



Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки органического сырья в условиях холодного климата

*Сборник трудов II Всероссийской конференции
г. Якутск, 9-11 сентября 2019 г.*



УДК 552
ББК 6.31
Ф48

Издается по решению Ученого совета ИПНГ СО РАН

Редакционная коллегия:

Соколова Марина Дмитриевна, доктор технических наук, доцент, ИПНГ СО РАН;
Будугаева Валентина Афанасьевна, кандидат технических наук, ИПНГ СО РАН;
Николаева Мария Валентиновна, ИПНГ СО РАН

Ф48 Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки органического сырья в условиях холодного климата [Электронный ресурс]: сборник трудов II Всероссийской конференции (г. Якутск, 9-11 сентября 2019 г.) / Электрон. текст. дан. (12,8 Мб). – Киров: Изд-во МЦИТО, 2019. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования: PC, Intel 1 ГГц, 512 Мб RAM, 12,8 Мб свобод. диск. пространства; CD-привод; ОС Windows XP и выше, ПО для чтения pdf-файлов. – Загл. с экрана.

ISBN 978-5-6043456-0-3

Научное электронное издание

Вашему вниманию представлены материалы II Всероссийской конференции «Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки органического сырья в условиях холодного климата».

В материалах конференции рассматриваются вопросы, связанные с решением фундаментальных проблем прогноза, поиска, разведки, добычи, глубокой переработки и транспортировки углеводородного сырья в сложных горно-геологических условиях Крайнего Севера. Кроме этого, рассмотрены вопросы создания новых полимерных нанокompозитных материалов уплотнительного назначения, с повышенными триботехническими и деформационно-прочностными характеристиками, для возможного их использования в качестве уплотнительных устройств для технологического оборудования добывающих предприятий Крайнего Севера, поскольку бесперебойная работа машин и оборудования при низких температурах воздуха – остается актуальной. Кроме этого, рассмотрены вопросы создания новых асфальтобетонов, с использованием полимерных отходов и местного сырья.

ISBN 978-5-6043456-0-3

УДК 552
ББК 6.31

Оформление и верстка *Е. Сунцова*

Дата подписания к использованию: 31.08.2019

Объем издания: 12,8 Мб. Комплектация: 1 электрон. опт. диск (CD-R)

Тираж 7 экз.



Издательство АНО ДПО «Межрегиональный центр
инновационных технологий в образовании»

610047, г. Киров, ул. Свердлова, 32а, пом. 1003

Тел.: 8(8332) 32-47-48

<https://mcito.ru/publishing>; e-mail: book@mcito.ru

Содержание

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

Соколова М. Д., Будугаева В. А. ИНСТИТУТУ ПРОБЛЕМ НЕФТИ И ГАЗА СО РАН – 20 ЛЕТ	8
Ситников В. С., Погодаев А. В. УНИКАЛЬНЫЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ВИЛЮЙСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ – МИФ ИЛИ РЕАЛЬНОСТЬ?	13
Старосельцев В. С., Сальников А. С. ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ПРЕДПОЛАГАЕМОЙ НОВОЙ ЗОНЫ НЕФТЕГАЗОНАКОПЛЕНИЯ НА ЮГО-ВОСТОЧНОМ ПРОДОЛЖЕНИИ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ	22
Гаврилов В. Л., Ткач С. М., Батугина Н. С. ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА В ТРУДНОДОСТУПНЫХ РАЙОНАХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА	31
Зотов Ю. Л., Заправдина Д. М. РАЗРАБОТКА ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	35

СЕКЦИЯ I. ПРОГНОЗ, ПОИСК, РАЗВЕДКА, ДОБЫЧА, ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА И ТРАНСПОРТИРОВКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В СЛОЖНЫХ ГОРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА

Ситников В. С., Павлова К. А., Севостьянова Р. Ф., Слепцова М. И. НЕОБЫЧНЫЕ СИТУАЦИИ ПРИ ВЫЯВЛЕНИИ, РАЗВЕДКЕ И ОСВОЕНИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА В РЕСПУБЛИКЕ САХА (ЯКУТИЯ)	37
Оболкин А. П. ПОСТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФУНДАМЕНТА СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО СКЛОНА АЛДАНСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ ПО МАТЕРИАЛАМ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ГЕОФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ	43
Бондарев Э. А., Рожин И. И., Аргунова К. К. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕБИТА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СКВАЖИН ОТРАДНИНСКОГО ГКМ НА ОПАСНОСТЬ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЕ ПЛАСТА, СКВАЖИНАХ И ИХ ШЛЕЙФАХ	49
Петухова Е. С., Христофоров И. И., Николаева Н. Н., Горохов И. В., Петрова Т. Ф., Петров В. В., Петрова Т. Н. О «ЛАБОРАТОРИИ ТЕХНОЛОГИЙ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ МАМОНТОВОЙ ФАУНЫ» ЯНЦ СО РАН	58
Семенов М. Е., Портнягин А. С., Корякина В. В. О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОГИДРАТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ ХОЛОДНОГО КЛИМАТА	65
Бондарев Э. А., Рожин И. И., Аргунова К. К. УЧЕТ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ОТ ПЛОЩАДИ ПРОХОДНОГО СЕЧЕНИЯ В МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ В СИСТЕМАХ ДОБЫЧИ И ТРАНСПОРТА ПРИРОДНОГО ГАЗА	71
Калинин А. И. НЕФТЕГАЗОНОСНОСТЬ СЕВЕРНОГО СКЛОНА ЯКУТСКОГО СВОДА	79
Севостьянова Р. Ф. АКТУАЛИЗИРОВАННЫЕ ГЕОЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПРИ ПОИСКАХ НОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ НА ЮГО-ЗАПАДЕ ЯКУТИИ	84
Зотов Ю. Л., Родин С. С. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ПАРАФИНОВ ИЗ НЕФТЕПРОДУКТОВ	87
Чалая О. Н., Лифшиц С. Х., Каширцев В. А., Зуева И. Н., Глязнецова Ю. С. Карелина О. С. Углеводороды каркасного строения в конденсатах Восточной Сибири	91

Калинин А. И. ВОЗМОЖНОСТИ ПРЯМЫХ ПРИЗНАКОВ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ ПРИ ОЦЕНКЕ ПЕРСПЕКТИВ СЕВЕРО-ВОСТОКА ЯКУТИИ.....	97
Калачева Л. П., Портнягин А. С., Соловьева С. А., Николаев А. И. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРИРОДНОГО ГАЗА НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ.....	98
Павлова К. А. ПЕРСПЕКТИВЫ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ ОТЛОЖЕНИЙ ВЕНДА ЮЖНОГО СКЛОНА АНАБАРСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ.....	104
Иванова И. К., Семенов М. Е. ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПАРАФИНОВЫХ СИСТЕМ ОТ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ.....	108
Корякина В. В., Иванова И. К., Семенов М. Е. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ЭМУЛЬСИЯХ НЕФТИ.....	112
Бондарев Э. А., Рожин И. И., Аргунова К. К. ОБОСНОВАНИЕ СОЗДАНИЯ ПОДЗЕМНОГО ХРАНИЛИЩА ПРИРОДНОГО ГАЗА В ГИДРАТНОМ СОСТОЯНИИ В ПОДМЕРЗЛОТНЫХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТАХ: ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ	115
Портнягин А. С., Калачева Л. П., Николаев А. И. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА, ОБРАЗОВАННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ МЕТОДОМ ДТА.....	124
Горохова Н. С., Корякина В. В. ДИСПЕРСНЫЙ АНАЛИЗ ЭМУЛЬСИЙ НЕФТИ ПРИ ВТОРИЧНОМ ГИДРАТООБРАЗОВАНИИ	129
Портнягин А. С., Корякина В. В. ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ МЕТАНА В МОДЕЛЬНОЙ ПОРИСТОЙ СРЕДЕ.....	133
Евсеев Х. Х., Семенов М. Е. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ГИДРАТОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ИЗ ЛЬДА ...	141
Калачева Л. П., Рожин И. И., Сивцев А. И. ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ И СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ В ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЕ СКВАЖИН ЧАЯНДИНСКОГО НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	145
Бондарев Э. А., Рожин И. И., Аргунова К. К. ВЛАГОСОДЕРЖАНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЕ ПЛАСТА	153
Калачева Л.П., Аргунова К.К., Соловьева С.А. ПРИМЕНЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ.....	160
СЕКЦИЯ II. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА	
Попова Н. И., Глянцева Ю. С., Ерофеевская Л. А., Легантьева В. А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНОЛА В РАСТВОРАХ ИНГИБИТОРА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ.....	165
СЕКЦИЯ III. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НАДЕЖНОСТИ И РЕСУРСА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ КРАЙНЕГО СЕВЕРА	
Исакова Т. А., Петрова П. Н. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА	169
Портнягина В. В., Петрова Н. Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДНОГО ШУНГИТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ ПРОПИЛЕНОКСИДНОГО КАУЧУКА И УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА.....	173
Портнягина В. В., Петрова Н. Н. РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА, СОДЕРЖАЩИЕ ПРИРОДНЫЙ ШУНГИТ КАРЕЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	178

<i>Шадрин</i> Н. В.	
ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ СТРУКТУРУ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ	182
<i>Дьяконов А. А., Шадрин Н. В., Соколова М. Д., Федоров А. Л., Слепцова С. А., Охлопкова А. А., Джин Хо Чо</i>	
ВЛИЯНИЕ ДИФЕНИЛГУАНИДИНА НА АДГЕЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ЭЛАСТОМЕРАМИ	186
<i>Колесова Е. С., Гоголева О. В., Петрова П. Н.</i>	
РАЗРАБОТКА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ	191
<i>Павлова В. В, Федорова А. Ф., Соколова М. Д.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И МОРОЗОСТОЙКИХ СВОЙСТВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ДОТФ	195
<i>Федоров А. Л., Петрова П. Н.</i>	
ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ НУЖД ДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	197
<i>Борисова А. А., Соколова М. Д.</i>	
АСФАЛЬТОБЕТОН ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА НА КИМБЕРЛИТОВЫХ КАРЬЕРАХ ЯКУТИ	200
<i>Макаров В. С., Копылов В. Е., Буренина О. Н.</i>	
МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА ЯКУТИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АСФАЛЬТОВЫХ БЕТОНОВ	203
<i>Антоев К. П., Борисова А. А.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ГИДРОАБРАЗИВНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФУТЕРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭЛАСТОМЕРОВ	208
<i>Давыдова М. Л., Халдеева А. Р., Соколова М. Д.</i>	
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРИДРИНОВОГО КАУЧУКА МАРКИ «HYDRIN T6000»	212
<i>Маркова М.А., Петрова П.Н.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ	216
<i>Халдеева А. Р., Давыдова М. Л., Соколова М. Д.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА НА СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ ПОЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ	221
<i>Федорова А. Ф., Давыдова М. Л., Соколова М. Д., Крысин А. П., Шульц Э. Э.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ПОЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ, СОДЕРЖАЩИХ МАЛОЛЕТУЧИЕ И НЕТОКСИЧНЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ФЕНОЛЬНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ	225
<i>Данилова С. Н., Охлопкова А. А., Слепцова С. А.</i>	
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПКМ НА ОСНОВЕ СВМПЭ С ХИМИЧЕСКИ-МОДИФИЦИРОВАННЫМ БВ	229
СЕКЦИЯ IV. ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИЙ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ	
<i>Старцев О. В., Лебедев М. П., Кычкин А. К.</i>	
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БАЗАЛТОПЛАСТИКОВ	238
<i>Федоров Ю. Ю., Саввина А. В., Васильев С. В.</i>	
УСКОРЕННЫЕ КЛИМАТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ДЕФОРМИРОВАННОГО СТЕКЛОПЛАСТИК	241
<i>Федоров Ю. Ю., Саввина А. В., Васильев С. В., Родионов А. К.</i>	
ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ КАК КРИТЕРИЙ КАЧЕСТВА СВАРНЫХ СТЫКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ТРУБ	245

Данилов И. Е., Бурков П. В., Андреева А. В., Саввинова М. Е., Попов С. Н. УКРЕПЛЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ ГРУНТОВ КРИОГЕЛЯМИ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ МАГИСТРАЛЬНОГО ГАЗОПРОВОДА В РАЙОНАХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА	249
Гусев Е. Л., Черных В. Д. ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ ОПТИМИЗАЦИИ ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ОСТАТОЧНОГО РЕСУРСА КОМПОЗИТОВ	253
Старостин Н. П., Аммосова О. А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СВАРКИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ТРУБ В РАСТРУБ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВОЗДУХА НИЖЕ НОРМАТИВНЫХ	260
Старостин Н. П., Васильева М. А. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО ПРОЦЕССА В ФТОРОПЛАСТОВЫХ УПЛОТНЕНИЯХ ВРАЩАЮЩЕГО ВАЛА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ НАГРУЗОЧНО-СКОРОСТНЫХ РЕЖИМОВ.....	265
Старостин Н. П., Тихонов Р. С. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОУПРУГОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОМУФТОВОЙ СВАРКЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ТРУБ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ОКРУЖАЮЩЕГО ВОЗДУХА	270
Попов С. Н., Федоров Ю. Ю., Васильев С. В. СОСТАВНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ТРАВЕРСЫ ДЛЯ ОПОР ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ЛИНИЙ ЭЛЕКТРОПЕРЕДАЧ	275
Кондаков А. С., Герасимов А. И. РАЗРАБОТКА УСТАНОВОК УСКОРЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ НА СВЕТОВОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	280
Петухова Е. С. ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ПРОЧНОСТЬ И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ.....	283
Старцев В. О. ВЗАИМОСВЯЗЬ ФРАКТОГРАФИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА ПРИ КЛИМАТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ	288
Чернявский Г. Г., Левковская Е. И., Новикова Е. С., Сендерская Е. Е., Цыпкина И. М. СОПОЛИМЕРЫ БУТАДИЕНА С ИЗОПРЕНОМ КАК ОСНОВА ДЛЯ МОРОЗОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ.....	292
Гайдукова Л. В., Агибалова Л. В., Баранец И. В., Курлянд С. К., Надервель Т. А., Рамш А. С. ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ НА ПРИМЕРЕ БНКС-18.....	298
Мансурова И. А., Шилов И. Б., Белозеров В. С. ВЛИЯНИЕ ГИБРИДНОГО УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА НИЖНИЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРЕДЕЛ ЭКСПЛУАТАЦИИ РЕЗИН.....	307
Федоров Ю. Ю., Васильев С. В., Черных В. Д., Родионов А. К. МЕТОДИКА ОЦЕНКИ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ОСТАТОЧНОГО РЕСУРСА ПОЛИЭТИЛЕНА ...	308
АВТОРЫ	311

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

УДК 65.01

ИНСТИТУТУ ПРОБЛЕМ НЕФТИ И ГАЗА СО РАН – 20 ЛЕТ

Соколова М.Д., Будугаева В.А.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Инициатором создания института является первый президент РС (Я) М. Е. Николаев. Главную цель института он видел в решении научно-практических задач, которые позволили бы сформировать в республике собственный нефтегазовый комплекс. Его инициатива была поддержана руководством Сибирского отделения РАН. Активное участие в создании института приняли академики Н. Л. Добрецов, А. Э. Конторович и В. П. Ларионов. В 1999 году вышло постановление Президиума СО РАН об организации Института проблем нефти и газа в составе Объединенного института физико-технических проблем Севера СО РАН. Директором-организатором института был назначен д. г. - м. н. А. Ф. Сафронов, который возглавлял Институт до 2016 г.

Организационной основой Института послужили отдел каустобиолитов Института геологических наук СО РАН и лаборатория техногенных газовых гидратов Института физико-технических проблем Севера СО РАН.

Научными направлениями Института были утверждены следующие:

- Фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа древних платформ;
- Физико-технические проблемы разработки месторождений и переработки углеводородов в условиях Крайнего Севера;
- Проблемы экономики формирования регионального нефтегазового комплекса в новых экономических условиях;
- Научные основы сохранения северных экосистем в условиях функционирования нефтегазового комплекса.

На момент образования Института было открыто 8 лабораторий: геологии месторождений нефти и газа (заведующий, д.г-м.н., К.И. Микуленко), разработки месторождений нефти и газа (заведующий, д.г-м.н., А.Ф. Сафронов), переработки углеводородов (заведующий, к.г-м.н., И.Н. Зуева), геохимии каустобиолитов (заведующий, к.г-м.н. О.Н. Чалая), экологии нефтегазового комплекса (заведующий, д.г-м.н. К.Е. Колодезников), макроэкономического анализа (заведующий, к. г-м.н., А.И. Матвеев), гидратов природных газов (заведующий, А.З. Саввин), механики транспорта нефти и газа (заведующий, д.т.н. Э.А. Бондарев). Сотрудниками данных лабораторий в разное время были: к.г-м.н. А.В. Бубнов – широко известный в

России специалист по промысловой геофизике, д.т.н. А.В. Виноградов – известный ученый в области органической геохимии и переработки углеводородов, д.г.-м.н. А.Г. Берзин, к.г.-м.н. И.Е. Москвитин, к.г.-м.н. П.Г. Новгородов – известные ученые-геологи и др.

