежей воды на производстве, м³

Данные рисунка 2 показывают, что потребление свежей воды на производстве составило в 2011 г. 1272,88 м³; в 2012 г. 958,98 м³; в 2013 г. 944,16 м³; в 2014 г. 971,22 м³; в 2015 г. 845,96 м³. По сравнению с 2011 – 2012 гг. показатель снизился на 313,9 м³. По сравнению с 2011 – 2013 гг. показатель уменьшился на 328,72 м³. По сравнению с 2011 – 2014 гг. показатель уменьшился на 301,66 м³. По сравнению с 2011 – 2015 гг. данный показатель снизился на 426,92 м³. Снижение потребления свежей воды на производстве связано с тем, что введены в эксплуатацию блок сбора и подготовки уловленных нефтепродуктов, блок глубокой доочистки, обезображивания стоков, сбрасываемых в реку Кама, блок обессоливания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Официальный сайт Википедия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/>
2. Официальный сайт ОАО «ТАНЕКО» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.taneco.ru/ru/project/products/>
3. Официальный сайт ОАО «ТАНЕКО» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.taneco.ru/ru/project/ecology/water.php/index.php>

*Хисматуллина А.М.,
Андреева Н.В.,
Лаврентьева А.В.*

*Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

ОРГАНИЗАЦИЯ И КОНТРОЛЬ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ВОД ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ПАО «ТАТНЕФТЬ»

В настоящее время к числу наиболее вредных химических загрязнений относятся нефть и нефтепродукты. В связи с ростом добычи, транспортировки, переработки и потребления нефти и нефтепродуктов расширяются масштабы загрязнения природы, которые наносят ей значительный экологический ущерб. Особую опасность представляет попадание нефти и нефтепродуктов в водные объекты со сточными водами или в результате нефтеразлива. В связи с этим одной из важнейших задач, стоящей перед нефтехимиками и экологами, является создание технологий и материалов для обезвреживания и утилизации отходов предприятий, для ликвидации аварийных нефтеразливов и разработка природоохранных мероприятий на их основе.[1]

В соответствии с принятой мировой практикой нефтедобывающие компании должны планировать и осуществлять мероприятия по снижению риска возникновения аварийных разливов нефти и нефтепродуктов, а также обеспечить готовность к ликвидации возможных аварийных разливов и восстановление загрязненных территорий.[2]

На ПАО «Татнефть» созданы снижаемые резервы материальных ресурсов, в том числе для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на водных объектах, имеется 1900 метров боновых заграждений, 15 скиммеров и 10 тонн сорбента, также поддерживаются более 600 стационарных нефтеулавливающих сооружений.

Существует множество методов и способов ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов, которые имеют свои достоинства и недостатки.

При выборе метода ликвидации разлива нефти, попавшей в окружающую среду, важно следовать таким основным принципам, как:

- Проведение работ в самые кратчайшие сроки;
- Проведение предприятия по ликвидации разлива нефти не должно нанести больший экологический ущерб, чем сам аварийный разлив.[3]

Механическую очистку сточных вод от нефтепродуктов применяют преимущественно как предварительную, но ее роль очень важна. Она помогает обеспечивать удаление взвешенных веществ из сточных вод на 60-65%, а из некоторых- на 90-95%. Одной из основных задач механической очистки является подготовка воды к физико-химической и биологической очисткам. Эта очистка в большей степени является самым дешевым методом, поэтому всегда целесообразна наиболее глубокая очистка сточных вод механическими методами.

Наибольшую эффективность данный метод имеет в первые часы после разлива. Все потому, что с течением времени слой нефти становится тоньше, а площадь загрязнения больше.

Во всем мире при ликвидации разливов нефтепродуктов в водной среде используются различные методы по сбору нефти. Минусами данной технологии являются:

- после сбора на водной поверхности остается около 30% нефтепродуктов;
- при сборе нефти с помощью всасывающих устройств поглощается значительное количество воды, около 40-80%. Забранная вода содержит нефтепродукты в различном состоянии: от плавающих до эмульгированных. [4]

Таблица 1- Структура удельного количества загрязненных сточных вод, сбрасываемых в поверхностные водные объекты, на 1 тонну добытой нефти

	2013 год	2014 год	2015 год
Удельное количество загрязненных сточных вод, м ³	0,005	0,004	0,0035

Темп роста в 2014 году по сравнению с 2013 годом составил 80%. Таким образом, удельное количество загрязненных сточных вод, сбрасываемых в поверхностные водные объекты, на 1 тонну добытой нефти в 2014 году снизилось на 20% по сравнению с 2013 годом.

Темп роста в 2015 году по сравнению с 2014 годом составил 87,5%. Таким образом, удельное количество загрязненных сточных вод, сбрасываемых в поверхностные водные объекты, на 1 тонну добытой нефти в 2015 году снизилось на 12,5% по сравнению с 2014 годом.

Снижение количества загрязненных сточных вод, сбрасываемых в поверхностные водные объекты, на 1 тонну добытой нефти связано с инвестированием в 2015 году на реконструкцию сооружений для системы оборотного водоснабжения объектов газопереработки на сумму 34,811 млн. рублей, также на трехступенчатую очистку сточных вод на общую сумму 24,460 млн. рублей, из них в 2015 году- 1,690 млн. рублей.[5].

