

СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 1 – УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ

5. Wang X. Y., Lu X. G., Jiang W. D. Influence of cations, anions and surfactants on molecular coil dimensions of partially hydrolyzed polyacrylamide //Acta Polym. Sin. – 2009. – Т. 12. – С. 1259-1264.

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Нгуен Ван Тхань, М. В. Старовойт, Л. Р. Хаялиева

Научный руководитель – к.х.н., доцент, Л. И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Одним из основных процессов переработки углеводородного сырья является пиролиз, в результате которого помимо основных непредельных газообразных мономеров образуется до 20 % жидких побочных продуктов. Рациональным использованием жидких продуктов является синтез нефтеполимерных смол (НПС), что способствует углублению переработки нефти [1].

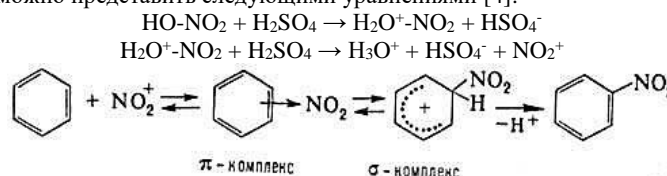
Для улучшения физико-химических свойств, а так же для расширения областей применения НПС проводят их модификацию различными агентами – озоном, пероксидом водорода, малеиновой кислотой и др. [2].

Одним из широко применяемых материалов для получения защитных покрытий является битум. Распространенным методом модификации битумов является добавление резиновой крошки и атактического полипропилена. Технология подобной модификации требует нагрева продукта до температуры выше 180 °С, что влечет за собой как дополнительное окисление (старение) битума и ухудшение ряда его свойств, так и разрушение структуры каучука. Поэтому готовый продукт имеет повышенную температуру размягчения и частично теряет эластичность. Другой распространенный метод модификации – это добавление нефтеполимерных смол: ароматических, алифатических, кумароноинденовых, смол на основе широкой фракции C₅–C₉, а также их гидрогенизированных модификаций. Нефтеполимерные смолы при растворении в битумных композициях позволяют повысить поверхностную активность композиций [3].

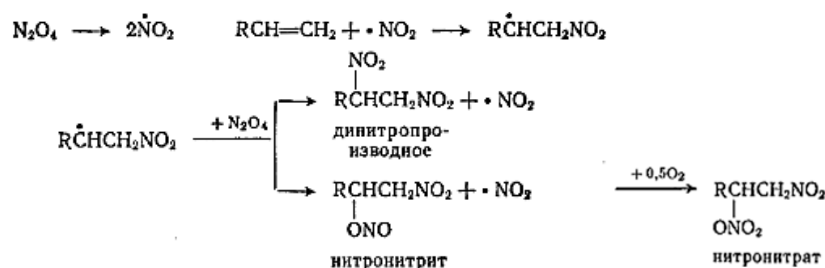
Целью данной работы является получение битумно-смоляных композиций на основе модифицированных нитрованием нефтеполимерных смол на основе фракции C₉.

В качестве объекта исследования выбран образец нефтеполимерной смолы, полученный иницирированной полимеризацией (ООО «Омск-полимер») – НПС_{C9_ин}.

Модификацию осуществляли по стандартной методике, учитывая, что исследуемая нефтеполимерная смола на 75 % состоит из стирольных звеньев, и нитрованию подвергается каждое третье звено полимерной цепи [4]. Нитрование 50 % раствора смолы в хлороформе при температуре 70 °С в течение 3 часов выполняли двумя способами. В первом случае в качестве нитрующего агента использовали азотную кислоту; при этом получали смолу, обозначаемую N-НПС. Во втором случае нитрующим агентом являлась смесь концентрированных азотной и серной кислот; полученный продукт обозначили NS-НПС. При использовании нитрующей смеси (2 случай) механизм процесса можно представить следующими уравнениями [4]:



Реакция нитрования олефиновых углеводородов протекает по радикально-цепному механизму. Алканы реагируют с 10 % раствором азотной кислоты при температуре 140 °С и небольшом давлении [4]. При одновременном введении воздуха кислород окисляет нитронитрит в соответствующий нитронитрат.



Исходные (НПС_{C9_ин}) и модифицированные (N-НПС_{C9_ин}, NS-НПС_{C9_ин}) смолы, свойства которых представлены в таблице 1, были использованы для получения покрытий методом полива на металлические подложки.