За короткое время учеными Института были получены значимые научные результаты. Установлены особенности строения продуктивных пластов уникального Чаяндинского и Талаканского месторождений, которые были учтены при составлении проектов разработки этих месторождений. Переинтерпретация комплекса геолого-геофизических данных по Вилюйской синеклизе позволила сделать вывод о существенной роли галокинеза в формировании локальных структур в позднепалеозойском – мезозойском комплексе восточной части Сибирской платформы. Установлена причина резкого повышения содержания солей хлоридов в нефтях, добываемых на месторождениях Якутии. Получены новые данные о стадийности биодеградации полициклических углеводородов – биомаркеров; в газовом конденсате Средневилюйского месторождения методом хромато-масс спектрометрии впервые установлены углеводороды ряда адамантана. Разработана математическая модель образования газогидратов при добыче природного газа на Среднеботуобинском месторождении.

Институт являлся основным разработчиком Государственной Программы «Развитие нефтяной и газовой промышленности Республики Саха (Якутия) на период с 2006 по 2010 годы и основные направления развития до 2020 года» и является одним из разработчиков «Энергетической стратегии РС (Я) до 2030 г.».

С 2006 г. начинается новый этап в развитии Института проблем нефти и газа СО РАН. Постановлением Президиума РАН в состав ИПНГ СО РАН был включен Институт неметаллических материалов СО РАН и в основную тематику исследований добавилось важное научное направление: проблемы материаловедения и технологии получения модифицированных полимерных и композиционных материалов.

В настоящее время Институт основывается на проведении фундаментальных, поисковых и прикладных исследований и разработок, направленных на получение новых знаний в области геологии и геохимии нефти и газа древних платформ; физико-технических проблем разработки месторождений, транспорта и переработки нефти и газа; сохранения северных экосистем в условиях функционирования нефтегазового комплекса; создания новых полимерных и композиционных материалов с улучшенным комплексом свойств и технологии их производства и переработки, а также прогнозированием долговечности изделий при различных условиях эксплуатации в условиях холодного климата.

Институт, занимающийся решением подобных проблем – единственный на северо-востоке нашей страны.

На сегодняшний день в штате Института 115 сотрудников, среди которых 56 научных работников из них 8 докторов и 32 кандидата наук.

В структуру Института входят шесть научных лабораторий: лаборатория геологии месторождений нефти и газа (заведующий, д.г.-м.н. В.С. Ситников), лаборатория геохимии каустобиолитов (заведующая, к.х.н. Ю.В. Глянцева), лаборатория техногенных газовых гидратов (заведующая, к.х.н. Л.П. Калачева), лаборатория материаловедения (заведующая, к.т.н. П.Н. Петрова), лаборатория климатических испытаний (заведующий, д.т.н., проф. Н.П. Старостин) и испытательная лаборатория проблем коррозии и старения (заведующая, к.т.н. О.Н. Буренина).

В настоящее время Институт в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ выполняет фундаментальные исследования по научным направлениям Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013 – 2020 годы по направлениям: «Науки о Земле», «Химические науки и науки о материалах».

В лаборатории геологии месторождений нефти и газа на основе систематизации геологических и геохимических данных по результатам пространственно-временного моделирования построена карта перспектив нефтеносности. Получил подтверждение сделанный ранее вывод о перспективности на нефть и газ венд-рифейских отложений на склонах Игналинского выступа кристаллического фундамента в Алдано-Майской впадине: в колонковой скважине зафиксировано нефтепроявление на глубине 40 м, которое можно рассматривать, как прямой признак наличия залежи нефти в более глубокозалегающих горизонтах венда и рифея. Установлено, что для развития основных направлений добывающей промышленности в отдаленных северных районах проблема дефицита источников энергии, в связи с отсутствием газотранспортной инфраструктуры, может быть решена за счёт добычи нетрадиционного газа из Куонамской горючесланцевой формации.

В лаборатории геохимии каустобиолитов многолетних исследований разработана серия биопрепаратов для очистки почв от нефтезагрязнений. Преимущество биопрепаратов состоит в том, что он изготовлен на основе вторичного сырья (отходы добычи цеолитсодержащих пород) и иммобилизованной на его поверхности биомассы не патогенных углеводородокисляющих микроорганизмов, выделенных из мерзлотных отложений и почвогрунтов Якутии, обладающих способностью развиваться и утилизировать нефть и нефтепродукты при температуре +2°C. Коллекция штаммов-нефтедеструкторов и полученные на их основе биопрепараты апро-

бированы в реальных условиях на объектах нефтегазового комплекса РС(Я), в том числе расположенных в приарктической зоне Якутии, и на предприятиях ПАО «Транснефть» практически на всей территории РФ.

В лаборатории техногенных газовых гидратов создана база данных состава гидратов природных газов Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции. Это позволит выбрать методы борьбы с образующимися из природного газа гидратами, а также выбрать направления использования добываемых газов. Разработаны программы ЭВМ для расчета массового расхода газа в скважинах и подземных газопроводах при нестационарном теплообмене с окружающей средой и горными породами, моделирования процессов гидратообразования в добывающих скважинах газовых и газоконденсатных месторождений, а также моделирования закачки природного газа в подмерзлотные водоносные пласты для создания подземных хранилищ природного газа в гидратном состоянии. На разработанные программы получено шесть свидетельств государственной регистрации. Разработана технология перевода газа в гидратное состояние для последующей транспортировки и хранения. Преимущества такого способа хранения заключаются в большей компактности и стабильности хранения, т.к. газ в гидратном состоянии занимает гораздо меньший объем, чем в свободном состоянии при тех же температуре и давлении, и кроме того, при переходе в гидратное состояние связывается вся свободная пластовая вода.

В лаборатории материаловедения разработан ряд конструкций подвижных уплотнений для экстремальных условий эксплуатации в регионах с холодным климатом. Разработан и запатентован ряд композиционных материалов на полимерной и эластомерной основах для производства уплотнений, подшипников и опор скольжения. В том числе, разработана технология нанесения покрытий из сверхвысокомолекулярного полиэтилена на резины, обеспечивающая высокую прочность адгезионного соединения и возможность создания футеровки и деталей узлов трения техники со значительно улучшенными техническими характеристиками. Собственное опытное производство морозостойких уплотнений в настоящее время реорганизовано в ООО «Нордэласт» и выпускает уплотнения для нужд предприятий северо-востока РФ.

В лаборатории климатических испытаний на основе результатов исследований атмосферостойкости и длительной прочности стеклопластика обоснована возможность его применения в конструкциях опор высоковольтных линий электропередач в климатических условиях Якутии. Разработанные Институтом конструкции опор ЛЭП прошли эксплуатационные испытания в различных районах Якутии, показавшие возможность обеспечения долговечности более ста лет, в 2-5 раз дольше, чем стальных, бетонных и деревянных. Разработаны и запатентованы способы стыковой, муфтовой и раструбной сварки полимерных труб при температурах окружающего

воздуха ниже нормативно допустимых, обеспечивающие возможность монтажа полиэтиленовых и полипропиленовых трубопроводов круглогодично при температурах до минус 60 °С.

В испытательной лаборатории проблем коррозии и старения разработаны «Методические рекомендации по технологии обеспыливания автомобильных дорог с переходным типом покрытия с использованием битумной эмульсии», рекомендованные Федеральным агентством «Росавтодор» для широкого применения (ОДМ 218.8.009-2017) и серия морозостойких материалов строительного назначения.

Институт является ведущим научно-исследовательским учреждением по подготовке научных кадров по специальностям: науки о Земле и смежные экологические науки, технологии материалов, информатике и вычислительной технике. Ежегодно по этим специальностям Институт принимает аспирантов очной и заочной формы обучения. С 2009 г. по настоящее время сотрудниками Института защищено 3 докторские и 22 кандидатские диссертации. Научные сотрудники Института принимают активное участие в воспитании высококвалифицированных кадров, являясь преподавателями в 8 структурных подразделениях Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (геологоразведочный и автодорожный факультеты, институт естественных наук, институт математики и информатики, горный, инженерно-технический институт, физико-технический и финансово-экономический институты). Имеется совместная с Институтом естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (СВФУ) кафедра высокомолекулярных соединений и органической химии. Кафедра нефтегазового дела геолого-разведочного факультета СВФУ им. М.К. Аммосова является базовой для ИПНГ СО РАН. При участии Института создан НОЦ «Геотехнологии Севера» на базе Горного института СВФУ.

В 2019 г. в результате реорганизации Институт как обособленное подразделение вошел в Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», что, безусловно, даст толчок в укрепление научных позиций Института и откроет новые возможности в проведении междисциплинарных исследований.

УДК 553.98: 551.24.054 (571.56)

УНИКАЛЬНЫЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ВИЛЮЙСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ – МИФ ИЛИ РЕАЛЬНОСТЬ?

Ситников В.С., Погодаев А.В.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Нефтегазапоисковые работы на территориях Вилюйской синеклизы с 30-х годов прошлого столетия постоянно рассматривались как одно из главных направлений геологоразведочных работ на нефть и газ в Якутии, в том числе в перечне приоритетных объектов по территориям бывшего СССР в целом. Необходимо отметить, что и раньше, и в настоящее время на правах самостоятельного варианта многие исследователи поддерживают модель, согласно которой значительная восточная часть Вилюйской синеклизы, примерно до географической долготы г. Вилюйска, является расширенным продолжением внешней зоны Предверхоанского краевого прогиба. Об этом свидетельствуют единый литолого-стратиграфический разрез и общий структурный план мезозойских отложений. Вместе с тем, в региональных геологических построениях с учетом особенностей строения осадочного чехла в целом многие другие последователи являются сторонниками иной версии, по которой граница между Предверхоанским краевым прогибом и Вилюйской синеклизой проводится вблизи от современного субмеридианального фрагмента русла реки Лена, разделяя более сложные (прогиб) и менее сложные (синеклиза) территории. На первых из них достаточно четко прослеживается северо-восточное простирание, характерное для структурно-тектонических дислокаций краевого прогиба и прилегающей части Вероянско-Колымской горно-складчатой системы. При этом здесь почти под прямым углом пересекаются все изогипсы и изопахиты в рамках единого мезозойского мегакомплекса Сибирской платформы. Раскрытость синеклизы в сторону краевого прогиба не редко используется в качестве обоснования правомерности применения термина «гемисинеклиза».

Выявление в недрах Вилюйской синеклизы в интервале залегания мезозойских и верхнепалеозойских отложений крупного Хапчагайского поднятия, выделение в его обширной присводовой части целого ряда структур разных размеров и открытие в них газоконденсатных месторождений – все эти факты свидетельствовали о том, что на слабо изученных пространствах Восточной Сибири впервые установлена обширная территория с достаточно крупным углеводородным потенциалом. Другими словами, стало ясно, что в Восточной Сибири впервые открыта новая крупная нефтегазоносная провинция, названная Лено-Вилюйской НГП и включающая в свой состав Вилюйскую синеклизу и Предверхоанский краевой прогиб.

При освоении прогнозных ресурсов УВ и переводе их в запасы разных категорий не редко бывают ситуации, когда результаты более детальных геологоразведочных работ не согласуются с предыдущей оценкой прогнозных ресурсов УВ и в итоге требуется их переоценка в сторону уменьшения. Так, например, в горно-геологических условиях Вилуйской синеклизы, незначительный объем средств ежегодно выделяемых Якутии на геологоразведочные работы на нефть и газ, позволял пробурить в год не более трех скважин. С учетом ежегодного плана прироста запасов газа в объеме не менее 20 млрд.м³. Эти скважины необходимо было размещать на месторождениях с доказанной промышленной газоносностью вблизи от ранее пробуренных продуктивных скважин. В итоге выход на другие перспективные площади за пределами Хапчагайского газоносного района постоянно сдерживался. Эта ситуация продолжалась почти до середины 70-х годов, вплоть до открытия крупного Среднетюнгского газоконденсатного месторождения, расположенного к северу от реки Вилуй в границах Логлорского валообразного поднятия, контролирующего одноименный газоносный район. В дальнейшем к востоку, от Среднетюнгского ГКМ было открыто Андылахское газовое месторождение и прогнозировалось еще одно (Верхнелинденское). Открытие последнего в те годы не состоялось из-за сложной поисковой ситуации, хотя в первой из двух пробуренных скважин были отмечены интенсивные газопроявления.

В среднем течении реки Вилуй, в районе устья р. Тигян, к западу от г. Вилуйска, была открыта небольшая газовая залежь в отложениях нижней юры на Южно-Тигянской площади. Позже были получены полупромышленные притоки газа с водой из отложений пермского возраста на Южно-Быраканской, Хайлайской и Южно-Неджелинской площадях параметрического и поискового бурения, расположенных на одноименных поперечных выступов к югу от реки Вилуй и субширотного Хапчагайского поднятия. Несколько позже эти работы были прекращены с ввязи с отсутствием необходимых финансовых средств и ликвидацией Вилуйской НГРЭ в условиях начавшейся в стране перестройки.

С данными об углеводородном потенциале Вилуйской синеклизы в полной мере связаны сведения о постановке и степени реализации задачи по достижению в краткие сроки объема разведанных запасов УВГ не менее 1 трлн.м³. Другими словами, речь идет об «якутском триллионе газа». В начале 1972 г. с учетом положительных результатов, полученных в восточной части Вилуйской синеклизы на рубеже 60-70х годов, было принято Постановление Правительства СССР о развороте геологоразведочных работ на газ в Якутии. При этом была поставлена конкретная задача – до конца 1975 г. обеспечить прирост разведанных запасов газа, необходимых для доведения сырьевой базы УВГ до 1 трлн.м³. Несмотря на значительную помощь в виде ежегодного прироста запасов газа в новом Ботуобинском геологическом районе,

это государственная задача, в целом в установленный срок не была выполнена. Причина связана с более сложным геологическим строением Западной Якутии и недостаточно обоснованными геологическими представлениями при размещении геологоразведочных работ в 1973-1975 г.г. в целях выполнения вышеуказанной государственной задачи.

В конце 70-х годов СНИИГГМСС, ведущий сибирский институт, приступивший в то время к исполнению функций головного отраслевого института по Сибирской платформе в подчинении Министерства геологии РСФСР, провел очень важное межрегиональное совещание по вопросам оценки прогнозных ресурсов нефти, газа, конденсата и гелия по всем регионам, входящим в состав указанной платформы. Наряду с координацией межрегиональных исследований и уточнением вопросов нефтегазогеологического районирования, были внесены существенные коррективы в ранее принятые прогнозные оценки ресурсов УВ практически по всем рассматриваемым территориям с учетом последних данных на дату совещания. Из-за отсутствия новых крупных открытий и незначительного прироста запасов нефти и газа в последние годы углеводородный потенциал Вилюйской синеклизы был снижен в 4 раза по сравнению с первой прогнозной оценкой на рубеже 60-70 х годов. В дальнейшем отмечались некоторые пульсации в изменении этих данных как в сторону их уменьшения (Н.В.Мельников и др., 2001 г.), так и сторону возможного увеличения (В.С. Ситников и др., 2015. г). При этом предпринимались попытки научного нефтегазогеологического сопоставления Вилюйского осадочного бассейна с Западно-Сибирской плитой, расположенной к западу от Сибирской платформы, и впадиной Вичита в Северной Америке.

По состоянию на 01.01. 2019 г. структура и уровень запасов газа, разведанных в Вилюйской синеклизе, за последние 40 лет не изменились. Новые открытия за пределами крупных Хапчагайского и Логлорского поднятий не состоялись. Некоторый прирост запасов газа был получен при до разведке залежей газа на крупных месторождениях Хапчагайского газоносного района.

Главные причины указанной ситуации, сложившейся в Вилюйской НГО, на наш взгляд, заключаются в следующем:

1. На территории Вилюйской синеклизы в составе осадочного чехла мощностью более 10 км весьма широким распространением пользуются породы, сформированные в континентальных условиях, имеющие преимущественно песчаный состав, не выдержанные по площади и разрезу и в итоге не благоприятные для крупного нефтегазонакопления. Они приурочены к многим стратиграфическим интервалам многоярусного осадочного чехла (мел, верхняя юра, верхний-средний триас, пермь и, возможно, отдельные более древние толщи).

2. Недостаточный уровень знаний в строении верхней части разреза (1,0-1,5 км) препятствовал достоверной интерпретации сейсморазведочных данных МОВ и МОГТ, практически

сводил на «нет» эффективность геологоразведочных работ на нефть и газ, прежде всего при изучении обширных локальных структур с невысокой амплитудой (до 100 м). Развитие почти на всей территории Вилюйской синеклизы выше указанных континентальных отложений и, вместе с тем широкое распространение малоамплитудных объектов создает в итоге предпосылки для пропуска реальных структур, выделения ложных структур, искажения сейсморазведочных данных за счет использования не достоверных сведений о поинтервальных скоростях отраженных волн.

3. Несмотря на вполне очевидную связь установленных газовых месторождений с крупными валлообразными поднятиями, которые в свою очередь контролируются глубинными разломами в кристаллическом фундаменте и низах осадочного чехла, в прошлые годы не уделялось должное внимание изучению особенностей разломной тектоники по территории Вилюйской синеклизы в целом.

4. Изучение северо-западного борта Вилюйской синеклизы с целью выявления прогнозируемых здесь по комплексу сейсморазведочных данных и материалов прямых газогеохимических поисков крупных зон газонакопления, связанных с выклиниванием нижнетриасовых отложений и приуроченных к стратиграфическому интервалу между толщами глин в составе мономской и неджелинской свит, было проведено в конце 70-х годов по упрощенной схеме. Необходимое опережающее комплексное исследование этих территорий методами палеотектонического, палеогеографического и палеогидрогеологического анализа не проводилось. Отдельные палеотектонические построения выполнены схематично и фрагментарно. В итоге оптимальность размещения параметрических и поисковых скважин на северо-западном борту Вилюйской синеклизы вызывает большие сомнения. Проблема остается не выясненной.