Не мало важен и производственный экологический контроль состояния водных объектов, который осуществляется в Компании силами 12 химико-аналитических лабораторий. Так за 2015 год выполнено порядка 100 тысяч анализов природной воды. По результатам лабораторных исследований качество воды в основных реках территории деятельности ПАО «Татнефть» было стабильным. Содержание нефти и нефтепродуктов в растворенном и эмульгированном состоянии в основных реках и в большинстве родников не превышало установленных нормативов ПДК вредных веществ. Прослеживается процесс устойчивого снижения их концентрации.

На сегодняшний день с целью сокращения потребления пресных вод и утилизации добываемых пластовых вод широко применяется использование для целей ППД сточных вод. Так например, ПАО «Татнефть» использует каскадную систему ППД и очистку вод для закачки вод в пласт, что эффективно помогает увеличить добычу нефти, сократить число и длительность ремонтных работ по восстановлению скважин, осуществить в экологическом чистом варианте ремонтную работу, также экономить электроэнергию.

Таблица 2- Структура удельного количества расходуемой пресной воды на 1 тонну добытой нефти

	2013 год	2014 год	2015 год
Удельное количество расходуемой пресной воды	1,077	1,078	1,061

Темп роста в 2014 году по сравнению с 2013 годом составил 98,42%. Таким образом, удельное количество расходуемой пресной воды на 1 тонну добытой нефти в 2014 году снизилось на 1,58% по сравнению с 2013 годом.

Темп роста в 2015 году по сравнению с 2014 годом составил 100,09%. Таким образом, удельное количество расходуемой пресной воды на 1 тонну добытой нефти в 2015 году увеличилось на 0,09% по сравнению с 2014 годом.

Снижение количества расходуемой пресной воды на 1 тонну добытой нефти связано с внедрением различных методов увеличения нефтеотдачи пластов и технологий

рационального использования водных ресурсов, также инвестированием систем промливневой канализации на сумму более 50,9 млн. рублей. Ежегодный объем забора пресной воды для целей поддержания пластового давления (ППД) за период с 2000 по 2015 год уменьшился на 18,4 млн. м³ (в 1,6 раза). Объем воды, использованной в 2015 году для нужд ПАО «Татнефть», составил 29,081 млн. м³, в том числе пресной – 28,565 млн. м³. Таким образом, в целях охраны и рационального использования водных ресурсов, на предприятии Татнефть используется механический метод ликвидации аварийных разливов нефти, который помогает обеспечить удаление взвешенных веществ из сточных вод, что в итоге позволяет более тщательно отчистить сточные воды. Также на предприятии проводится ряд мероприятий и внедрение технологий, позволяющих минимизировать загрязнение сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Медведев подписал постановление по борьбе с разливами нефти. URL: <https://ria.ru/society/20141117/1033727817.html#ixzz3JKOE79fw> (дата обращения: 18.11.2014).
2. Воробьев Ю.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И. Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. – М.: Ин-октаво, 2015 - 368 с.
3. Морозов Н.В., Жукова О.В. Биотехнологии очистки нефти и нефтепродуктов приснятии локальных нефтяных загрязнений и в очистке производственных сточных вод, основанные на применении бактериальных препаратов [Электронный ресурс] // Московское Общество Испытателей Природы: сайт. – URL: <http://www.moip.msu.ru/?p=3004> (дата обращения: 15.02.2015).
4. Иванов В.Г., Глазков О.В., Глазкова Е.А., Смирнова Л.Д., Скрипников В.В., Качуровский А.Н., Лялин В.Н. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов // Патент РФ № 21684669. Очистка вод от нефти.
5. Официальный сайт ПАО «Татнефть» [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://www.tatneft.ru/>

*Хисматуллина А.М.,
Смирнова К.А.
Камалеева А.З.*

*Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

ОХРАНА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ПРЕДПРИЯТИИ ПАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ»

Человек был и всегда будет неотъемлемой частью окружающего нас мира, частью природы. Конечно, в процессе эволюции, люди стали по-другому относиться к ней. Стали в разы самостоятельнее. Люди не нуждаются более в подарках, которые нам давала природа. Теперь сам человек, в процессе научно-технического прогресса, стал агрессором, который берет то, что ему нужно тем самым нанося непоправимый вред нашему миру.

Мы возводим города, вырубая леса, создаем машины, загрязняющие атмосферу. Но самый большой вред человек наносит тем, чем природа поделилась с нами - нефть. Само по себе «горное масло», как называют нефть в других языках, в своем естественном месте зарождения не несет проблем природе. Но все меняется, когда человек начинает выкачивать ее из недр земли, транспортировать, перерабатывать и создавать новые нефтепродукты.

Сущность экологической проблемы в нефтяном комплексе заключается в том, что на предприятиях используются устаревшие технические оборудования. Со временем они

становятся не безопасными при эксплуатации их на предприятиях, будут малоэффективными на последующих этапах работы.

Основной из задач нефтеперерабатывающего комплекса должна стоять обеспечение безопасности окружающей среды при производственном процессе.

Актуальность проблемы заключается в том, что, несмотря на уменьшение объемов добычи нефти за последний несколько лет, нефтедобывающей отрасли, как и прежде, уделяется главная роль в топливно-энергетическом комплексе государства. При сложившихся обстоятельствах экономического и экологического кризиса вопрос охраны водных ресурсов и рационального их использования в процессах добычи нефти принимает наиболее социальную значимость. Это взаимосвязано с тем, что нефтедобывающая отрасль является возможным опасным производством для природной среды. Воздействие на природные комплексы порождено токсичностью добываемых углеводородов и их спутников, различных токсичных химических веществ, используемых в технологических процессах; недостаточной экологической безопасностью применяемой техники и технологии добычи нефти.