Таблица 1

Кислотное и бромное числа исходных и модифицированных смол

Наименование	Нитрующий агент	КЧ, мг КОН/г	БЧ, г Br ₂ /100 г
НПС _{С9_ин}	-	3,9	45,9
N-НПС _{С9_ин}	HNO ₃	14,1	3,6
NS-НПС _{С9_ин}	HNO ₃ , H ₂ SO ₄	26,1	2,3

Бромные числа модифицированных смол значительно ниже бромного числа исходной смолы, что говорит о снижении количества двойных связей и подтверждает механизм нитрования, представленный выше. Кислотное число при модификации возрастает в несколько раз, что может свидетельствовать о протекании процесса окисления параллельно нитрованию. Полученные результаты подтверждаются появлением в ИК-спектрах модифицированных смол пиков с частотами поглощения 1550 см⁻¹ и 1630 см⁻¹ (-NO₂), 1700 см⁻¹ (C=O) и 3400 см⁻¹ (-OH).

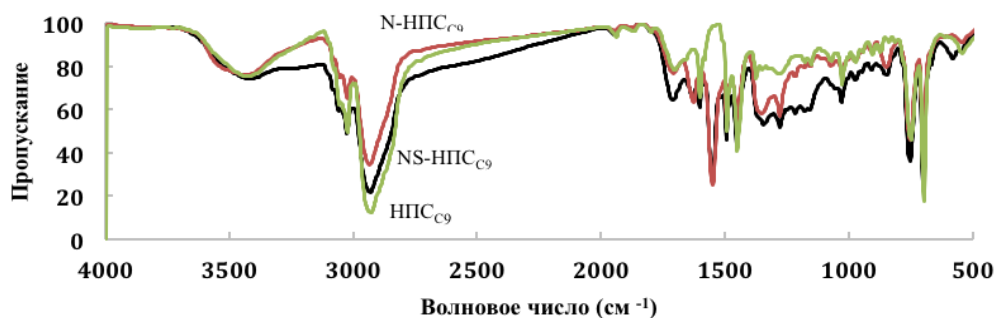


Рис. 1 ИК-спектр исходной и модифицированных НПС

Исследование покрытий на основе смол, полученных двумя способами, показало, что нефтеполимерная смола, модифицированная нитрующей смесью, имеет больше полярных групп (более высокое кислотное число), но это не приводит к улучшению технических характеристик покрытий на её основе по сравнению со смолой, модифицированной нитрованием азотной кислотой. Поэтому модификация с использованием нитрующей смеси нецелесообразна, поскольку не наблюдается заметных отличий в свойствах покрытий, включающих нефтеполимерные смолы NS-НПС_{С9_ин} и N-НПС_{С9_ин}. К тому же по окончании синтеза NS-НПС_{С9_ин} требуется ее более глубокая отмывка, что осложняет процесс.

Нефтеполимерную смолу, модифицированную при помощи азотной кислоты, использовали для приготовления битумно-смоляных композиций с вариацией содержания смолы в них от 1 до 15 %. Технические характеристики покрытий битумно-смоляных композиций представлены в таблице 2.

Таблица 2

Технические характеристики покрытий битумно-смоляных композиций

Исследуемое свойство	Содержание НПС _{С9_ин} в композиции, %							Содержание N-НПС _{С9_ин} в композиции, %						
	0	1	3	7	10	15	100	1	3	7	10	15	100	
Твердость, кг	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,2	
Прочность при изгибе, мм	1	1	1	1	1	1	20	1	1	1	1	1	1	
Прочность при ударе, см	35	35	36	39	44	47	1	37	39	40	42	46	3	
Адгезия, балл	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	2	
Адгезия, кг/см ²	23	23	25	26,5	27	28	10	25	25,5	27	28	31	11	

Таким образом, показано, что введение полярных групп в структуру смолы позволяет значительно улучшить такие показатели, как прочность при ударе и адгезия защитного покрытия.

Литература

1. Лесняк В. П. и др. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций. – 2008.
2. Бондалетов В. Г., Бондалетова Л. И. Озонирование ароматических нефтеполимерных смол //Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2009. – Т. 315. – №. 3.
3. Галдина В.Д. Модифицированные битумы: учебное пособие. – Омск.: СибАДИ, 2009. – 228 с.