5. Потенциально нефтегазоносные преимущественно карбонатные отложения нижнего структурного яруса, слагающие стратиграфические подразделения рифея, венда, раннего и, частично, среднего палеозоя, вскрытые на различных территориях Вилюйской синеклизы в отдельных параметрических скважинах и не редко содержащие крупные фрагменты разреза горючесланцевых формаций или нефтематеринских свит, целенаправленно в рамках каких-либо комплексных программ не изучались. Аналогичный вывод распространяется и на проблему нефтегазоносности кембрийских рифогенных отложений, хотя здесь по инициативе научных сотрудников СНИИГИМСа совместно с геологами Якутской комплексной тематической экспедиции ПГО «Ленанефтегазгеология» и геофизиками треста «Якутскгеофизика» была подготовлена и согласована комплексная программа изучения строения и нефтегазоносности Западно-Якутской кембрийской рифовой системы. Однако полноценная реализация

программы не состоялась. Все мероприятия ограничились бурением отдельных параметрических скважин, заложенных по весьма редкой сети с целью регионального изучения обширных перспективных территорий.

6. В западной части Вилуйской синеклизы многие годы остается не решенной проблема нефтегазоносности отложений среднепалеозойского структурно-вещественного мегакомплекса. В скважинах, пробуренных в Ыгыаттинской и Кемпендяйской впадинах, среднепалеозойские отложения характеризуются достаточно широким литолого-фациальным разнообразием. В них выделяются и с определенной степенью достоверности обосновываются перспективные толщи, которые могут играть роль мощных выдержанных коллекторов. В разрезе среднего палеозоя в связи с широким развитием соленосных отложений проблем с экранами не существует. Более того, не исключено, что наличие в разрезе Кемпендяйской впадины двух крупных соленосных комплексов (кембрий, девон) создает предпосылки для гидрогеологической сверхзакрытости недр. В итоге выделение и обоснование площадей для оптимального размещения здесь работ на нефть и газ, является здесь одной из первоочередных задач стратегического значения. Перспективные территории по обрамлению Сунтарского свода следует изучать, видимо, в рамках единых программ совместно с задачами по территориям Непско-Ботуобинской антеклизы.

7. Для рационального выбора путей оптимального решения задач по изучению геологического строения и потенциальной нефтегазоносности по территориям Вилуйской синеклизы с учетом многочисленных результатов, полученных в прошлые годы; целого ряда проблем, не решенных в предыдущий период геологического изучения рассматриваемых территорий; новых научных представлений о геологических моделях на региональном, зональном и локальном уровне и, наконец, для оптимального выбора главных направлений дальнейших геологоразведочных работ на нефть и газ на всех перспективных территориях Вилуйской синеклизы считаем необходимым отметить основные особенности дальнейших работ. При этом максимально учтен опыт подобного методического подхода к исследованиям слабо изученных территорий на примере Непско-Ботуобинской антеклизы (НГО), где ежегодно получаемые результаты геологоразведочных работ обеспечивают последовательное открытие месторождений и систематический прирост запасов нефти и газа с 1970 года по настоящее время.

Таким образом, при дальнейших геологоразведочных работах на территориях Вилуйской синеклизы, на наш взгляд, следует применять следующие актуализированные методические подходы:

- совместное использование имеющихся геолого-геофизических данных как по традиционным видам углеводородного сырья, так и по нетрадиционным, а также по переходным зонам между ними;

- оптимальное комплексирование методов геолого-геофизического изучения (геологические съемки, сейсморазведка МОГТ, электроразведка МПП и ЗСБЗ, высокоточная гравиразведка и магниторазведка, глубокое бурение);

- полноценный учет новых научных представлений о геологическом строении и нефтегазоносности рассматриваемой территории, в том числе:

1) разломно-блоковое строение нижней домезозойской части осадочного чехла и полное преобладание здесь ловушек нефти и газа неантиклинального типа с разнообразными элементами тектонического экранирования;

2) повсеместная нефтеносность коллекторов в нижней части осадочного чехла, главным образом в рамках раннего палеозоя и позднего докембрия;

3) обилие крупных запасов газа в мезойско-верхнепалеозойской части осадочного чехла, включая залежи газа в традиционной форме (нижняя юра, нижний триас и кровельная часть верхней перми); залежи газа в газогидратной форме (мел, верхняя юра); скопления газа в плотных породах верхней перми, подстилающих нижнетриасовые толщи с запасами газа в традиционном виде на Хапчагайском и Логлорском поднятиях и др.

4) Возврат на площади газопоисковых работ прошлых лет с новыми научными представлениями о геологическом строении и нефтегазоносности этих территорий (например, пермско-триасовый комплекс Хапчагайского газоносного района, зона выклинивания триасовых пород на северо-западном борту Вилуйской синеклизе и др).

5) Системная реализация дальнейших нефтегазопоисковых работ в Вилуйской синеклизе на основе многофакторной разработки целевых программ по каждому конкретному проблемному направлению исследований и при необходимости путем подготовки подпрограмм по каждому конкретному разделу исследуемой проблемы.

6) Максимально полный учет влияния климатического фактора, в частности учет наличия, мощности и строения толщи многолетнемерзлых пород (вечной мерзлоты) на создание, эволюцию и динамику пластово-флюидных систем в различных нефтегазоносных комплексах осадочного чехла.

Комплексное рассмотрение вышеприведенных данных позволяет сформулировать главные направления дальнейших нефтегазопоисковых работ в Вилуйской синеклизе следующим образом:

1. Продолжение работ, начатых в предыдущие периоды.

1.1. Продолжение поисково-разведочных работ в Хапчагайском и Логлорском газоносных районах.

1.2. Продолжение исследований по выяснению достоверной геологической модели строения и масштабов газоносности пермского комплекса отложений с позиций генезиса в недрах

единой крупнейшей газовой залежи, контролируемой Хапчагайским поднятием в целом при наличии в ее верхах традиционных гранулярных коллекторов переходной нижнетриасово-верхнепермской зоны и залегающих ниже субколлекторов в плотных породах пермского продуктивного комплекса.

1.3 Продолжение ранее начатых нефтепоисковых работ на южном борту Вилюйской синеклизы, расширение перечня направлений подобных работ на нефть в северной и западной бортовых частях синеклизы.

1.4 Возобновление газопоисковых работ на поперечных выступах, расположенных к югу от Хапчагайского мегавала и ориентированных по прямому углом к осевой линии синеклизы (Бараканский, Хайлахский, Ниджелинский и др).

1.5 Продолжение нефтегазопоисковых работ в западной части Вилюйской синеклизы (Западно-Вилюйская НГО), в том числе на склонах Сунтарского свода и бортовых частях сопряженных с ним Кемпиндзяской и Ыгыаттинской впадин с учетом особенностей многоэтажного проявления соляной тектоники в древних толщах.

1.6 Возобновление нефтегазопоисковых работ в пределах западно-Якутской кембрийской рифовой системы и сопряженных с ней предрифовых и зарифовых зон.

2. Возврат с геологоразведочными работами на нефть и газ на территории работ прошлых лет с новыми научными представлениями о геологическом строении этих территорий.

2.1 Научный анализ архивных материалов по территориям Вилюйской синеклизы с учетом новых представлений, пересмотр данных по фонду перспективных локальных структур, включая выявленные, подготовленные к глубокому бурению и выведенные из бурения с отрицательными результатами; обобщение результатов анализа выбора приоритетных объектов и проведение на них дополнительных оптимизированных нефтегазопоисковых работ.

2.2 Повторное проведение геологоразведочных работ с целью выявления и изучения крупнейших скоплений углеводородных газов (УВГ) в зонах выклинивания нижнетриасовых толщ существенно глинистого состава и их прогнозируемого смыкания на северо-западном борту Вилюйской синеклизы. Постановке этих работ должен предшествовать комплексный научный анализ, включая палеотектонический, палеогеографический, палеогидрогеологический и др. методы).

2.3 Возврат на площади работ прошлых лет целесообразно осуществлять также во внутренней части Предверхоаянского краевого прогиба с охватом всех ранее выделенных локальных структур в пределах Центрального (Китчанского) многоярусного выступа. Высокие перспективы газоносности этой территории подтверждают многочисленные факты, в том числе

наличие Усть-Вилуйского и Собо-Хаинского газовых месторождений, многие обильные газопроявления в отдельных поисковых и параметрических скважинах (Китчанская, Сангарская, Алысардахская и другие площади).

3. Новые направления нефтегазопоисковых работ в Вилуйской синеклизе, в том числе неоднократно заявленные по результатам научных исследований, но до сих пор не реализованные.

3.1 Поиск крупнейших газогидратных скоплений над установленными в недрах зонами газонакопления и крупными месторождениями газа, а также на новых площадях над перспективными локальными и зональными объектами геологоразведочных работ.

3.2 Анализ материала прошлых лет, выполнение необходимых палеогеологических и структурных реконструкций и проведение поисковых работ по выявлению скоплений нефти промышленного значения в мезозойских и верхнепалеозойских отложениях Хапчагайского поднятия, в том числе в составе ранее разведанных газоконденсатных месторождений и за их пределами.

3.3 Опоискование периферийных частей крупных сводовых палеоподнятий (Якутское, Сунтарское и др).

3.4 Выяснение особенностей строения, истории геологического развития и потенциальной нефтегазоносности перспективных объектов в зоне выклинивания нижемезозойских горизонтов на южном борту Вилуйской синеклизы, а также в области ее сочленения с Предверхоянским краевым прогибом и северным склоном Алданской антеклизы.

3.5 Научный анализ особенностей разломной тектоники в верхней приповерхностной части кристаллического фундамента и низах платформенного чехла. Выявление современного положения палеокраевых швов. Выделение приоритетных объектов для постановки геологоразведочных работ для изучения приразломных зон нефтегазонакопления. При этом должны быть учтены такие морфогенетические характеристики глубинных разломов, как глубина заложения, длительность поэтапного развития, периодичность активизации, наличие в тектонических движениях по разлому горизонтальной составляющей типа сдвига, близость к разлому интенсивных проявлений соляной тектоники и др.

Выводы:

1. Вилуйская синеклиза является одной из крупнейших-депрессий в структуре земной коры. Она характеризуется древним заложением (PR1) и весьма продолжительным конседиментационным прогибанием. В итоге здесь накопился исключительно мощный осадочный разрез-от PR₁ до KZ включительно, суммарная толщина которого превышает, очевидно, 10-15 км. В его составе к платформенному чехлу относятся все осадочные толщи средней и верхней частей осадочного разреза, начиная от раннего венда, то есть верхнего до кембрия, и далее

верх по разрезу, охватывая палеозой, мезозой, кайнозой, вплоть до современной земной поверхности. Для всех осадочных толщ в той или иной степени характерны благоприятные условия генерации и аккумуляции углеводородного сырья различных типов.

2. Согласно традиционным научным представлениям, изложенным во многих монографиях и учебниках разных лет, в истории геологического развития Вилюйской синеклизы периодически наступали другие условия, когда нефть в верхней части разреза превращалась в битумы разных видов, а в низах осадочного разреза происходили процессы деструкции сложных молекул нефти до разных форм углеводородных газов. В итоге уровень углеводородного потенциала в целом по синеклизе в традиционном виде соответственно снижался, что объясняет отсутствие новых открытий в последние десятилетия. Однако в свете новейших геологических представлений можно считать, что во многих случаях вышеуказанные глубинные процессы превращения углеводородов, были разработаны ранее сугубо теоретически и приняты без должного обоснования чисто априорно в отрыве от практики и потому часто не соответствуют действительности и не находят подтверждения при проведении геологоразведочных, опытно-промышленных и эксплуатационных работ на месторождениях и площадях глубокого бурения в целом.

В этой связи нами были предприняты попытки обоснования новых научных представлений, согласно которым многие углеводороды, попадая в аномальные и экстремальные термодинамические условия, не разрушаются как таковые, а лишь принимают сложное участие в разнообразных превращениях в рамках кругооборота осадочного вещества в пределах земной коры, в целом, и в отношении осадочного вещества, в том числе сугубо углеводородной смеси, в частности. При этом постоянно и повсеместно процессы перехода углеводородов на разные стратиграфические уровни осадочного разреза по своей сути были оптимальными для аккумуляции углеводородов в новых условиях и в том числе – более благоприятными для выявления залежей УВ в процессе геологоразведочных работ.

3. Согласно новым научным представлениям осадочный разрез земной коры буквально пропитан углеводородами в разных формах их проявления – от традиционных залежей до нетрадиционных форм аккумуляции углеводородов, включая промежуточные виды сохранения углеводородов в земной коре. Следует отметить, что этот тезис является весьма перспективным и требует полного комплексного изучения в ближайшем будущем. До настоящего времени в практическом отношении он остается почти не изученным.

Оценка углеводородного потенциала Вилюйской синеклизы с указанных позиций, в том числе дифференцированно по каждой части разреза и по разным перспективным территориям, позволяет без каких-либо значительных потерь углеводородного вещества в земной коре выйти на показатели, близкие для 70-х годов и возможно превышающие их. Таким образом,

уникальный углеводородный потенциал сводного разреза Вилюйской синеклизы в свете изложенных современных представлений вполне очевиден и может быть подтвержден при проведении геологоразведочных работ в соответствии с приведенными выше выводами, предложениями и рекомендациями.

УДК (551.243:550.83):553.98.04(571.5-12)

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ПРЕДПОЛАГАЕМОЙ НОВОЙ ЗОНЫ НЕФТЕГАЗОНАКОПЛЕНИЯ НА ЮГО-ВОСТОЧНОМ ПРОДОЛЖЕНИИ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Старосельцев В.С., Сальников А.С.

АО «Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья» (АО «СНИИГГиМС»), г. Новосибирск

Введение

Анализ глубинной геолого-геофизической модели земной коры и верхней мантии по опорному геолого-геофизическому профилю 3-ДВ (Северо-западный участок) позволил поставить вопрос о расширении на восток юго-восточной части Сибирской платформы. Основанием для изменения юго-восточной границы Сибирской платформы явилось сплошное продолжение до 2050 км указанного участка профиля 3-ДВ пластины архейского фундамента суммарной толщиной порядка 25-30 км, перекрытого фанерозойским чехлом, хотя и нарушенным системой разрывов. Важно, что на схематической карте тектонического районирования листов геолкарты масштаба 1: 1 000 000 Р-54, 55 и частично О-55, изданной в 1999 году, участок профиля 3-ДВ от 1500 до 2100 км проходит по Верхояно-Колымской пассивной окраине Сибирского континента, на юге которой на поверхность выходят архейские породы Охотского микроконтинента. Последний находит отражение и на геологической карте листа Р-54 2011 года издания.

Обоснование целесообразности проведения геологоразведочных работ

Полученные по опорному геолого-геофизическому профилю 3-ДВ (Северо-западный участок) результаты существенно изменили ранее существующие представления о строении земной коры не только под Сетте-Дабаном, но и восточнее его на 500 км (рис. 1). Оказалось, что архейский цоколь Сибирской платформы, погружаясь к Сетте-Дабану, непрерывно проходит не только под Сетте-Дабаном, увеличивая суммарную толщину почти до 30 км, но и далеко на восток. Правда, после 1800 км профиля он уменьшается в толщине и интенсивно нарушен наклоненными на запад разрывами, нередко надвиговой природы. Таким образом, архей-

ский цоколь Сибирской платформы с некоторыми изменениями суммарной толщины и сложности строения прослеживается по опорному профилю на восток от принятых на юго-востоке ее границ, по крайней мере, на 500 км (до пикета 2100 км на профиле).

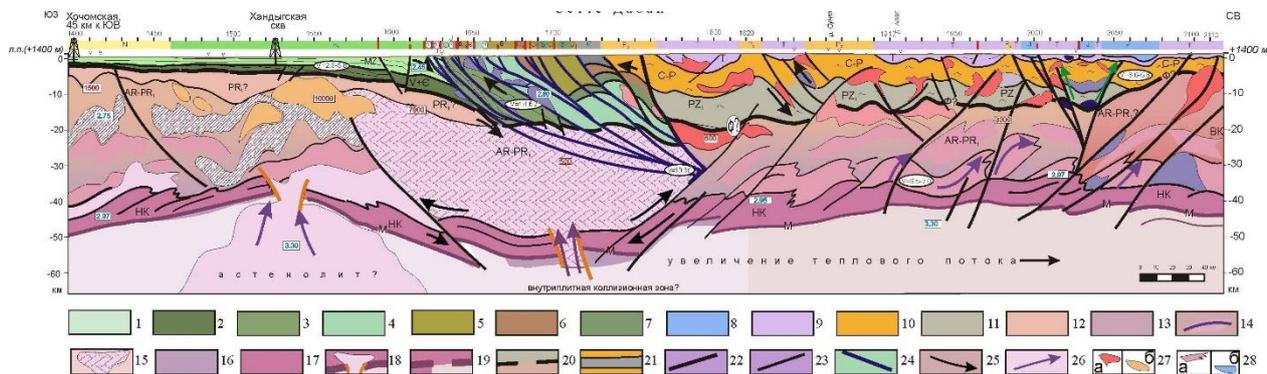


Рис. 1. Профиль 3-ДВ (Северо-западный участок). Глубинная геолого-геофизическая модель земной коры и верхней мантии (Н.Г. Заможная, 2013).