Концентрируя основные усилия на производственной деятельности, Компания должна уделять повышенное внимание охране окружающей среды.

По уровню обеспечения экологической безопасности ПАО «Нижнекамскнефтехим» соответствует современным требованиям, обладая всеми необходимыми природоохранными сооружениями:

- сточные воды, включая ливневые, обезвреживаются или очищаются на собственных очистных сооружениях;

- для предварительной очистки или обезвреживания чрезвычайно загрязненных стоков непосредственно в технологических цехах предусмотрены специальные установки локальной очистки;

- основная масса абгазов выбрасывается в атмосферу после очистки или обезвреживания.

Появившиеся в процессе производства основной продукции вторичные продукты перерабатываются в качестве сырья для добывания других групп продукции, пара или используются в качестве топлива. Отходы, для которых отсутствуют технологии по утилизации или переработке, хранятся на собственном полигоне или передаются специализированным организациям. Так же предприятие имеет установку глубокого обезвоживания осадков после процесса биологической очистки. Для отстоя и непостоянного хранения коммунальных и промышленных осадков при биологической очистке сточных вод и отходов - при подготовке воды, при реагентной очистке сточных вод - оборудованы шламонакопители. Выработанная система оборотного водоснабжения предоставляет возможность, в пять раз уменьшить потребности в свежей воде, используемой в качестве хладагента.

Для того чтобы исследовать как воздействует «Нижнекамскнефтехим» на окружающую среду на предприятии ведется контроль над выбросами, которое проводится в ведомственных лабораториях. Компания безостановочно ведет поиск технических решений по модернизации природоохранных сооружений и уменьшению критического воздействия на экологию. Возникающие проблемы решаются как силами собственных научно-технологического и проектно-конструкторского центров, так и с привлечением специализированных научно-исследовательских и проектных организаций.

В настоящее время большое значение охраны водных ресурсов имеет в совершенствовании технологий производства и внедрения безотходных технологий. К ним относится оборотная система водоснабжения или повторное использование воды. Источником водоснабжения Компании являются поверхностная вода реки Камы и подземные воды из артезианских скважин на базе отдыха «Дубравушка», охотохозяйства «Оша». В «Нижнекамскнефтехим» осуществляется система оборотного водоснабжения, на

основе договора водопользования с отделом водных ресурсов по РТ НВБВУ и лицензий. Это позволило уменьшить потребность, в свежей воде.

Но так как нельзя полностью предотвратить загрязнение воды, то используются такие биотехнические меры охраны как: очистки механические, химические, биологические.

В Компании «Нижекамскнефтехим» для очистки производственных и хозяйственных стоков существует биологическая очистка на специальных очистных сооружениях. Для очистки чрезвычайно загрязнённых стоков существует специальные установки локальной очистки. А дождевые и талые воды перед сбрасыванием в водоемы очищаются в буферных прудах.

С помощью механической очистки удаляются нерастворимые вещества при помощи решеток, сит, жироловок. Такой способ очистки позволяет освободить воду от нерастворимых примесей на 60-95%.

В процессе химической очистки удается с помощью реагентов растворять вещества, которые в последствии удаляют из сточных вод механическим путем. Этот способ очищает воды на 25-90%.

Исследуя деятельность «Нижекамскнефтехим» по сбросам сточных вод в р. Каму за последние 3 года, можно сказать, что качество воды, после прохождения биологических очистных сооружений, улучшилось, что подтверждается индексом загрязненности. Он является показателем оценки качества воды, который считается как среднее значение отношения фактических загрязнителей в воде к их предельному допустимому значению в воде. Было выявлено, что за последние 3 года индекс загрязнения уменьшился с 2,84 до 2,4. Улучшение очистных сооружений более чем на 15,5% произошло за счет модернизации качества стоков, проведения работ по очистке буферного пруда и работы по усовершенствованию и ремонту отдельных биологических очистных сооружений.

Как видно из деятельности «Нижекамскнефтехим», предприятие старается гармонично уживаться с окружающим миром. Там где оно вынуждено навредить природе, осуществляется ряд мероприятий направленных на устранение неблагоприятного воздействия. Природоохранительная деятельность осуществляется в соответствии с международным стандартом ISO 14001:2015, которая направлена на рациональное использование ресурсов и минимизацию негативного влияния на окружающую среду.

Для того чтобы человеку остаться частью природы, ему нужно защищать, беречь ее. Ведь биосфера сможет существовать без человека, а человек без биосферы нет. Причиной существования окружающего нас мира всегда был источник чистой воды. Сохраняя гармонию человека с природой, можно уберечь водные, минеральные, земельные ресурсы от их исчезновения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сайт «Нижекамскнефтехим» https://nknh.ru/en/pressroom/publications/?year=2014&PAGEN_1=5 (дата обращения 12.04.2017)
2. [Электронный ресурс] <http://www.bankreferatov.ru> (дата обращения: 12.04.2017)
3. [Электронный ресурс] <https://uchil.net/?cm=108090> (дата обращения 12.04.2017)

Хисматуллина А.М.

Гильванов А.Р.

Шпенёв И.Т.

*Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

ЭКОЛОГИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Город Нижнекамск является третий по численности населения город Татарстана и одним из крупнейших в России и Европе центром нефтегазохимической промышленности. В состав этого промышленного комплекса входят такие крупнейшие предприятия как: ПАО «Нижнекамскнефтехим», ПАО «Нижнекамскшина», ОАО «ТАИФ-НК», ОАО «ТАНЕКО»

Город Нижнекамск входит в список 100 самых экологически неблагополучных городов Российской Федерации. Данная ситуация возникла не только и-за того, что промышленные комплексы расширяют свои производства и оборачиваемость продукции, но и создаются и выпускаются новые виды продукции, а вместе с тем и новые виды отходов и загрязнений окружающей среды.

В 2016 году выброс загрязняющих веществ в атмосферу увеличился на 55% (30 тыс. тонн) по сравнению с 2015 годом.

Таблица 1. – Динамика общей массы выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух г.Нижнекамска от стационарных источников по градообразующим предприятиям, тыс. тонн.

Предприятия	2014 год	2015 год	2016 год	Откл %, 2014-2016
ПАО «Нижнекамскнефтехим»	23,435	22,435	22,225	-5,16
ОАО «ТАИФ-НК»	16,250	14,150	14,027	-13,68
АО «ТАНЕКО»	2,288	1,767	1,808	-20,97
ПАО «Нижнекамскшина»	0,829	0,817	0,808	-2,53
Филиал ОАО «ТГК-16» - Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1)	7,920	12,200	15,900	100,75
ООО «Нижнекамская ТЭЦ»	2,111	1,797	27,743	1214,21
АО «Нижнекамский завод технического углерода»	0,639	0,709	0,915	43,19
Всего:	53,472	53,875	83,426	56,01

Мы видим, что объем выбросов в атмосферу в 2016 году увеличился на 56% . Наибольшим удельным весом обладает ООО «Нижнекамская ТЭЦ» , рост выбросов который составил 27,743 тыс. тонн, что выше результатов 2014 года на 1214,21%. Удельный вес выбросов ОАО «ТГК-16» - Нижнекамская ТЭЦ (ПТК-1) составил 100,75%. Основными причинами ухудшения экологической обстановки в г. Нижнекамске является переход мазута, как на основной вид топлива.

Выбросы ПАО НКНХ в общем объеме в 2016 году составили 22,225 тыс. тонн, что свидетельствует о снижении выбросов на 5,16% по сравнению с 2014 годом. ПАО

«Нижекамскнефтехим» в 2014 году разработала свою экологическую программу, рассчитанную на 6 лет в период с 2014 по 2020 год, что является подспорьем для прогрессивного развития компании в области экологической безопасности. Затраты на реализацию экологической программы составляют 7,2 млрд рублей, в том числе: на повышение экологической эффективности производства - порядка 2,0 млрд. рублей, на реализацию действующих и строительство новых природоохранных объектов - порядка 4,3 млрд. рублей, на совершенствование мониторинга, профилактические и организационные мероприятия - порядка 896 млн. рублей.

Загрязнение окружающей среды на ПАО «Нижекамскшина» составила в 2016 году 0,808 тыс. тонн, что является стабильным показателем в 2014-2016г. Ежегодно на ПАО «Нижекамскшина» проводятся мероприятия по улучшению и обновлению экологической программы, в целях достижения безопасности окружающей среды как во внутренней, так и во внешней средах предприятия. За 2015 год проведена своевременная плановая замена фильтрующих элементов на газоочистном оборудовании на сумму 1,502 млн. руб. Затраты на охрану атмосферного воздуха в 2015 году составили 4,790 млн. руб.

ОАО «ТАИФ-НК» снизило выбросы в окружающую среду в 2016 году на 13,68% по сравнению с 2014 годом. Крупнейшим инвестиционным проектом, связанный с экологической безопасностью ОАО «ТАИФ-НК», является реконструкция цеха локальной очистки промышленных сточных вод. Целью данного проекта, является создание замкнутого водооборотного цикла, что приведет к снижению выбросов в атмосферу от очистных объектов более чем на 90%. По итогам 2016 года ОАО «ТАИФ-НК» потратило более 1,5 млрд рублей на охрану окружающей среды.

АО «ТАНЕКО» в 2016 году снизила выбросы в атмосферу на 20,97% по сравнению с 2014 годом. На обеспечение экологической безопасности компания вложила более 1,5 млрд. рублей за 2016 год. Современные решения в области охраны атмосферного воздуха, позволили достичь уровня выброса в 2-3 раза меньше по сравнению с другими промышленными предприятиями.