4. Дерябина Г.И., Нечаева О.Н., Потапова И.А. Практикум по органической химии. Часть II. Реакции органических соединений. – Самара.: Универс. групп, 2007. – С. 54 – 55.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЗОГИДРАТОВ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ЭНЕРГИИ

В.Е. Ошлыков, В.О. Патракеев

Научный руководитель – доцент Н.В. Чухарева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В связи с постоянно возрастающими объемами производства различных видов продукции для промышленного комплекса актуален вопрос обеспечения энергетических нужд. Так как цены на традиционные источники энергии растут почти пропорционально уменьшению их мировых запасов, развитые страны мира уделяют все больше внимания разработке экономически рентабельных способов добычи энергии от ее альтернативных источников. Одним из таких источников в ближайшем будущем могут выступить газовые гидраты.

У большинства стран, имеющих в своих границах глубоководные части морей и океанов, а также районы вечной мерзлоты на суше, есть доступ к значительным залежам газовых гидратов. Кроме того, газогидраты образуются самопроизвольно в газоперекачивающем оборудовании и линейной части магистральных газопроводов, расположенных в районах вечной мерзлоты с благоприятными условиями для гидратообразования, однако в данном случае они попросту удаляются физико-химическими методами, как побочный продукт, препятствующий дальнейшей транспортировке природного газа. Поэтому долгое время газодобывающие компании рассматривали газогидраты не как ресурс, а как досадную помеху при добыче и транспортировке газа. Однако за последние годы все активнее производят поиск и разведку залежей природного газа, сосредоточенного в виде гидратов.

Стоит отметить, что мировое сообщество рассматривает газогидраты в качестве возможного энергоносителя ближайшего будущего по ряду обоснованных причин. К одной из них относятся огромные запасы, сосредоточенные у океанических и морских побережий, которые многократно превышают запасы других видов углеводородного сырья.

Много сил уделяется разработке экономически рентабельной технологии добычи газа в виде залежей гидратов. Большинство трудностей связано с физическими свойствами газовых гидратов, а также природными условиями их существования. Гидраты представляют собой устойчивые соединения воды с метаном, стабильно существующие при низких температурах и высоком давлении (рис. 1). Их плотность составляет около 900 кг/м^3 , что практически эквивалентно плотности льда. Помимо этого, для разложения гидрата метана необходимо немалое количество подводимой энергии (от 400 до 600 кДж/кг [1]), что обуславливает стоимость конечного продукта - метана.

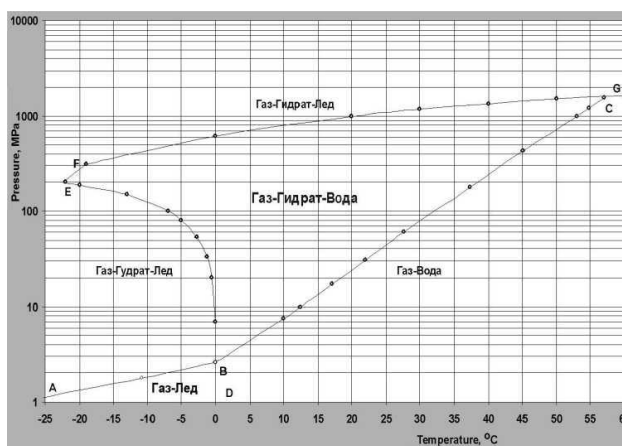


Рис. 1. Существование системы CH_4 - вода в условиях образования гидратов [2]

В настоящее время выделяют 3 наиболее перспективных метода добычи газа из залежей гидратов:

Повышение температуры в залежи до разложения гидрата при имеющемся в пласте давлении;

Понижение давления в залежи до разложения гидрата при имеющейся в пласте температуре;

Замещение метана в гидрате углекислым газом, закаченным в пласт.

Каждый способ обладает перечнем достоинств и недостатков, которые мы рассмотрим подробнее.

Повышение температуры в залежи гидратов осуществляется закачкой горячей воды, которая при контакте с породами, содержащими газовые гидраты, вызывает разрушение гидратов с последующим выделением газов и воды. Состав выделяющегося газа индивидуален для конкретной залежи, однако в основном главной составляющей полученной газовой смеси является метан. К достоинствам данного подхода относятся