Сибирская платформа (осадочный чехол): 1 - нерасчлененные мезозойские отложения, 2 - нерасчлененные венд-кембрийские отложения. Сетте-Дабанская складчато-надвиговая зона (осадочные образования): 3 - нерасчлененные венд-кембрий-ордовикские образования, 4 - нерасчлененные кембрий-ордовикские образования, 5 - нерасчлененные ордовик-силурийские образования, 6 - девонские образования, 7 - силурийские образования. Верхояно-Колымская складчатая область (осадочно-вулканогенные образования): 8 - юрские отложения, 9 - триасовые отложения, 10 - пермо-карбон нерасчлененный, 11 - нерасчлененные нижнепалеозойские образования.

Кристаллическая кора и верхняя мантия: 12 - предположительно нижнепротерозойские образования, 13 - предположительно архейско-нижнепротерозойские образования, 14 - области повышенной расслоенности в кристаллической коре, 15 - гомогенные базифицированные области в кристаллической коре, 16 - зона полной переобработки кристаллической коры, 17 - нижняя кора, 18 - верхняя мантия и участки проникновения ее в кору. Региональные отражающие границы: 19 - поверхность верхней мантии (граница М), 20 - поверхность фундамента (граница Ф), 21 - прочие границы. Разломы разного ранга: 22 - мантийные, 23 - коровые, 24 - основные сдвиго-надвиговые дислокации Сетте-Дабанской складчато-надвиговой зоны. Направления движений: 25 - блоков, 26 - коромантийных масс. Интрузии предположительно: 27 - кислого (а), щелочного (б) состава; 28 - среднего (а), основного (б) состава.

В чехол Сибирской платформы на профиле 3-ДВ до 2050 км входят нижнепалеозойские (PZ₁) и каменноугольно-пермские (С-Р) отложения, затронутые разрывами, наклоненными как на запад, так и на восток. Для оценки распространения платформенных условий на прилегающих к опорному профилю площадях проанализированы схемы тектонического районирования, приводимые на геологических картах рассматриваемой территории масштаба 1:1 000 000.

На первом из этих вариантов [1] на «Схеме тектонического районирования» к югу от опорного профиля расположен Охотский микроконтинент с выходами на поверхность архейских пород. Вокруг него расположены (рис. 2) поля альб-позднемелового вулканоплутонического пояса, ограниченного с запада, севера и востока Верхояно-Колымской раннемеловой пассивной окраиной Сибирского континента, северо-западнее которой расположена пассивная окраина Сибирского континента. Такая геологическая ситуация не противоречит возможности продолжения тела Сибирской платформы на восток от надвиговой зоны Сетте-Дабана.

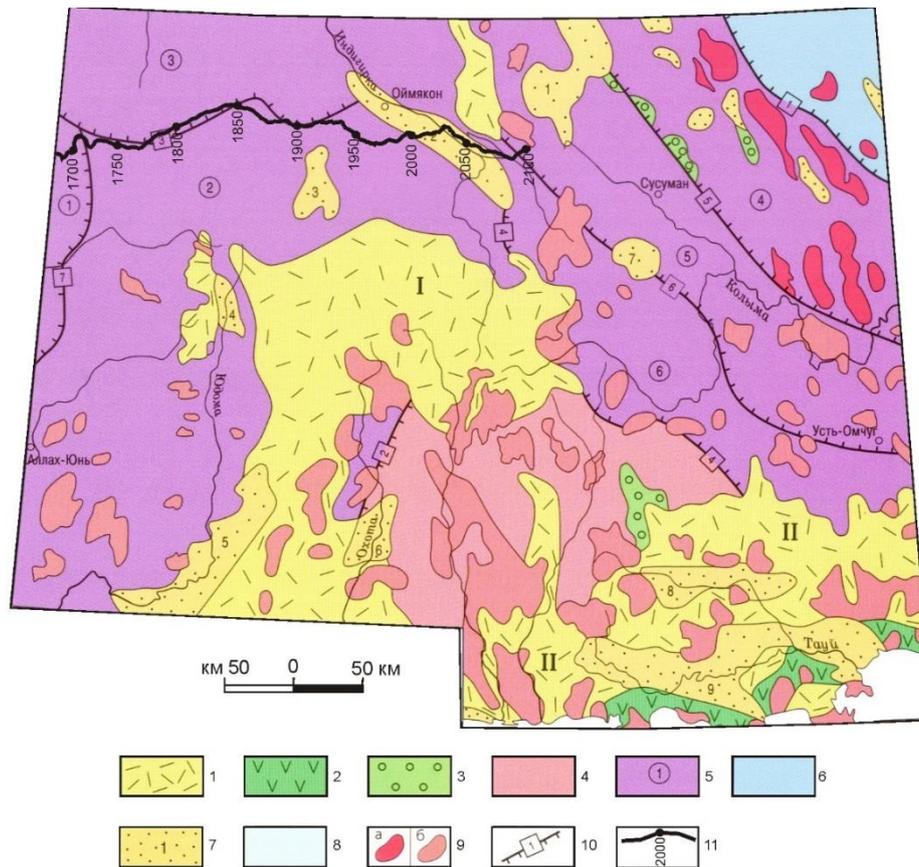


Рис. 2 Схематическая карта тектонического районирования

[лист Р-54, 55; О - 55, 1999г.]

Позднемезозойские структуры активных окраин: 1 - Альб-позднемеловой вулканоплутонический пояс: (I - Кетанда-Куйдусунская ветвь, II - Магаданская ветвь); 2 - Позднеюрский-раннемеловой Тайгский вулканоплутонический пояс (фрагмент); 3 - меловые угленосные впадины. Доальбские коллизионные структуры гетерогенного основания активных окраин: 4 - Охотский микроконтинент; 5 - Верхояно-Колымская раннемеловая (пассивная окраина Сибирского континента) (1 - Сетте-Дабанское поднятие, 2 - Южно-Верхоянский синклинорий, 3 - Адыча-Тарынская антиклинальная зона, 4 - Иньяли-Дебинский антиклинорий, 5 - Аян-Юряхский антиклинорий, 6 - Верхнеколымский синклинорий); 7 - Черско-Полоусненская (фрагмент) познеюрской островодужной системы. Кайнозойские наложенные структуры: 7 - континентальные впадины (1 - Верхненерская, 2 - Оймяконская, 3 - Агаяканская, 4 - Верхнеюдомская, 5 - Юдомская, 6 - Среднеохотская, 7 - Хиникенская, 8 - Челомджинская, 9 - Кава-Туйская); 8 - Охотоморский шельф; 9 - тела мелких гранитоидов (а - коллизионные, б - субдукционные); 10 - главнейшие зоны разломов (1 - Дарпирская, 2 - Хизинда-Кухтуйская, 3 - Кюбюминская, 4 - Хейджанская, 5 - Чай-Юрюинская, 6 - Колымо-Инди-гирская, 7 - Сетте-Дабанская); 11 - фрагмент 3-ДВ с километровой отметкой.

На втором более позднем варианте геологической карты [2] на схеме тектонического районирования (рис. 3) также отражен Охотский микроконтинент, окруженный вулканоплутоническим поясом и его тыловой зоной. С северо-запада последний окружен Аллах-Юнской тектонической зоной, переходящей на западе в Сетте-Дабанскую тектоническую зону. В целом, тектоническая характеристика, картируемых на поверхности образований, при сравнении приводимых на 2 и 3 рисунках ситуация сохраняется. Для тектонического районирования земной коры в целом на области платформенного и складчатого или комбинированного строения надо иметь представительную информацию о дислоцированности и интенсивности метаморфизма разновозрастных образований всей толщи земной коры. Полученные результаты были сравнены с хорошо изученными (эталонными) регионами.

Как видно из принятой геолого-геофизической модели земной коры и верхней мантии (см. рис. 1), архейский фундамент Сибирской платформы не обрывается при подходе к сложным надвигового типа дислокациям, залегающим на поверхности рифейско-палеозойских горизонтов Сетте-Дабана, а продолжается далеко на восток (порядка 500 км). Известно, что аналогичный опорный профиль «Батолит», пересекая юго-западную границу Сибирской платформы со складчатых образованиями Енисейского кряжа, не фиксирует под ними продолжения архейского фундамента, а, напротив, до границы Мохоровичича отражает интенсивно дислоцированные рифейско-нижнепротерозойские комплексы, пронизанные интрузивными телами. Кроме того, на опорном профиле 3-ДВ над фундаментом Сибирской платформы на восток продолжают нарушенные разрывами палеозойские и мезозойские преимущественно терригенные отложения, аналогичные чехлу Сибирской платформы, но пронизанные интрузиями преимущественно кислого, реже основного состава.

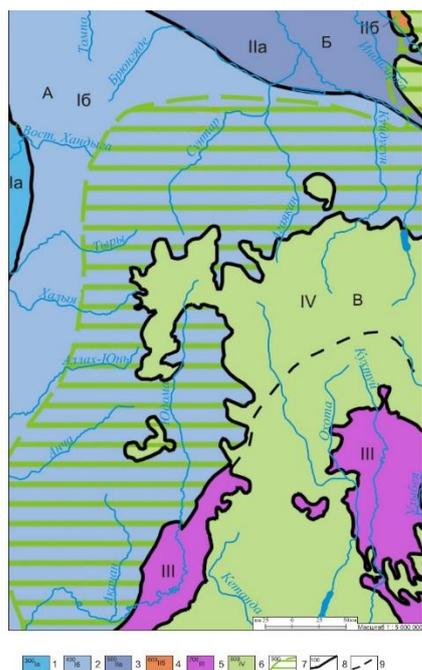


Рис. 3 Схема тектонического районирования [1] Верхояно-колымская складчатая область (I, II, III) А - Южно-Верхоянский орогенный пояс: 1 - Сетте-Дабанская тектоническая зона, 2 - Аллах-Юнская тектоническая зона; Б - Верхояно-Черский орогенный пояс: 3 - Адыча-Эльгинская тектоническая зона, 4 - Кулар-Нерский террейн (сланцевый пояс), 5 - Охотский террейн (микроконтинент); В - Структуры активной континентальной окраины (IV): 6 - Охотско-Чукотский вулканоплутонический пояс, 7 - тыловая зона Охотско-Чукотского вулканоплутонического пояса, 9 - границы тектонических подразделений, 9 - предполагаемая северная граница Охотского террейна.

Нарращивание площади Сибирской платформы на юго-востоке за счет территории более сложного геологического строения, нуждается в проведении дополнительного анализа предпосылок ее возможной нефтегазоносности как по имеющимся к настоящему времени материалам, так и по результатам дополнительного регионального, а затем и поисково-оценочного этапов. Наиболее интересным для оценки перспектив нефтегазоносности уже сейчас по имеющимся на опорном профиле 3-ДВ материалам могут являться его отрезок между 1500 и 1600 км в районе пос. Хандыга на берегу р. Алдан в северо-восточной части Предсеттедабанского прогиба, а также интервал опорного профиля 1800- 1900 км, где намечаются крупные положительные структуры палеозойских горизонтов (см. рис. 1).

В целом восточнее Сетте-Дабана условия залегания палеозойских и частично мезозойских отложений по материалам опорного профиля 3-ДВ характеризуются интенсивной нарушенностью наклонными разрывами и внедрением кислых, реже основных интрузий, что не очень типично для платформенных условий. Хотя Сибирская платформа в этом отношении заметно отличается от других интенсивным проявлением на западе интрузивного и эффузивного магматизма преимущественного основного, реже щелочного и крайне редко кислого состава. На участках интенсивного проявления на Сибирской платформе траппового магматизма картируются многочисленные, нередко крупноамплитудные сбросы, реже взбросы и пологие надвиги. Поэтому по нарушенности разрывами и проявлению фанерозойского магматизма территория вокруг опорного профиля 3-ДВ принципиально не отличается от некоторых окраинных районов Сибирской платформы.

В сложившейся геологической ситуации важно, что на опорном профиле 3-ДВ впервые зафиксировано под всеми фанерозойскими геологическими телами (см. рис. 1) наличие хотя и осложненного разрывами, но древнего цоколя, характерного для всей обширной территории Сибирской платформы. Наличие столь древнего цоколя сплошного и даже фрагментарного развития пока не зафиксировано ни в одном окружающем Сибирскую платформу регионе ее складчатого обрамления.

Рассматривая же территорию к востоку от Сетте-Дабана, мы фиксируем такой архейский цоколь на глубине под фанерозойскими толщами не только вдоль опорного профиля 3-ДВ, но и гораздо южнее, где он по материалам упомянутых выше листов геологической карты масштаба 1:1 000 000 выделяется на значительных по площади выходах на дневную поверхность в пределах выделяемого авторами геологических карт Охотского микроконтинента, террейна в их интерпретации.

Таким образом, геологическая ситуация на упомянутых листах позволяет предполагать распространение архейского цоколя на территории от Сетте-Дабана к востоку между опорным

профилем 3-ДВ на севере и Охотским микроконтинентом включительно на юге. Эта территория распространения древнего архейского цоколя значительной толщины по существу является продолжением на восток Сибирской платформы. Согласно «Схеме тектонического районирования» листов геологической карты Р-54, 55 (см. рис. 3) ее ограничением может являться Верхояно-Колымская пассивная окраина Сибирского континента, контактирующая на северо-востоке с фрагментом Черско-Полоусненской островодужной системы.

Территория восточнее Сетте-Дабана в направлении опорного профиля 3-ДВ относится к наименее изученным глубинными и региональными сейсмическими методами районам страны. Представление о ее глубинном строении и минералогической специализации основывается на данных геологического картирования и малоглубинных геолого-геофизических исследований. Этот регион традиционно рассматривается перспективным для поиска твердых полезных ископаемых, а не углеводородов.

Как показано выше, архейский цоколь Сибирского континента продолжается дальше на восток и над фундаментом продолжают нарушенные разрывами палеозойские и мезозойские преимущественно терригенные отложения, аналогичные чехлу Сибирской платформы, но пронизанные интрузиями преимущественно кислого, реже основного состава.

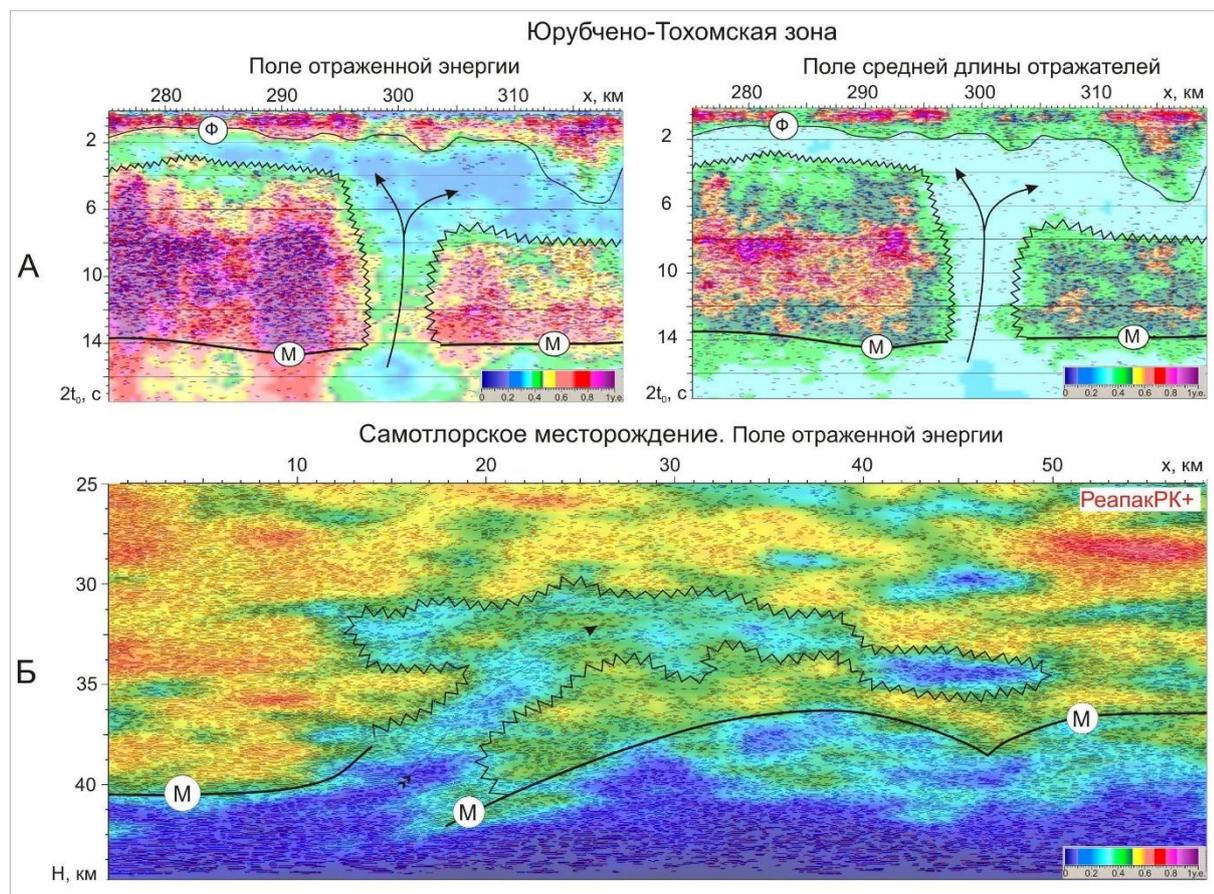


Рис.4. Фрагменты макромоделей земной коры, относящиеся к территории крупных месторождений УВ

А - Юрубчено-Тохомская зона (Байкитская антеклиза Сибирской платформы); Б - Самотлорское месторождение (Западно-Сибирская плита)

Можно предположить, что осадочный чехол этой территории близок к породам, слагающим юго-восточные области Лено-Виллюйской и Лено-Тунгусской нефтегазовых провинций.