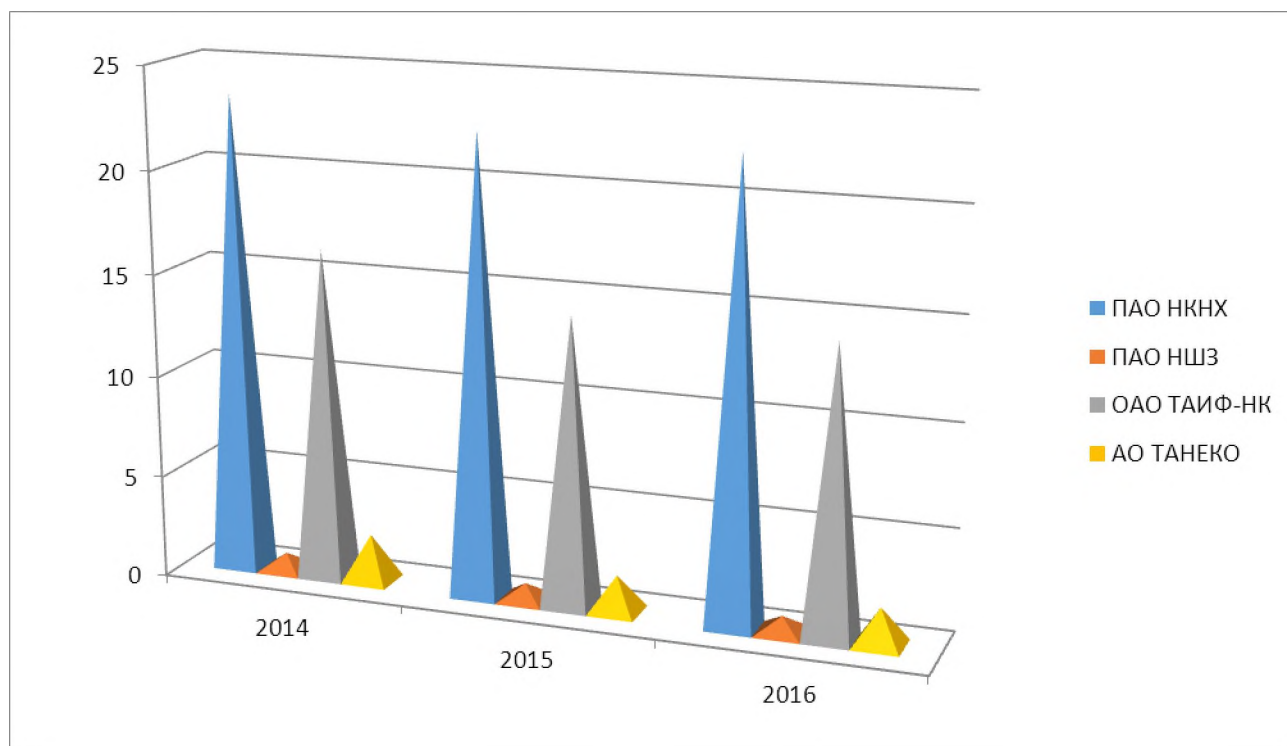


Рисунок 1 – Динамика загрязнения окружающей среды градообразующими предприятиями НМР.

По итогам 2016 года объем доходов от оплаты за нанесение ущерба окружающей среде в бюджет НМР составил более 52 млн. руб.

В НМР при поддержке Правительства РТ реализуется государственная программа «Охрана окружающей среды, воспроизводство и использование природных ресурсов РТ на 2014-2020 годы». Бюджет данной программы составил 12 млрд. рублей. Все 4 предприятия принимают участие в финансировании программы.

В данную программу входят следующие подпрограммы:

- охрана земельных ресурсов, недр, утилизация отходов;
- охрана атмосферного воздуха;
- охрана водных ресурсов;
- озеленение и благоустройство.

Основной целью программы является проведение анализа программы «Охрана окружающей среды г. Нижнекамска и Нижнекамского муниципального района на 2012-2015 годы», результативность данного мероприятия и его эффективность.

Все представленные предприятия опираются, прежде всего, на НИОКР при разработке мероприятий по улучшению окружающей среды. Модернизация и реконструкция зданий и сооружений является наиболее эффективным способом поддержания экологии на промышленных предприятиях. Также предприятия владеют большими кадровыми ресурсами, которые активно участвуют в разработке, создании и реализации новых идей по улучшению условий работы служащих предприятия, так как вредность на промышленных предприятиях является приоритетной целью по ее ликвидации для улучшения качества работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Программа по социально-экономическому развитию Республики Татарстан до 2030 года.
2. Годовой отчет ПАО «Нижнекамскнефтехим» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.nknh.ru/upload/iblock/008/go2016>
3. Годовой отчет ПАО «Нижнекамскшина» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://shinakama.tatneft.ru/upload/files/nksh-15>
4. Годовой отчет ОАО «ТАИФ-НК» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.taifnk.ru/go_2014
5. Годовой отчет АО «ТАНЕКО» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://taneco.ru/ru/investors/reports/taneco_annual_report_2016

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 4. НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ В НЕФТЕХИМИИ	
<i>Барминова Т.И.</i> ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФОКАТИОНИТА LEWATIT K2620 В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОБУТИЛМАЛЕАТА	5
<i>Барминова Т.И.</i> СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭФИРОВ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ	8
<i>Валиев А.Д., Земский Д.Н.</i> КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА НЕКОНДИЦИОННОГО ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА	11
<i>Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Жексен Г.</i> ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ ТОЛУОЛА И П-КСИЛОЛА	15
<i>Гадельшина И.Н., Зенитова Л.Ю.</i> ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИММОБИЛИЗАЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИЛИЛИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	17
<i>Голованова К.В., Нурисламов А.Д., Табачков А.А., Зенитова Л.А.</i> ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭФИРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА СВОЙСТВА ВОДНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ	21
<i>Городничева Е.А.</i> ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСПЫТАНИЯ НА РЕОМЕТРЕ НА ВУЛКАМЕТРИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР РЕЗИНЫ	24
<i>Зарипова А.З., Биктагиров В.В.</i> МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЕНИЕ d- ИОНОВ КАК МЕХАНИЗМ АССОЦИИРОВАНИЯ	28
<i>Ибрагимова Г.М.</i> РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ ОКИСЛЕНИЕМ МОНОЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЭТИЛЦЕЛЛОЗОЛЬВА	31
<i>Корышев С.А., Липин А.Г., Липин А.А.</i> РАЗДЕЛЕНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ АММИАК-ВОДА-ГИДРОКСИД НАТРИЯ В ТАРЕЛЬЧАТОЙ КОЛОННЕ	35
<i>Крылов Е.Н., Вирзум Л.В.</i> СЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ N-БРОМСУКЦИНИМИДОМ	39
<i>Куликова А. А., Дубкова Е.А., Липин А.Г.</i> ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ АММОНИЙ- И НИТРАТСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД	43
<i>Мусина Г.Ш., Хуснутдинова Г.Р.</i> КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИПРОПИЛИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ	45
<i>Нуреева А.Р., Гадиева А.Р.</i> ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА ПОЛИЭФИРНОГО КОРДА В ШИННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	47
<i>Онгарбаев Е.К., Акказин Е.А., Тилеуберди Е., Мансуров З.А.</i> ОКИСЛЕНИЕ МАЗУТА ПАВЛОДАРСКОГО НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ЗАВОДА С ДОБАВКОЙ СЕРЫ	50
<i>Онгарбаев Е.К., Иманбаев Е.И., Тилеуберди Е., Мансуров З.А., Головки А.К.</i> ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ НА КРЕКИНГ ПРИРОДНОГО БИТУМА МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕКЕ	51
<i>Отжан У.Н., Сасыкова Л.Р., Курманситова А.К.</i> ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ	54
<i>Поликанов А.В., Хуснутдинова Г.Р.</i> МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИНИЦИАТОРА НА ОСНОВЕ ОКСИПРОПИЛИРОВАННОГО АРОМАТИЧЕСКОГО АМИНА В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	57

<i>Протасов С.К., Боровик А.А., Матвейко Н.П., Мурашов М.В.</i> РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИКИ СУШКИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ	58
<i>Пучков С.В., Непомнящих Ю.В.</i> КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 2-БУТАНОЛА	61
<i>Рахмонов Р.О., З. Собир, Акбарова М., Саидов Д.К., Амонзода М.М., Атоликшоева С.Д.</i> СИНТЕЗ ИК-СПЕКТРАЛЬНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-БРОМО-6-П-ЙОДОФЕНИЛИМИДАЗО-[2,1-В]-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА	62
<i>Садыков А.И., Хуснутдинова Г.Р.</i> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИСТИРОЛА	65
<i>Тихонова С.С., Линькова Т.С.</i> КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОКСИПРОПИЛИРОВАНИЯ П-ТОЛУИДИНА	67
<i>Тихонова С.С., Линькова Т.С.</i> ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ОКСИПРОПИЛИРОВАННОГО П-ТОЛУИДИНА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА	71
<i>Тихонова С.С., Линькова Т.С.</i> РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИПРОПИЛИРОВАННОГО П-ТОЛУИДИНА	75
<i>Хоанг Х.И., Ахмадуллин Р.М., Ахмадулина Ф.Ю., Закиров Р.К., Ахмадулина А.Г.</i> МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ 3,3',5,5'-ТЕТРА-ТРЕТ-БУТИЛ-4,4'-СТИЛЬБЕНХИНОНА	78
<i>Хуснутдинова Г.Р., Земский Д.Н.</i> ИНИЦИИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ОКСИПРОПИЛИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	79
<i>Якимцова Л.Б., Киевицкая Д.В.</i> СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ И 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ	82
 СЕКЦИЯ 5. МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ И ПРОБЛЕМЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ	
<i>Алексеев Е.И., Зенитова Л.А., Янов В.В.</i> МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ПУТЕМ НАПОЛНЕНИЯ НАТУРАЛЬНЫМ КАУЧУКОМ	87
<i>Арзамасцев В.С., Козлова В.В., Левкина Н.Л.</i> МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАМИДА 6 НА СТАДИИ СИНТЕЗА ДИСПЕРСНЫМ БАЗАЛЬТОМ	88
<i>Бармаков Р.Д., Охотина Н.А.</i> ОБЗОР МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ И СПОСОБЫ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЗДЕЛИЙ	90
<i>Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Юркитович Т.Л.</i> ПОЛУЧЕНИЕ СШИТЫХ КАТИОННЫХ КРАХМАЛОВ РАЗЛИЧНОГО БОТАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	94
<i>Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Юркитович Т.Л.</i> ФЛОКУЛЯНТЫ НА ОСНОВЕ СШИТЫХ КАТИОННЫХ КРАХМАЛОВ	97
<i>Вагизова З.Р., Мохнаткина Е.Г.</i> ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА НА НЕОДИМОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ	100
<i>Городничева Е.А., Мохнаткина Е.Г.</i> ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСПЫТАНИЯ НА РЕОМЕТРЕ НА ВУЛКАМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕЗИН	101
<i>Данильченко А.В., Кияненко Е.А., Зенитова Л.А.</i> ЭЛАСТИЧНЫЕ ПЕНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА	101