Кроме того, необходимо учитывать, что территория от Сетте-Дабана к востоку лежит над зоной деструкции области перехода кора-мантия. Как показано в работах [3, 4] на примере месторождений Юрубченско-Тохомской зоны (Сибирская платформа), Самотлора (Западно-Сибирская плита), а также месторождения открытого в пределах Анадырской впадины Корякско-Чукотского складчатого пояса, именно с такими особенностями глубинного строения и геодинамическими процессами формирования земной коры, а также с процессами ее дегазации связано становление крупных нефтегазоносных бассейнов мира (рис. 4).

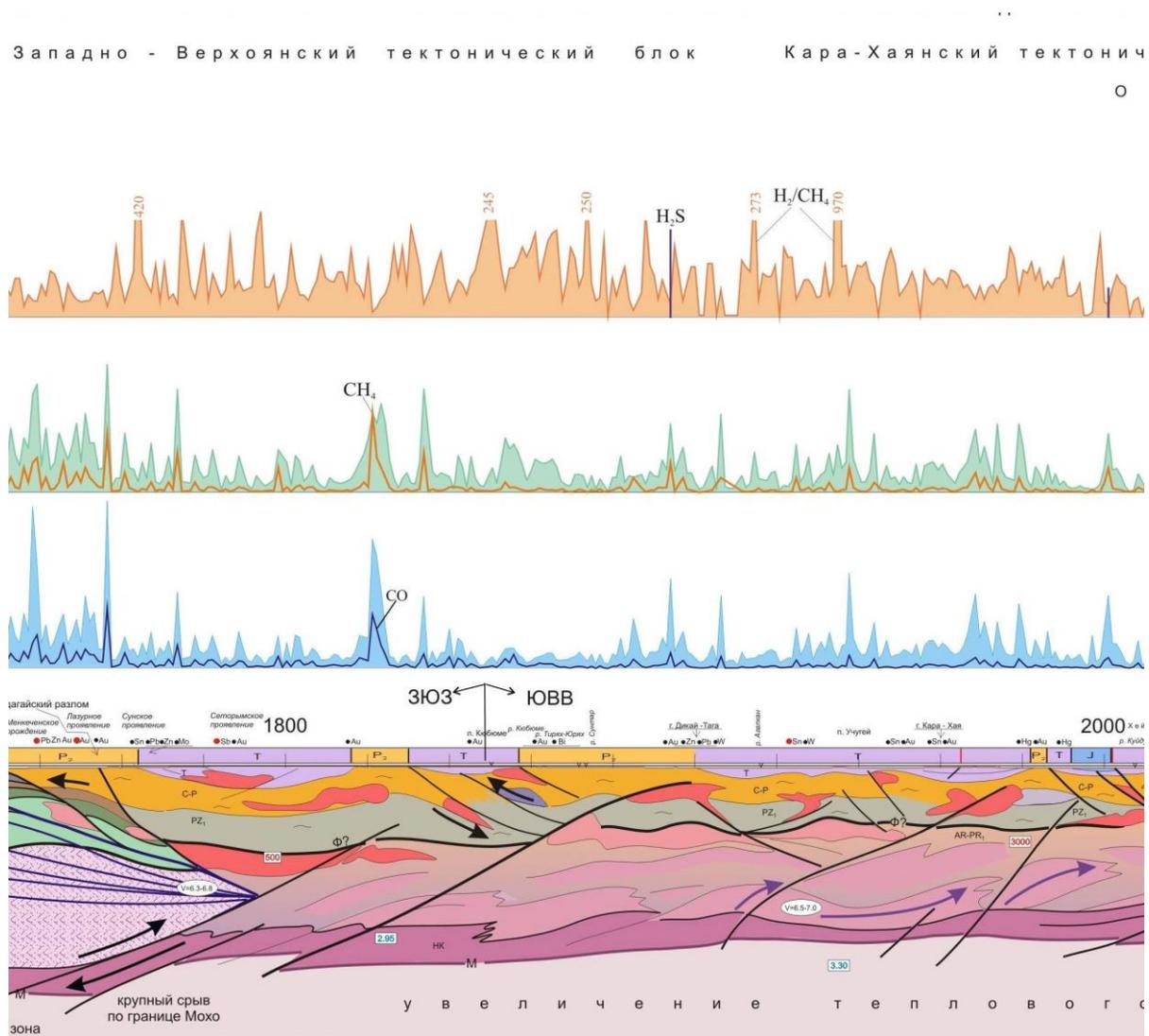


Рис.5. Показатели приповерхностного газогеохимического поля (фрагмент 1700 – 2000 км профиля 3-ДВ)

Дополнительными данными возможной нефтегазоперспективности рассматриваемой территории могут служить результаты изучения приповерхностного газогеохимического поля, зафиксированного вдоль профиля 3-ДВ (Северо-западный участок). Резкие повышения

концентраций основных газов (рис. 5) отмечаются в целом реже, чем в переходной зоне Сетте-Дабанского и Южно-Верхоянского блоков. Связаны они большей частью с пересечением антиклинальных структур, сформированных пермскими отложениями, вероятно, осложненными штоками магматических пород кислого состава в ядрах антиклиналей.

Повышенные концентрации газов сохраняются как по причине больших концентраций в этих отложениях органического вещества (CH_4 , CO_2), так и вероятного подтока глубинных газов, связанных с рудоносными гранитоидными образованиями, диагностируемыми по разрезу МОГТ.

Отрезок опорного профиля 3-ДВ на интервале от 1800 до 1900 км проходит по отложениям триаса и перми, закартированным на поверхности (рис. 6). В плане они представляют собой блоки, вытянутые с юго-запада на северо-восток. Протяженность блоков составляет первые десятки километров, ширина – 5-10 км. Указанный участок профиля расположен не наилучшем образом – вдоль границ блоков.

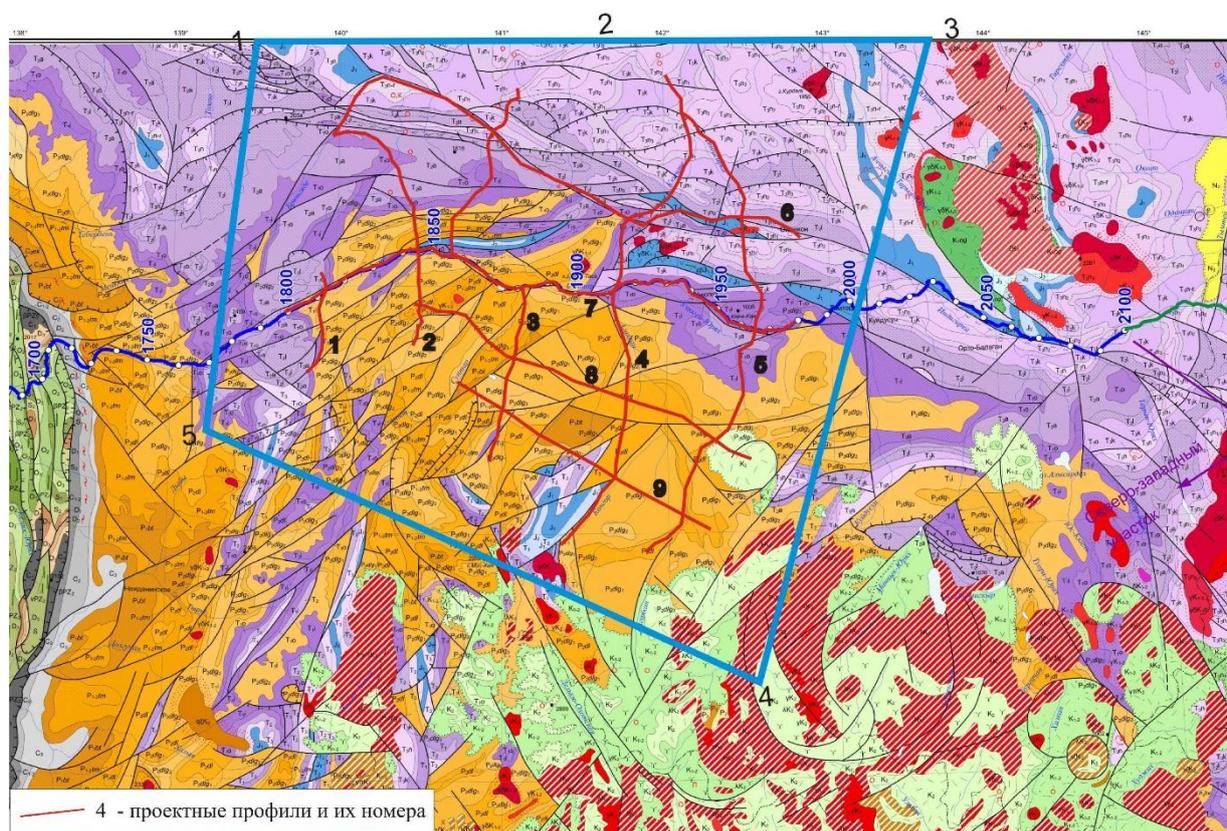


Рис.6. Схема расположения проектных профилей на геологической карте

Об этом могут свидетельствовать и данные КМПВ. На участке профиля 1760-1850 км (рис. 7) сейсмический разрез характеризуется пологим залеганием границ и изолиний скорости и только на участке 1760-1780 км присутствует локальное понижение скорости до 4.8-4.9 км/с, соответствующее отложениям триаса. Пологое залегание слоев может быть связано с тем, что профиль проходит в основном по простиранию геологических структур. При этом на

поверхности обнажены отложения перми с узкими впадинами, заполненными отложениями триаса. Здесь можно выделить два структурно-скоростных этажа. В верхнем из них, мощностью около 3 км, скорость увеличивается с глубиной от 5.2 до 5.7-5.8 км/с. Во втором, залегающем на глубине 3-6 км, скорость увеличивается в меньшей степени (от 5.9 до 6.1 км/с).



Рис.7. Разрез верхней части земной коры фрагмента опорного профиля 3-ДВ (Северо-западный участок) по данным КМПВ

Можно предполагать, что верхний структурно-скоростной этаж представлен мощными толщами алевролитов и песчаников карбона и перми. Стратиграфическую и литологическую приуроченность нижнего этажа отложений определить только по сейсмическим данным затруднительно.

Список литературы

1. Геологическая карта Российской Федерации (третье поколение) м-б 1:1 000 000, серия верхожно-колымская, лист Р-54, 2011.
2. Государственная геологическая карта Российской Федерации (новая серия), м-б 1:1 000 000, карта дочетвертичных образований, лист Р-54, 55, 1999.
3. Старосельцев В.С. Перспективы нефтегазоносности кембрийских отложений в северо-восточной части Предсеттедабанского прогиба [Текст] / В.С.Старосельцев, Д.И. Рудницкая, А.С. Сальников // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2012. - № 3 (11). – С. 44-50.
4. Старосельцев В.С. Глубинные сейсмогеологические критерии регионального прогнозирования нефтегазоперспективных зон. [Текст] Д.И. Рудницкая, В.С. Старосельцев, А.С. Сальников // Дегазация земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды, нефть и газ, углеводороды и жизнь. Материалы Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения академика П.Н. Кропоткина. М., 2010, С.455-460.

УДК 622.33 (985) + (571.6)

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА В ТРУДНОДОСТУПНЫХ РАЙОНАХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА

*Гаврилов Владимир Леонидович, Ткач Сергей Михайлович, Батугина Наталья Сергеевна
(Институт горного дела Севера им. Н. В. Черского СО РАН)*

Аннотация. В труднодоступных и энергоизолированных районах Крайнего Севера одновременно используются различные виды топливно-энергетических ресурсов. Проведено их сравнение с учётом различий в стоимости, потребительской и энергетической ценности. Показано, что эффективность существующих схем, используемых при «северном завозе», находится на сравнительно не высоком уровне. Для их совершенствования могут быть применены обоснованные предложения по более полному использованию местного твердого топлива и комплексному управлению его качеством, максимально полно учитывающему запросы потребителей.

Ключевые слова: топливно-энергетические ресурсы, энергобезопасность, уголь, структура потребления, эффективность, северный завоз

Текущее состояние и перспективы развития системы обеспечения топливно-энергетическими ресурсами (ТЭР) арктических районов Якутии свидетельствуют о высокой зависимости от внешних поставок. В арктические районы Якутии в 2018 г. для нужд ЖКХ было завезено 136 тыс. т угля с разреза «Джебарики-Хая» и 64 тыс. т с АО «Зырянский угольный разрез», нефти – 38,8 тыс. т, газоконденсата – 18,3 тыс. т, дизельного топлива – 7,9 тыс. т. Для нужд АО «Сахаэнерго» (Депутатская ТЭЦ) – 37 тыс. т угля с российских предприятий АО «СУЭК». Наблюдается снижение эффективности использования ТЭР за последние 10 лет, увеличение завоза нефти и газового конденсата со снижением доли угля.

Транспортно-логистические схемы доставки топлива отличаются сложностью, многозвенностью, одновременностью начала и окончания речных и морской навигаций, работы автотимников. Протяженность маршрутов измеряется, как правило, тысячами километров.

Общая стоимость доставки ТЭР в районы арктической зоны РС (Я) в 2018 г. составила 5579 млн руб.: уголь – 1395 млн руб.; нефть – 3180 млн руб.; газоконденсат – 748 млн руб.; дизельное топливо – 256 млн руб. Структура потребления по районам ситуация различается. В Анабарском, Булунском, Аллаховском, Оленекском и Эвено-Бытантайском районах в котельных применяется жидкое топливо (газоконденсат, нефть). В Абыйском, Момском, Усть-Янском, Верхоянском, Жиганском, и колымской группе районов достаточно широко используется каменный уголь. В двух районах (Момском и Эвено-Бытантайском) до сих пор применяются дрова в отдельных поселках. В Усть-Янском доля угля составляет 90%, в Нижнеколымском – 28,4%, в остальных на долю жидкого топлива приходится 90-100% (таблица 1).

Таблица 1 – Доля основных видов топлива для предприятий ЖКХ в заполярных районах РС (Я) (по данным ГКЦ по РС (Я), 2018 г., %)

Административный район (улус)	уголь	газоконденсат	сырая нефть	дизельное топливо	дрова
Абыйский	56	25	19	–	–
Аллаиховский	–	–	100	–	–
Анабарский	–	100		–	–
Булунский	–	16	84	–	–
Верхнеколымский	100	–	–	–	–
Верхоянский	100	–	–	–	–
Жиганский	89	–	11	–	–
Момский	10	10		12	68
Нижнеколымский	33		67	–	
Оленекский		30	70	–	
Среднеколымский	71	–	29	–	
Усть-Янский	96	–	4	–	
Эвено-Бытантайский ³	82	–		–	18

Каждый вид топлива предопределяет необходимость применения соответствующего набора техники и технологий утилизации, что усложняет переход даже с одного сорта каменного угля на другой, не говоря уже о виде топлива. Резкий рост цен на газовый конденсат в РС (Я) в последние годы, приведший к тому, что его стоимость стала существенно превышать стоимость добываемой в республике нефти, способствовал тому, что в 2013 г. Аллаиховский район был вынужден отказаться от завоза газоконденсата и перейти на нефть. При этом необходимо учитывать то, что такие переходы требуют, как правило, дополнительных капитальных вложений, предназначенных для переоборудования и реконструкции котельных.

Давно существующая проблема северного завоза в последние годы особенно обострилась не только из-за мелководья рек, но и кратного роста цен на доставку топливно-энергетических ресурсов. На осуществление этой дорогостоящей процедуры ежегодно из средств федерального и региональных бюджетов выделяются сотни миллионов рублей. В 2018 г. стоимость котельно-печного топлива для труднодоступных северных районов по данным ГКЦ РЭК РС (Я) колеблется от 4,3 тыс. руб./т до 18,9-22,4 тыс. руб./т (Верхоянский, Абыйский районы), нефти — 40–45 тыс. руб./т и превосходит цену на мировом рынке в 3-5 и более раз (таблица 2).

Таблица 2 – Стоимость угля с учетом транспортировки и хранения по арктическим районам РС (Я), тыс. руб./т (по данным ГКЦ по РС (Я), 2018 г.)

Административный район (улус)	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Верхоянский	7,34	8,63	10,08	12,76	16,51	18,66	20,11	22,39
Усть-Янский	7,40	8,57	10,78	11,10	12,17	13,05	12,73	15,68
Жиганский	3,13	3,54	3,17	3,69	5,27	6,36	6,23	5,81
Абыйский	8,11	9,42	10,41	11,46	14,11	15,28	17,69	18,96
Момский	7,15	7,21	7,65	8,51	9,13	9,49	9,66	1,04

Нижнеколымский	3,51	3,89	4,65	4,99	5,91	6,39	7,40	8,06
Верхнеколымский	1,98	2,05	2,25	2,53	3,17	3,56	3,98	4,25
Среднеколымский	4,43	4,77	5,29	5,75	6,68	6,68	7,46	7,95

Доля транспортной составляющей в структуре стоимости топлива может достигать 70-75%. На долю самого угля в структуре его себестоимости на месте потребления наиболее труднодоступных районах, приходится по данным РЭК РС (Я) всего 15-20% (для Абыйского, Момского, Усть-Янского и Верхоянского районов), для остальных арктических районов – 37-50% (Жиганский район, Нижнеколымский, Среднеколымский, Верхнеколымский районы).

Рассмотренная структура потребления в регионе топлива по видам свидетельствует о преобладающей доле дорогих жидких углеводородов и целесообразности её изменения для снижения затрат на «северный завоз» и повышения уровня энергетической безопасности региона. Перспективы её изменения на средне- и долгосрочный период могут и должны быть связаны с реализацией программ энергосбережения и с более широким использованием других источников энергии [1].

Для нескольких районов стоимость доставки превышает стоимость добычи настолько существенно, что разработка месторождений местного топлива в непосредственной близости от основных точек потребления может сократить затраты бюджетов на завоз топлива с повышением энергетической безопасности потребителей.

Проведенное всестороннее исследование показывает принципиальную возможность и целесообразность замены части привозного топлива местными марками угля. Использование предложенных новых хозяйственных механизмов, технических и технологических решений позволяет устранить или снизить негативное влияние части имеющихся рисков. Одним из важных направлений совершенствования должны стать комплексные системы управления качеством, действие которых должно распространяться на все звенья цепочек добычи, доставки и потребления ТЭР.

При этом для предприятий, которые осуществляют или могут осуществлять добычу в арктической зоне получение прибыли может быть не основной целью. Необходимость и целесообразность существования таких предприятий, имеющих в большей степени социальное, чем коммерческое значение, обусловлена повышением надежности энергетического обеспечения, созданием новых рабочих мест и др. [2-4].

Следует помнить, что сырьевая база твердого топлива изучаемого региона изучена давно и слабо, требует дополнительного изучения и переоценки по современным критериям для более четкого и однозначного формулирования средне- и долгосрочных перспектив её использования. В сложившейся ситуации становится своевременным и актуальным создания на базе наиболее привлекательных месторождений высокотехнологичных предприятий малой мощности по открытой добыче угля, ориентированных на реальный внутри региональный спрос на уголь [5].

Реализация подхода, связанного с разработкой местных месторождений угля малыми и сверхмалыми разрезами, должна осуществляться при самом активном участии региональных властей. Цены на уголь должны устанавливаться на таком уровне, при котором горнодобывающие предприятия смогут стабильно работать в условиях минимальных экономических рисков с покрытием не только эксплуатационных и капитальных затрат, связанных в том числе с разведкой месторождений, но и получением необходимой для развития производства прибыли. При этом государство отказывается от механизмов прямого и косвенного воздействия, приравнивая, тем самым, малые и сверхмалые угольные разрезы к обычным предприятиям средней полосы России [6].

Проведенные расчеты показывают, что при освоении одного из местных месторождений на берегу Индигирки в Абыйском районе цена на уголь может снизиться в 3 раза относительно существующей на привозной уголь. Даже если стоимость топлива при разработке новых месторождений в непосредственной близости от основных точек потребления будет равна стоимости привозного (18-22 тыс. руб./ т для Усть-Янского и Абыйского районов), то на первый план выступает энергобезопасность, которая существенно повышается за счет значительного улучшения для потребителей транспортной доступности ТЭР. Данный подход вполне соответствует принципам рыночного хозяйствования и имеет право на существование.

Одним из направлений повышения эффективности для существующих схем обеспечения топливно-энергетическими ресурсами труднодоступных районов Крайнего Севера является добыча и использование местного угля.

В свою очередь, более эффективная утилизация самого угля может быть достигнута путем рационального сочетания возможностей современного высоко технологичного оборудования и комплексного управления качеством потребительскими свойствами угля в цепочках добычи, поставок и потребления.

Список литературы

1. Энергетическая стратегия Республики Саха (Якутия) на период до 2030 года / Отв. ред. Н.А. Петров. — Якутск; Иркутск: Медиа-холдинг "Якутия". – 2010. - 328 с.
2. Санеев Б.Г., Иванова И.Ю., Тугузова Т.Ф. Проблемы энергетики восточной зоны российской Арктики и возможные пути решения // Энергетическая политика. №4. 2018. С.80-87.
3. Куклина М.В., Баяскаланова Т.А., Богданов В.Н., Уразова Н.Г. Перспективы использования малых угольных разрезов Республики Бурятия // Фундаментальные исследования. – 2018. – № 4. – С. 98-103.
4. Севастьянова А.Е. Подходы к освоению арктической зоны и развитию восточных регионов России // Регион: экономика и социология. – 2013, № 3. - С. 59-78.

5. Pronina, N. V., Makarova, E. Yu., Bogomolov, A. Kh., Mitronov, D. V., Kuzevanova E. V. Geology and coal bearing capacity of the Russian Arctic in connection with prospects of development of the region // GEORESUSY. – 2019. – Том 21. – Выпуск 2. – С. 42-52. DOI: 10.18599/grs.2019.2.42-52.

6. Irina Barakaeva, Natalia Batugina & Vladimir Gavrilov State Support of Delivery of Fuel & Energy Resources to the Subarctic Zone of the Russian North-East: A View & Recommendations, Arctic Yearbook, 2015, https://www.arcticyearbook.com/images/Articles_2015/1.State-Support-of-Delivery.pdf.

РАЗРАБОТКА ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Зотов Ю.Л., Заправдина Д.М.

Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград

Известно, что подавляющее большинство полимеров не могут быть переработаны в изделия, а изделия не могут эксплуатироваться если в рецептуре полимерной композиции не используются добавки различного назначения.

Наиболее распространенными добавками являются пластификаторы, стабилизаторы, лубриканты и другие, которые могут использоваться индивидуально. Для упрощения работы технологов, особенно при многотоннажном производстве, добавки собирают в пакеты, выполняющие различные функции в композиции при использовании соответствующего пакета для устойчивой рецептуры полимерной композиции.

Одновременно с этим, развивается направление создания многофункциональных добавок. К многофункциональным добавкам мы относим вещества или устойчивые синтезируемые композиции веществ, проявляющие несколько полезных свойств в полимерной смеси и как правило проявляющие синергизм по действию на контролируемые показатели (термостабильность, светостойкость, морозостойкость и т.п.) изделия.

Нами систематически проводится разработка новых способов получения и применения многофункциональных добавок.

Разработана многофункциональная композиция «СИНСТАД»¹ для галогенсодержащих полимеров, например, поливинилхлорида, на основе известного экстендера - жидкого хлорпарафина, производимого в промышленных масштабах в России. Вариант многофункциональной композиции под брендом «СИНСТАД ХП30С» использует уникальные низкотемпературные свойства хлорпарафина марки ХП30. В результате получена многофункциональная добавка, обладающая пластифицирующим, термостабилизирующим действием на полимер, она

существенно улучшает морозостойкость изделий, предотвращает выпотевание, характерное при использовании в полимерной композиции хлорпарафинов.

Другим направлением наших работ по многофункциональным добавкам является синтез композиции содержащей в качестве аналитически контролируемых компонентов глицериды высших карбоновых кислот, карбоксилат кальция и высшие карбоновые кислоты. Такое сочетание веществ в составе добавки обеспечивает пластифицирующие, термостабилизирующие и смазывающие свойства при переработке и эксплуатации полимерных композиций. Разработана технология получения многофункциональной добавки², которая состоит во взаимодействии глицерина с одноосновной высшей карбоновой кислотой, в присутствии глицерата кальция, с азеотропной отгонкой воды.

Нами показано³, что полученные многофункциональные добавки на основе моно- и диглицеридов высших монокарбоновых кислот оптимизируют технологические характеристики пластмасс и улучшают реологию полимерного расплава за счет снижения вязкости расплава и трения во время обработки. Данные добавки исключают прилипание горячего полимерного расплава на металлических поверхностях во время экструзии, вальцевания, каландрования и других способов обработки. Разработанная добавка конкурентоспособна на рынке импортозамещения по техническим характеристикам, полностью базируется на отечественном сырье и существенно дешевле импортного аналога.

Нами разработана и синтезирована новая группа высокоэффективных многофункциональных фосфорадамантансодержащих добавок, проявляющих не только высокую термостабилизирующую активность, но и уникальную пролонгацию стабилизирующих свойств. Изделия, изготовленные с использованием указанных добавок полностью сохраняют эксплуатационные свойства на протяжении более 15 лет. Светостабилизирующее действие добавки позволяет эксплуатировать изделия в условиях длительной экспозиции солнечным светом в условиях знакопеременных температур. Комплекс свойств, которые придают полимерным изделиям фосфорадамантансодержащие добавки позволяет говорить о возможности создания композиций для изделий специального назначения.

Список литературы

1. Зотов Ю.Л. и др. Многофункциональная композиция «СИНСТАД» для полимеров. Сообщения I-XXVI. Пластмассы. 1997-2013.
2. Зотов Ю.Л., Заправдина Д.М. *Патент 2643996 РФ*, 2018.
3. Зотов Ю.Л., Заправдина Д.М., Шишкин Е.В., Рыжова А.А. Химическая промышленность сегодня. 2018, 5, 3-8.

СЕКЦИЯ I. ПРОГНОЗ, ПОИСК, РАЗВЕДКА, ДОБЫЧА, ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА И ТРАНСПОРТИРОВКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В СЛОЖНЫХ ГОРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА

УДК 553.98: 550.8 (571.56)

НЕОБЫЧНЫЕ СИТУАЦИИ ПРИ ВЫЯВЛЕНИИ, РАЗВЕДКЕ И ОСВОЕНИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА В РЕСПУБЛИКЕ САХА (ЯКУТИЯ)

Ситников В.С., Павлова К.А., Севостьянова Р.Ф., Слепцова М.И.

Институт проблем нефти газа СО РАН, г. Якутск

Как известно, в мировой практике работ на нефть и газ при сопоставлении комплексных характеристик потенциально нефтегазоносных территорий основное внимание уделяется вопросом их изученности геологосъёмочными исследованиями, геофизическими работами (аэромагнитная съёмка, гравиметрия, электроразведка, сейсморазведка), колонковым и глубоким бурением, исследованиями по дешифрированию космофотоснимков, тематическими работами, научными исследованиями и др.). Максимальные показатели по изученности вышеуказанными методами свойственны территориям, где уже установлена промышленная нефтегазоносность осадочных толщ. Здесь в соответствии с общепринятой стратегией геологоразведочных работ, и стадийностью их проведения имеются результаты работ, полученные практически на всех основных стадиях изучения (региональная, поисковая, разведочная, опытно-промышленная, эксплуатационная). На других перспективных территориях, где открытие месторождений по каким-либо причинам ещё не состоялось, информация по их изученности ограничивается методами, характерными лишь для региональной или поисковой стадий. Минимальная изученность отмечается в районах, где геологоразведочные работы на нефть и (или) газ целенаправленно еще не проводились.

Согласно приведенным представлениям в условиях Западной Якутии максимальной изученностью обладают бассейн нижнего течения реки Вилюй (Вилюйский геологический район) и юго-западные территории республики (Ботуобинский геологический район). По мере накопления в них или вблизи от них новых результатов геологоразведочных работ ранее принятые геологические представления уточняются, изменяются, актуализируются. Это способствует научному развитию прежних воззрений и разработке принципиально новых идей, которые направлены в целом на оптимизацию геологоразведочного производства и повышение эффективности геологоразведочных работ.

Несостоявшаяся трагедия. В очень холодную зиму 1970-1971 гг., когда морозы достигали минус 55 градусов и ниже, на Усть-Вилюйском газовом месторождении, которое с 1967

г. поставляло газ на электростанцию в г. Якутске и обеспечивало энергоснабжение в целом в ряде населённых пунктов в центральной части республики, возникла аварийная ситуация. В одной из немногих работающих эксплуатационных скважин в чисто газовой продукции неожиданно появились пачки воды, процентное содержание которой в создавшейся водно-газовой смеси быстро увеличивалось. Аварийная скважина была срочно отключена от газопровода, подававшего газа на Якутск. Электростанция автоматически перешла на работу в аварийном режиме. Температура в городских домах упала до минимума. Под руководством Якутского Обкома КПСС, создавшего рабочую комиссию из опытных газоразведчиков Якутии, были разработаны и оперативно реализованы всевозможные меры по увеличению объемов газа, направляемого на Якутскую ГРЭС. Наряду с другими мероприятиями, в крайней западной части Усть-Вилюйского газового месторождения была заложена новая разведочная скважина №16. Она должна была вскрыть основную газовую залежь III-A в отложениях нижней юры на глубине примерно 2000 м. Неожиданно на глубине 760 м, где в проектном разрезе не ожидалось никаких газопроявлений, произошёл газовый выброс, который тут же был переведен в управляемый режим. Скважину оперативно подключили к газопроводу и положение с газоснабжением города Якутска значительно улучшилось.

Необычность этой ситуации заключается в том, что газ был получен в верхней части разреза в песчаных отложениях верхней юры. Необходимого экрана в виде толщи глинистых отложений над вскрытой газовой залежью не было. Роль крышки здесь играла маломощная пачка переслаивания песчаников и углей с редкими прослоями глин. Анализ ситуации позволил установить, что дополнительную экранирующую роль здесь сыграло наличие в разрезе скважины толщи многолетнемёрзлых пород. В итоге наметилось и в последние годы активно развивается новое направление в учении об экранах залежей нефти и газа.

Открытие Талаканского месторождения. Поисковые работы - на газ на юго-западе в 70–80-е годы XX столетия вели бывшие газоразведчики Северо-Якутской нефтеразведочной экспедиции, которые за многие годы прежних поисково-разведочных работ приобрели большой опыт на месторождениях в Вилюйском геологическом районе, то есть в условиях терригенного разреза. Первые месторождения, открытые в Ботубинском геологическом районе, также связаны с песчаными горизонтами, которые выявлены в низах платформенного чехла в рамках вендского терригенного карбонатного комплекса. На Талаканском месторождении в первых скважинах аналогов этих горизонтов не установлено. Готовилось решение о прекращении работ на этой площади. По чистой случайности именно в это время ветеран работ в Якутском нефтегазовом комплексе и опытный специалист по вопросам промысловой геофизики применительно к якутским газовым месторождениям А.В. Бунов зашёл ознакомиться с новостями в геологический отдел, а затем к главному геологу ПГО «Ленанефтегазгеология».

В неофициальной беседе он предложил перед ликвидацией талаканских скважин и в целом работ на этой площади провести испытание пластов в интервале залегания осинского карбонатного горизонта, который приурочен к низам разреза кембрия и характеризуется как региональный продуктивный горизонт. Предложение было одобрено и реализовано. В результате получили промышленный приток нефти сначала в одной скважине, затем и в других скважинах, ожидающих ликвидации. В итоге было реанимировано почти ликвидированное к этому времени направление геологоразведочных работ, связанное с поисками залежей нефти в кембрийских карбонатных отложениях, что в свою очередь привело к весьма существенному приросту запасов нефти по Республике Саха (Якутия).

Следует отметить, что в отдельных талаканских скважинах притоки нефти и газа были все-таки получены в дальнейшем и в терригенных отложениях венда, но основные запасы углеводородного сырья связаны здесь именно с карбонатными отложениями кембрийского возраста. Открытие крупного Талаканского месторождения могло не состояться еще долгие годы. По стечению обстоятельств это произошло гораздо раньше.

И еще. В 2017 г. в приказе Министерства природы и экологии Российской Федерации о первооткрывателях Талаканского нефтяного месторождения в перечне награжденных лиц фамилия А.В. Бубнова отсутствует.

Рождение надвиговой модели. После открытия первых месторождений газа и последующего разворота геологоразведочных работ на нефть и газ на юго-западе Якутии значительное внимание привлекали многочисленные структуры, выделенные и изученные А.К. Бобровым на территории соседнего Предбайкальского (позже – Предпатомского) прогиба. Постоянно отмечалось их совпадение в плане и по разрезу по данным различных исследований (геологическая съемка, сейсморазведка, гравиразведка, глубокое бурение). Это обстоятельство рассматривалось как подтверждение аналогии этой территории по строению и нефтегазоносности с высоко перспективной Непско-Ботуобинской антеклизой, выделенной А.Э. Конторовичем, Н.В. Мельниковым, В.С. Старасельцевым на краю Сибирской платформы. Несколько позже К.И. Микуленко и др. предположили, что во всех краевых прогибах по обрамлению Сибирской платформы, в том числе и в Предбайкальском краевом прогибе, следует ожидать двухчленный состав осадочного разреза (автохтонная и надвинутая аллохтонная части). В 1986 г. впервые зафиксирован на сейсмопрофиле надвиг, осложняющий Борулахскую структуру во внешней части Нюйско-Джербинской впадины. В дальнейшем был накоплен обширный фактический материал по другим площадям. По комплексу этих данных в 1996г. В.Г. Серженковым, В.С. Ситниковым, Н.А. Аржаковым была разработана надвиговая модель строения западной ветви Предпатомского регионального прогиба. Углеводородный потенциал указанных территорий резко увеличился.

Разрывные нарушения. В 60 – 70-е годы при проведении в Якутии геологоразведочных работ на газ и, в частности, при подготовке отчетных материалов по этим работам, исполнителями четко учитывались директивные указания об отсутствии в разрезе Вилуйской синеклизы каких – либо разрывных нарушений. Такой подход был обусловлен ссылками на платформенную модель развития этой территории в широком диапазоне геологического времени. На практике в разрезе мезозоя это требование было более-менее выполнимо. В отношении других более древних комплексов осадочного разреза положение оказалось более сложным.

При перемещении основных объемов геологоразведочных работ на юго-запад республики буквально в первые годы разведки Среднеботуобинского месторождения не раз возникали ситуации, практически не разрешимые без привлечения разрывных нарушений. С годами модель Среднеботуобинского месторождения стало сопоставимой с «битой тарелкой». В дальнейшем было установлено повсеместное разломно-блоковое строение вендского терригенного комплекса, широкое развитие малоамплитудных разрывных нарушений, разделяющих многочисленные неантиклинальные ловушки. Последние являются основным видом ловушек, контролирующих залежи нефти и газа в Западной Якутии. Этот вывод ведет к необходимости актуализации и оптимизации методики геологоразведочных работ на нефть и газ в указанных условиях [1].