<i>Захарова Е.В., Плакунова Е.В., Панова Л.Г.</i> МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МОДИФИКАТОР ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ	103
<i>Зиннатуллина Д.И., Мохнаткина Е.Г.</i> СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ВОСКА РАЗЛИЧНОЙ ВЫПУСКНОЙ ФОРМЫ	106
<i>Зиятдинова Э.И., Исхакова Д.Д.</i> СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ОДНОРАЗОВЫХ ШПРИЦЕВ	107
<i>Корчина Л.В.</i> ИЗУЧЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПАН-ЖГУТИКА	111
<i>Кузьмин А.В., Минигалиев Т.Б.</i> ЛАБОРАТОРНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ УСТАНОВКА ВОДНО-ПАРОВОЙ ДЕГАЗАЦИИ КАУЧУКОВ	113
<i>Леонов Д.В., Устинова Т.П., Левкина Н.Л.</i> ОСОБЕННОСТИ СОВМЕЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКИСЛЕННЫМ ГРАФИТОМ ПОЛИАМИДА-6	114
<i>Любезнова Г.М., Ткачева Е.Н., Трифонова О.М., Борисенко В.Н.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ АБС-ПЛАСТИКА РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ ДОБАВОК С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ ПО ИЗОДУ	116
<i>Минигалиев Т.Б.</i> ВЛИЯНИЕ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ПИРОЛИЗА РЕЗИН НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТАДИЕНА И ВУЛКАНИЗАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ	117
<i>Николаева О.А., Рыбакова Т.А., Юсупов Р.Р.</i> ВОЗМОЖНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НАПРАВЛЕНИЙ ПЕРЕРАБОТКИ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ УТИЛИЗАЦИИ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ	118
<i>Нургалиева Г.О., Жумадуллаева А.О., Джусупбеков У.Ж.</i> ПОЛУЧЕНИЯ ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	122
<i>Розов Р.М., Борисова Н.В., Устинова Т.П.</i> ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БАЗАЛЬТОВЫХ НИТЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДНОЙ МАТРИЦЫ	125
<i>Садыков Р.А., Рахматуллина А.П., Войлошников В.М.</i> ПОВЫШЕНИЕ ПРЕДЕЛА ОГНЕСТОЙКОСТИ СИЛИКОНОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	127
<i>Седых В.А., Королева Е.В., Челноков П.А.</i> СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ	129
<i>Фарвазева А.А., Сугоняко Д.В., Зенитова Л.А., Нгуен Зуй Хынг, Нго Хонг Нгуа</i> ПЛАЗМОМОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДИОКСИД КРЕМНИЯ – НАПОЛНИТЕЛЬ ПОЛИЭТИЛЕНА	131
<i>Фатхинурова Р.Ф., Мохнаткина Е.Г.</i> ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА НА «НЕОДИМОВОЙ» КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ	135
<i>Хабриев И.Ш., Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М., Хузаханов Р.М.</i> СМЕШЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ	136
<i>ХакиMBOLАТОВА К.Х., МУХИТДИНОВА Б.А., ЕРГОЖИН Е.Е., НИКИТИНА А.И.</i> НОВЫЕ РЕДОКС-ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АНИОНИТА АН-31 ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ СТРОНЦИЯ (II)	138
<i>Хафизова Л.Р., Кияненко Е.А., Зенитова Л.А.</i> ОДНОКОМПОНЕНТНЫЙ ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ КЛЕЙ	139
<i>Шафиков Р.Р., Минигалиев Т.Б.</i> ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ	140

СЕКЦИЯ 6. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, ПРОЕКТИРОВАНИЕ И УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ	
<i>Биктимиров Д.Р., Воробьев Е.С.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА КОНЕЧНЫХ РАЗНОСТЕЙ ДЛЯ РЕШЕНИЯ СИСТЕМ ДУЧП	143
<i>Волк А.М., Вилькоцкий А.И.</i> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ТВЕРДОЙ ЧАСТИЦЫ В СПЛОШНОМ ПОТОКЕ	145
<i>Камагаева А.В.</i> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ	150
<i>Кожеватов В.А., Хазипов М.Р., Галимова А.Т., Сагдеев А.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПИСАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ЭТИЛБЕНЗОЛА В ВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА	151
<i>Курузов А.Г., Курузова Г.С., Рузанова М.А., Курузов С.А.</i> ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ, ПРОИЗВОДИМЫХ ЭКСТРУЗИЕЙ	154
<i>Кулешов О.Ю., Романов А.Д.</i> ДВУХЗОННАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ	156
<i>Лапина С.В., Мошков И.В.</i> ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ	159
<i>Мальшева А.В., Затонский А.В.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ЗРЕНИЯ В ОТДЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ	160
<i>Муслимов Е.И., Кулешов О.Ю.</i> ОПТИМИЗАЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРЕНИЯ И ТЕПЛООБМЕНА В ТРУБЧАТЫХ ПЕЧАХ С НАСТИЛЬНЫМИ ФАКЕЛАМИ	163
<i>Невиницын В.Ю., Виноградов Д.В., Лабутин А.Н.</i> СИНТЕЗ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКИМ ХИМИЧЕСКИМ РЕАКТОРОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОГРАММИРУЕМОГО КОНТРОЛЛЕРА	167
<i>Невиницын В.Ю., Лабутин А.Н., Волкова Г.В.</i> РОБАСТНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ТЕПЛОМ РЕЖИМОМ ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА	170
<i>Перевалова Е.А., Годин С.П.</i> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА СИНТЕЗА МТБЭ	174
<i>Садыков А.В., Бутяков М.А.</i> ТРЕХМЕРНАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЛУЧИСТОГО ТЕПЛООБМЕНА НА ОСНОВЕ МЕТОДА ДИСКРЕТНЫХ ОРДИНАТ	176
<i>Шемелова О.В.</i> КИНЕМАТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФИЗИЧЕСКИХ СИСТЕМ	180
<i>Шишакин Р.Ю., Тишин О.А.</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛООБМЕНА ПРИ ФОРМОВАНИИ И ВЫТЯГИВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН	183
СЕКЦИЯ 7. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИРОДООХРАННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРЕДПРИЯТИЙ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ	
<i>Амиришина Л.Л., Гусарова И.А.</i> СВЯЗ ИННОВАЦИЙ И ЭКОЛОГИИ НА ПРЕДПРИЯТИИ ОАО «НК РОСНЕФТЬ»	187
<i>Андреева А.Н., Чекменева И.Ю., Полковникова Л.А., Маляшова А.Ю., Сайфутдинова М.В.</i> ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ФИЛЬТРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ – МАТЕРИАЛ ШИРОКОГО СПЕКТРА ПРИМЕНЕНИЯ	189
<i>Галева А.Р., Газизова О.В.</i> ПОПУТНЫЙ НЕФТЯНОЙ ГАЗ И ПРОБЛЕМА ЕГО УТИЛИЗАЦИИ	192
<i>Гареева Н.А.</i> ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ИННОВАЦИИ В СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКОМ РАЗВИТИИ РЕГИОНОВ	195