Кемпендяйский феномен. В северо-западной части Кемпендяйской впадины в зоне ее сочленения с Сунтарским сводом при бурении Атылахской параметрической скважины №454 на границе среднего и нижнего палеозоя геотехнологической станции зафиксированы интенсивные газопроявления и аномально высокие пластовые давления с коэффициентом аномальности более 1,5. На основании этих данных здесь прогнозируется крупная зона газонакопления. Проведены дополнительные сейсморазведочные работы по детализации этой зоны. В сводовой части вновь выделенной Эсселяхской структуры была пробурена одноименная параметрическая скважина. Газонаправления отсутствуют. Кроме того, нижняя часть вскрытого здесь разреза существенно отличается от Атыяхской скважины по мощности и составу отложений. Предполагается, что допущены неточности при картировании структурного плана, намечается его оптимизация. На наш взгляд, возможны и другие варианты выбора дальнейших работ. Не исключено, что имеющиеся последние структурные построения по сейсмическим данным в определенной степени близки к реальным и для открытия крупного газового месторождения не требуется их принципиальная оптимизация. В условиях преобладания в разрезе плотных карбонатных и соленосных отложений и наличии проявлений соляной тектоники целесообразно комплексировать в рамках единой программы совместные исследования по интерпретации данных сейсморазведки и гравиразведки с выходом на прогноз зон трещиноватости, кон-

тролирующих современное расположение коллекторов сложного типа и предполагаемых газовых залежей. Дополнительные трудности с изучением нефтегазоносности Кемпендяйской впадины возможно связаны с уникальностью этой крупнейшей структуры первого порядка, созданный совместно проявлениям кембрийского и девонского соляного тектогенеза.

Тайны Сунтарского свода. При реализации на территориях Западной Якутии в 50х-60 годов XX-го столетия всесоюзной программы опорного глубокого бурения в числе районов, где произошли принципиальные изменения прежних представлений по результатам бурения Сунтарской опорной скважины, заложенной в наиболее приподнятой части одноименного свода поднятия. Последний был выделен ранее по комплексу гравимагнитных материалов. Поскольку бурение Сунтарской опорной скважины выявило, что мощность осадочного чехла в пределах свода составляет не 3 км, как было установлено ранее в проекте, а всего 0,4 км, работы на нефть и газ здесь многие годы не проводились.

В 90-х г. после проведения детальных сейсморазведочных работ по обрамлению Сунтарского свода была выделена крупная зона выклинивания докембрийских пород к юго-западу от наиболее приподнятой части свода. В результате бурения Южно-Сунтарской параметрической скважины, в разрезе которой установлены многочисленные проявления нефти и газа, выше - указанные представления о модели строения недр не подтвердились. В новой уточненной модели этот район увеличенной мощности древних толщ докембрия состоит из целого ряда тектонических блоков. При положительных тектонических движениях указанные блоки участвовали в региональном тектогенезе дифференцированно, величина денудационного среза на каждом из них была различной. Согласно новым представлениям каждый блок здесь следует, видимо, изучить и опосковать отдельно как вполне самостоятельный нефтегазоносный объект.

Краевые зоны Сунтарского свода, представленные на склонах и периклиналях древними толщами венда и раннего палеозоя, в целом характеризуются комплексом геологических условий, благоприятных для нефтегазонакопления. Особенности нефтегазоносности каждого из этих районов пока не ясны и требуют дальнейшего изучения.

Аномальные пластовые условия. На территории Якутии в процессе геологоразведочных работ установлены практически все виды геологических обстановок, известных в мировой практике. Пластовые давления, являющиеся одним из главных промысловых показателей залежей нефти и газа, на различных территориях характеризуются по-разному – от нормальных гидростатических до аномально-высоких давлений (АВПД) в Вилюйском геологическом районе и аномально-низких давлений (АНПД) на юго-западе Якутии.

В субширотном направлении к западу от нижнеюрской газовой залежи Усть-Вилюйского месторождения последовательно увеличивается стратиграфический этаж газоносности

недр. Основные залежи на газовых месторождениях Хапчагайского района имеют уже нижнетриасовый возраст. В процессе их разведки при положении забоя скважин вблизи от границы триас-пермь на Неджелинской площади происходили аварийные выбросы газа. В дальнейшем выяснилось, что аварийные газовые выбросы связаны с вскрытием газовых залежей верхнепермского комплекса с АВПД, обладающими коэффициентом аномальности более 1,6.

Указанные АВПД объясняются по-разному. Некоторые исследователи предполагают, что эти АВПД обусловлены наличием в недрах верхнепермского комплекса единой газовой залежи, контролируемой в структурном плане Хапчагайским поднятием в целом и охватывающей горизонты традиционных коллекторов и нижележащий массив плотных пород с множеством пластов субколлекторов. Амплитуда указанного мегавала и высота предполагаемой единой залежи сопоставимы и находятся в пределах 1,0-1,2 км.

Другие исследователи указанный эффект объясняют наличием гидрогеологической связи верхнепермских отложений с более глубокими продуктивными горизонтами и возможными вертикальными перетоками газа вверх по разрезу из нижнепалеозойских толщ.

При изучении новых газовых залежей, открытых в Ботуобинском геологическом районе, газоразведчики Якутии впервые выявили наличие аномально-низких пластовых давлений (АНПД). Наиболее распространены представления, согласно которым указанная аномальность обусловлена наличием в верхней части разреза осадочного чехла многолетнемерзлых пород, т.е. «вечной мерзлоты». По крайней мере, на соседних месторождениях в Иркутской области в аналогичных геологических условиях отсутствуют и мерзлота, и АНПД.

Следует подчеркнуть, что наличие в недрах вышеуказанных аномальных пластовых эффектов значительно усложняет проведение в скважинах на месторождениях разведочных и эксплуатационных работ [2].

Выводы.

1. Древняя Сибирская платформа, имеющая многоярусный осадочный разрез и весьма продолжительную историю геологического развития от докембрия до кайнозоя включительно, характеризуется различной степенью изученности разных территорий и дифференцированной сложностью их строения по площади и разрезу. По мере проведения поисково-разведочных работ и повышения степени геологической изученности исследуемых территорий появляются новые фактические данные, подтверждающие правомерность вышеуказанного тезиса. Более того, не редко необычные ситуации, установленные на площадях глубокого бурения, способствуют уточнению существующих научных представлений либо разработка новых идей и воззрений.

2. Комплексный анализ данных о необычных ситуациях, возникающих при работах на нефть и газ, позволяет также научно объяснить их природу и взаимосвязь с особенностями строения и нефтегазоносности осадочного чехла в рамках каждого структурного яруса.

Список литературы

1. Анциферов А.С., Бакин В.Е., Варламов И.П. и др. / Геология нефти и газа Сибирской платформы / Под ред. А.Э. Конторовича, В.С. Суркова, А.А. Трофимука. М.: Недра. 1981. 552 с.

2. Ситников В.С., Кушмар И.А., Баженова Т.К., Бурова И.А., Семенов В.П., Шибина Т.Д., Шостак К.В., Яценкова Л.К. Геология и нефтегазовый потенциал юго-запада Республики Саха (Якутия): реалии, перспективы, прогнозы / Под ред. В.С. Ситникова, О.М. Прищепы. Спб.: ФГУП «ВНИГРИ», 2014. 436 с.

УДК 550.8.015:551.432.83(571.56-14)

ПОСТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФУНДАМЕНТА СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО СКЛОНА АЛДАНСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ ПО МАТЕРИАЛАМ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ГЕОФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

А.П. Оболкин

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Северо-восточный (с-в) склон Алданской антеклизы (АА) граничит с крупнейшими надпорядковыми структурами Сибирской платформы: Верхояно-Колымской складчатой областью (ВКСО) с его Предверхоянским краевым прогибом (ПКП), юго-восточным замыканием Вилюйской синеклизы (ВС), Преддзугджурским вулканогенным прогибом (ПВП). Осадочный чехол сложен рядом структурно-формационных ярусов широкого стратиграфического диапазона от раннего протерозоя в Алдано-Майском прогибе (АМП), до неоген-четверичных отложений Нижнеаланской впадины, что обусловило продолжительность его изучения и различия в вариантах структурных построений.

Сейсморазведочные исследования рассматриваемой территории начаты подразделениями АО «Якутскгеофизика» в 70 гг. прошлого века в АМП и продолжаются в настоящее время. Основные результаты сейсморазведочных исследований АМП опубликованы в 2011г [1]. Отдельные особенности строения АМП освещены в [2,3].

Одним из результатов проведенных исследований последних лет явилось построение поверхности кристаллического фундамента с-в склона АА и примыкающих структур (рис.1).

При построении, автором использованы материалы ранее проведенных полевых электроразведочных, грави-магнитных, сейсморазведочных региональных исследований ориентированных, в основном, на изучение нефтегазового потенциала рассматриваемой территории.

Изученность с-в АА сейсморазведкой остается неравномерной. Наиболее плотная сеть достигнута в пределах АМП за исключением Учурской и Улканской впадин и северного склона Якутско-Амгинского мегавыступа (ЯАМВ), где сейсморазведочные исследования не проведены. Северный склон ЯАМВ и зона его сочленения с ВС и ПКП изучены электроразведочным методом магнитотеллурического зондирования (МТЗ).

Надпорядковые структуры: Предверхоянский краевой прогиб; Виллойская синеклиза; Верхояно-Колымская складчатая область.

Структуры первого порядка: Якутско-Амгинский мегавыступ; Алдано-Майский прогиб.

Структуры первого-второго порядков: Улкано-Кыллахская рифтовая зона, Батомго-Майский выступ, Нелькано-Кыллахская надвиговая зона.

Структуры второго порядка: *Выступы* – I. Якутский, II. Чурапчинский, III. Белькачинский; *Структурные носы* – IV. Хандыгкий, *Надвиговые зоны* – VI. Китчано-Томпорокская, *Впадины* – V. Линденская, VIII. Алданская, IX. Майская, X. Учурская, XI. Улканская, XIX. Токкинская. *Тектонические блоки* – VII. Алданская моноклираль, XII. Билякчанский, XX. Мевочанский. *Валы* – XIII. Дыгдинский

Локальные структуры: *Антиклинали* – 1. Билякчанкая, 2. Билирская, 3. Нижнемайская, 4. Горностахская; *Валы* – 5. Барылайский, 6. Куолумский,

-Выступы кристаллического фундамента: XIV-Кадарский; XV-Ингилийский; XVI-Омнинский; XVII-Батомгский; XVIII-Учурский.

Вулкано-плутонические структуры мелового возраста: XXI-Кет-Капский; XXII-Преддзугджурский вулканический прогиб.

Выделение высокоомного опорного горизонта в геоэлектрическом поле северного склона ЯАМВ и его привязка к разрезу Ивановской параметрической скважины дало основания для его отождествления с поверхностью кристаллического фундамента. Вместе с тем, известные ограничения в точности определения глубины залегания геоэлектрических горизонтов МТЗ позволяют оценивать структурные построения северного склона ЯАМВ только, как предварительные.



Рис. 2. Условные обозначения к рис.1.

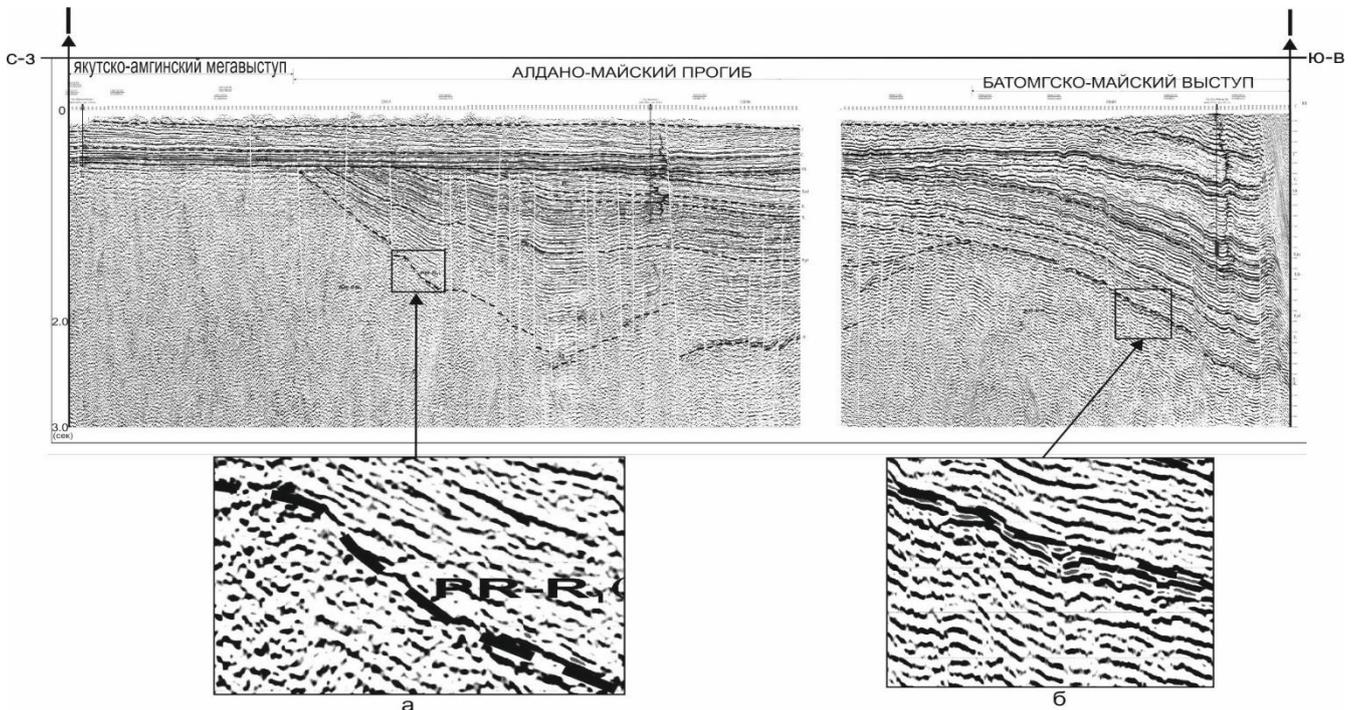


Рис. 3 Геолого-геофизический разрез по линии I-I

Сейсморазведочные исследования методом общей глубинной точки с 60 кратным перекрытием (МОГТ X 60) и с регистрацией сейсмического сигнала до 5 сек, начатые в 2005г, позволили изучить осадочный чехол и внутреннее строение образований фундамента до глубин 15 км. При интерпретации сейсморазведочных материалов помимо стандартной методики, применялась сейсмостратиграфия (СС)[4]. По результатам работ выделен ряд сейсмофациальных комплексов (СФК) различного генезиса, в том числе поверхности фундамента, что дало возможность построить структурную карту его поверхности во всех районах изученных сейсморазведкой рис.1. В с-в части АМП проведенными исследованиями выявлены СФК поверхности фундамента различного типа (рис.3). На большей части рассматриваемой территории СФК поверхность фундамента характеризуется слабоконтрастными, непротяженными отраженными волнами (ОВ), что не давало возможности его выделения в виде отражающего

горизонта (ОГ) и его картирования стандартными методами (рис.3 а). В этих районах, построение поверхности фундамента проведено на основании анализа волновой картины методами СС анализа. Построение проведено путем пересчета структурных построений по вышележащему ОГ в основании осадочного чехла (рис.3 а) на кровлю фундамента. В основном, это ОГ VR соответствующий основанию вендских отложений и R1 – подошва рифейских отложений. В с-в части рассматриваемой территории в пределах Алданской впадины, с-в склона ЯАМВ и примыкающей части ПВКП выявлен СФК залегающий на поверхности фундамента. В сейсмическом волновом поле он проявляется в виде низкочастотной протяженной, одно-двухфазной ОВ высокой амплитуды (рис.3б). ОГ появляется в разрезе к востоку от Хочомской скважины, в связи, с чем, его стратиграфическая приуроченность определена по результатам СС анализа. СФК фундамента прослежен под надвиговыми комплексами ВКСО до глубин 13000м, где он является основным СФ репером (рис.1). Выделенные структурные элементы, границы и локальные объекты, показанные на рис. 1 будут рассмотрены в готовящихся публикациях.

Южная часть Учурской и Улакнская впадины, выходят на дневную поверхность. Они изучены геологической съемкой, грави-магнитогравиразведкой и научными исследованиями [5-7]. К юго-западу и югу Учурская впадина по данным геологической съемки разделяется на две ветви юго-восточную и юго-западную [5,6] (рис.1). Юго-восточная ветвь с ее вулканотерригенной рифтогенной Улканской впадиной раннепротерозойского времени заложена улканским и уянским осадочно-вулканогенными комплексами (рис.1) [5-7]. Изучение изданных карт потенциальных полей [5-7] показало, что в аномальном гравиметрическом и магнитном полях структуры фундамента АМП находят отражение [3]. Батомгско-Майский (БМ) горст-антиклинорий проявляется в виде 13 крупных, локальных блоков в аномальном магнитном и гравитационном полях (рис.4). Улкано – Кыллахская (УК) рифтовая зона проявляется в аномальном поле силы тяжести в виде полосы отсутствия по простиранию и, контрастными в крест простирания рифта, градиентами границ крупных блоков. Осевая часть рифта прослеживается в виде узкой, ломаной, прерывистой зоны соединяющей локальные минимумы аномального поля силы тяжести. По результатам анализа выделены границы проявления УК рифтовой зоны, которая проявляется в потенциальных полях как сплошная шовная зона отделяющая БМ выступ от примыкающих тектонических структур с-в склона АА (Рис.4). На востоке и юго-востоке УК рифтовая зона граничит с наложенными рифтовыми зонами PZ-MZ-KZ возраста. Исходя из особенностей потенциальных полей, на основе анализа строения изученной сейсморазведкой северной части АМ прогиба, автором выполнены структурные построения поверхности фундамента в южной и юго-восточной части БМ горст-антиклинория и УК рифтовой зоны (рис.1). По материалам изучения потенциальных полей АМ прогиба готовится публикация.