<i>Ермолаев А.В., Шафигулина Д.И.</i> РАЦИОНАЛЬНОЕ ВОДОИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	198
<i>Зарипова С.А.</i> РАЗМЕРЫ ШТРАФОВ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО РАЗЛИВАМ НЕФТИ НЕФТЯНЫХ КОМПАНИЙ	199
<i>Зиннатуллина А.Н., Мисбахова Ч.А.</i> ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИРОДООХРАННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ (НА ПРИМЕРЕ ПАО «ТАТНЕФТЬ»)	201
<i>Змазнев А.М., Чекменева И.Ю., Андреева А.Н., Маляшова А.Ю., Полковникова Л.А., Сайфутдинова М.В., Исхакова Д.Д.</i> АНАЛИЗ РЫНКА ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕПЛАСТИКОВОЙ ЛЕНТЫ	205
<i>Козлова М.Е., Дырдонова А.Н.</i> ПРИРОДООХРАННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ОАО «ТАИФ-НК»	209
<i>Курылева Г.Ф., Андреева А.Н., Чекменева И.Ю., Полковникова Л.А., Маляшова А.Ю., Исхакова Д.Д.</i> МАРКЕТИНГОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЫНКА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ	211
<i>Латыпов Д.Д., Латыпова К.Д.</i> ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЛАНЦЕВОЙ НЕФТИ И ГАЗА	213
<i>Маляшов Д.В., Голованова К.В., Андреева А.Н., Чекменева И.Ю., Маляшова А.Ю., Исхакова Д.Д., Зенитова Л.А.</i> ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНОДИСПЕРСИОННОГО ПОЛИУРЕТАНОВОГО КЛЕЯ	215
<i>Милюхина А.К., Галеева А.Р.</i> БИОТОПЛИВО КАК АЛЬТЕРНАТИВА ТРАДИЦИОННОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ	219
<i>Михайлов Д.Е., Голованова К.В., Андреева А.Н., Чекменева И.Ю., Полковникова Л.А., Маляшова А.Ю., Сайфутдинова М.В., Зенитова Л.А.</i> ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ В КАЧЕСТВЕ ПРОПИТОК ШИРОКОГО СПЕКТРА ПРИМЕНЕНИЯ	221
<i>Музафарова А.Р., Шайхутдинова Ф.Н.</i> СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ: ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ	224
<i>Пидкова Л.В.</i> ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОГРАММА ПАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ»	226
<i>Стародубова А.А., Долотказина Г.М.</i> ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СБОРА НА ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНОЙ ПРОДУКЦИИ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ	229
<i>Султанова Р.Р.</i> РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ГОРОДСКОГО ХОЗЯЙСТВА	231
<i>Чекменева И.Ю., Андреева А.Н., Маляшова А.Ю., Полковникова Л.А., Сайфутдинова М.В., Султанова Д.Ш.</i> ОРГАНИЗАЦИЯ РЕАЛИЗАЦИИ ИНВЕСТИЦИОННОГО ПРОЕКТА ВЫПУСКА ЭКОЛОГИЧНОГО КОМБИНИРОВАННОГО УПАКОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА	233
<i>Хисматуллина А.М., Гафурова А.А.</i> ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ПРЕДПРИЯТИЙ НЕФТЕХИМИИ В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	236
<i>Хисматуллина А.М., Кузьмина А.К.</i> ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ НА ПРИМЕРЕ ПРЕДПРИЯТИЯ ОАО «ТАНЕКО»	239
<i>Хисматуллина А.М., Андреева Н.В., Лаврентьева А.В.</i> ОРГАНИЗАЦИЯ И КОНТРОЛЬ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ВОД ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ПАО «ТАТНЕФТЬ»	241

<i>Хисматуллина А.М., Смирнова К.А., Камалеева А.З.</i> ОХРАНА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ПРЕДПРИЯТИИ ПАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ»	243
<i>Хисматуллина А.М., Гильванов А.Р., Шнейв И.Т.</i> ЭКОЛОГИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА	246

Научное издание

**ЭКОЛОГИЯ, РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ
И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
НА ПРЕДПРИЯТИЯХ
НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ**

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
В 2-Х ТОМАХ**

ТОМ 2

МАТЕРИАЛЫ ПУБЛИКУЮТСЯ В АВТОРСКОЙ РЕДАКЦИИ

Сдано в набор 29.04.2017.
Подписано в печать 10.05.2017.
Бумага писчая. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 42. Тираж 100.
Заказ №52.

НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»,
г. Нижнекамск, 423570, ул. 30 лет Победы, д. 5а.