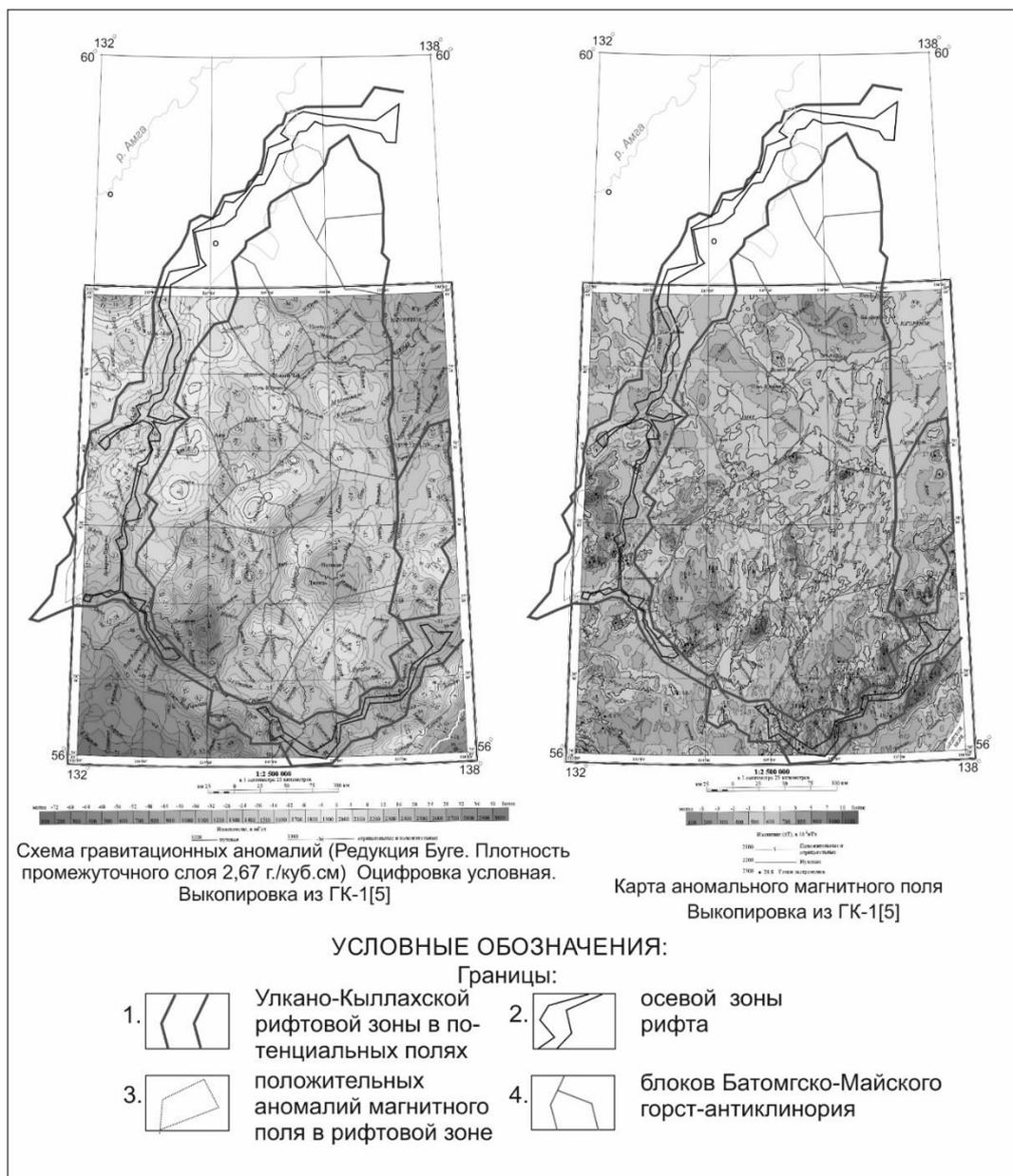


Рис.4. Результаты интерпретации потенциальных полей по материалам ГК-1000 (третье поколение) листа О-53[5].

Обсуждение результатов. Геофизические материалы совместно с материалами геологической съемки, данными глубокого бурения, дали возможность оценить глубину залегания кристаллического фундамента С-В склона АА и примыкающих структур. Рассматриваемая территория характеризуется, в целом, благоприятными условиями для постановки геофизических работ с целью изучения проявлений осадочного чехла и образований фундамента в сейсмическом, геоэлектрическом, гравиметрическом и магнитном полях. Приведенные структурные построения не являются окончательными и будут уточняться по мере дальнейших исследований.

Список литературы

1. Оболкин А.П., Севостьянов С.Ю., Егошин А.А., Дьяконова В.А. Новые данные по геологии Алдано-Майского прогиба. Отечественная геология. – 2011.- №6.- С.21-26.

2. Оболкин А.П., Севостьянов С.Ю., Григорьева Т.И., Дьяконова В.А., Фаррахов А.К. Строение и перспективы нефтегазоносности малгинской и тоттинской свит керпильской серии среднего рифея Алдано-Майского прогиба по данным сейсморазведки. Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всероссийской научно-практической конференции, 23-25 июля 2015. отв. редактор Сафронов А.Ф. Якутск, 2015 - С.41-44
3. Оболкин А.П. Структуры Алдано-Майского прогиба по данным сейсморазведки. Геология и минерально-сырьевые ресурсы северо-востока России. Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции 10-12 апреля 2019г. ИГАИБМ, СВФУ, АН РС(Я), ЯО РМО, Якутск, 2019. (т 2) С. 86-90.
4. Пейтон Ч., Вейл П.Р., Грегори А.П., Митчем Р.М. мл., Шерифф Р. Сейсмическая стратиграфия. Использование при поисках и разведке нефти и газа. МИР, Москва, 1982. (т1) –С. 375, (т2) –С.486.
5. Дымович В. А., Васькин А. Ф., Опалихина Е. С., Кисляков С. Г. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 1 000 000 (третье поколение). Серия Дальневосточная. Лист О-53 – Нелькан. Объяснительная записка. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2012 г. 364 с. + 2 вкл.
6. Митрофанова Н. Н. и др. Легенда Алдано- Забайкальской серии листов Государственной геологической карты Российской Федерации масштаба 1 : 1 000 000 (третье поколение). Иркутск, 2009
7. Радьков А. В., Молчанов А. В., Терехов А. В., Беленко Е. В. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Алдано-Забайкальская. Лист О-52 – Томмот. Объяснительная записка. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2016. 276 с. + 3 вкл.

УДК 622.279.72:622.691.4

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕБИТА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СКВАЖИН
ОТРАДНИНСКОГО ГКМ НА ОПАСНОСТЬ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ
В ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЕ ПЛАСТА, СКВАЖИНАХ И ИХ ШЛЕЙФАХ**

Бондарев Э.А., Рожин И.И., Аргунова К.К.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Главным стимулом изучения процессов гидратообразования при добыче газа стало появление крупных центров газодобывающей промышленности на Крайнем Севере нашей страны. Как известно, эти районы характеризуются наличием толщи многолетней мерзлоты,

глубина которой достигает 1500 м. В результате температура газосодержащих пород оказывается довольно низкой, а неизбежное ее понижение при добыче газа приводит к созданию условий благоприятных для образования гидратов природного газа либо непосредственно в призабойной зоне газоносных пластов, либо в стволе газовых скважин и их шлейфах.

В данной работе методами вычислительного эксперимента оценена возможность гидратообразования для Отраднинского ГКМ, т.к. эксплуатация скважин №314-2 и №314-3 свидетельствует о том, что наиболее вероятной причиной осложнений является образование газовых гидратов как в призабойной зоне, так в стволе скважин и их шлейфах. Продуктивный горизонт телгеспитской свиты пластовой системы Vtlg (отложения венда) отличается аномально низкой пластовой температурой (14.5°C). Эта особенность является причиной низкой температуры газа на устье скважины (-1°C) и на входе в газосепаратор. В свою очередь при проведении промышленных исследований скважины это приводит к чрезмерно низкой температуре газа в сепараторе (ниже -20°C). Поэтому в течение всего времени работы скважин в затрубное пространство подается метанол в количестве 30-40 л/час.

На *рис. 1* представлены равновесные условия образования гидратов природных газов, отобранных с устья скважин и с блок-бокса установки комплексной подготовки газа (УКПГ) в зимнее время. Эти условия определены по методике Слоана [1] при известном компонентном составе газов, который соответствует оптимальному режиму работы скважин и приведен в *табл. 1*. Так как полученные составы газов практически не зависят от режима работы скважин, равновесные условия гидратообразования будут идентичными. Также равновесные условия гидратообразования не зависят от сезона года, т.е. они будут такими же в летнее и зимнее время, из-за того, что содержание основных гидратообразующих компонентов (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$) в составе газа изменяется незначительно (см. *табл. 2*).

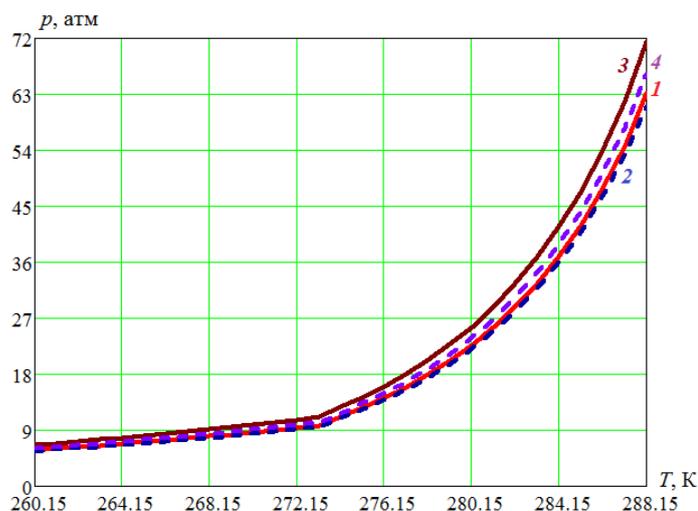


Рис. 1. Равновесные условия гидратообразования для природного газа Отраднинского ГКМ, отобранного: 1, 3 – с устья скважин (сплошные кривые); 2, 4 – с блок-бокса (штриховые линии); 1, 2 – скважина №314-2; 3, 4 – скважина №314-3

Таблица 1. Компонентный состав газов при оптимальном режиме работы скважин №314-3 и №314-2 (с устья скважины и с блок-бокса УКПГ)

№	Наименование компонента	Оптимальный режим работы скважин			
		№314-3		№314-2	
		№1 (устье скв.)	№3 (блок-бокс)	№7 (устье скв.)	№9(10) (блок-бокс)
		Содержание компонента, % мол.			
1	Метан	84.18	83.09	83.12	83.09
2	Этан	3.97	4.47	4.29	4.05
3	Пропан	1.34	1.48	1.69	1.85
4	<i>i</i> -бутан	0.107	0.241	0.281	0.262
5	<i>n</i> -бутан	0.424	0.561	0.621	0.802
6	<i>i</i> -пентан	0.0645	0.1029	0.2395	0.2159
7	<i>n</i> -пентан	0.1503	0.1701	0.2430	0.3030
8	<i>n</i> -гексан	0.0272	0.0750	0.1505	0.0741
9	Диоксид углерода	0.066	0.143	0.075	0.065
10	Азот	9.48	9.49	9.16	9.10
11	Гелий	0.136	0.150	0.103	0.156
12	Водород	0.055	0.027	0.027	0.032

Таблица 2. Компонентный состав проб газов, отобранных с устья скважины №314-3 при разных режимах работы в летнее и зимнее время

№	Наименование компонента	Режим работы скважины			
		допустимый		оптимальный	
		№5	№1*	№8	№1*
		Содержание компонента, % мол			
1	Метан	84.95	83.89	85.54	84.18
2	Этан	4.43	4.11	4.47	3.97
3	Пропан	1.24	1.4	1.29	1.34
4	<i>i</i> -бутан	0.139	0.166	0.17	0.107
5	<i>n</i> -бутан	0.424	0.451	0.446	0.424
6	<i>i</i> -пентан	0.1141	0.1044	0.1142	0.0645
7	<i>n</i> -пентан	0.1897	0.1346	0.1759	0.1503
8	<i>n</i> -гексан	0.1383	0.0469	0.1321	0.0272
9	Диоксид углерода	0.052	0.079	0.047	0.066
10	Азот	8.14	9.46	7.44	9.48
11	Гелий	0.122	0.123	0.14	0.136
12	Водород	0.0609	0.0351	0.0348	0.055

* Данные за зимнее время

При сравнении термобарических условий (рис. 1) получено, что область гидратообразования для газа со скважины №314-3 сужается в отличие для газа со скважины №314-2. Это означает, что при заданной температуре для скважины №314-3 гидраты могут образоваться при более высоком давлении, а при заданном давлении – при более низкой температуре.

Рассматривается сопряженная задача теплового взаимодействия добывающих скважин с многолетнемерзлыми горными породами, которая сводится к решению дифференциальных уравнений, описывающих неизотермическое течение газа в скважине, и уравнения распространения тепла в горных породах с соответствующими условиями сопряжения. В случае шлейфов скважин задача является несопряженной, т.е. температура окружающей среды считается неизменной за достаточно короткое время закупорки проходного сечения трубы гидратами. При этом в квазистационарной математической модели образования гидратов в скважинах и шлейфах учитывается зависимость коэффициента теплопередачи от газа к внутренней стенке трубы от изменяющейся со временем площади проходного сечения.

Для описания образования и отложения гидратов в трубах используется квазистационарная математическая модель [2 - 4], в которой движение несовершенного газа в скважинах и шлейфах описывается в рамках трубной гидравлики, а динамика образования гидрата – в рамках обобщенной задачи Стефана, в которой температура фазового перехода «газ+вода – гидрат» существенно зависит от давления в потоке газа. В области горных пород от забоя скважины до подошвы многолетней мерзлоты коэффициенты в уравнении теплопроводности являются постоянными, и его решение выполняется стандартными методами. В области многолетней мерзлоты для численного решения задачи типа Стефана используется метод Самарского-Моисеенко [5].

Приведем основные результаты вычислительного эксперимента для скважины №314-3 и её шлейфа в отсутствие ингибитора гидратообразования. Расчеты выполнялись при следующих значениях параметров (их обозначения приняты по [2 - 4]): эмпирические коэффициенты, найденные путем аппроксимации кривой термодинамического равновесия гидратообразования, $a = 7.783$ К, $b = 165.187$ К; газовая постоянная $R = 453.846$ Дж/(кг·К); критические параметры газа $p_c = 4.5$ МПа, $T_c = 194.11$ К; суммарный коэффициент теплопередачи $\alpha = 5.82$ Вт/(м²·К); коэффициент гидравлического сопротивления $\psi = 0.02$; плотность гидрата $\rho_h = 920$ кг/м³; удельная теплота гидратообразования $q_h = 510000$ Дж/кг; коэффициент теплопроводности гидрата $\lambda_h = 1.88$ Вт/(м·К); коэффициент теплопроводности газа $\lambda_g = 0.0307$ Вт/(м·К); удельная теплоемкость газа при постоянном давлении $c_p = 2300$ Дж/(кг·К); динамическая вязкость газа $\eta_g = 1.3 \cdot 10^{-5}$ Па·с; температура фазового перехода «лед – вода» $T_{ph} = 273.15$ К; удельная теплота фазового перехода «лед – вода» $q_{ph} = 334400$ Дж/кг; для скважины – диаметр трубы до образования гидрата $d_0 = 0.168$ м, глубина $L = 2535$ м, угол наклона $\varphi = 90^\circ$, начальное пластовое давление $p_0 = 18.22$ МПа,

начальная пластовая температура $T_0 = 287.65$ К, мощность многолетней мерзлоты $H = 300$ м, температура на забое $T_{e0} = 287.91$ К, температура мерзлых горных пород $T_s = 272.15$ К, геотермические градиенты в мерзлых и талых горных породах $\Gamma_1 = 0.0067$ К/м, $\Gamma_2 = 0.0033$ К/м; для шлейфа – $d_0 = 0.159$ м, $L = 850$ м, $\varphi = 0^\circ$, $p_0 = 12.236$ МПа, $T_0 = 272.15$ К. Массовый расход газа 1.88 кг/с соответствует оптимальному режиму работы скважины, 2.59 кг/с – допустимому режиму. Кроме дебитов эти режимы отличаются различными давлениями в трубном и затрубном пространствах, которые определяются диаметром измерительной шайбы.

В качестве физических характеристик горных пород для этих месторождений приняты свойства, представленные в *табл. 3*. По геологической характеристике разреза скважин верхний слой состоит из аллювиальных суглинков, песков и галечников различного петрографического состава. Средний слой представлен из мергелей, доломитов, известняков, аргиллитов и алевролитов, а нижний слой – в основном из доломитов и ангидрито-доломитов с прослойками известняков, каменных солей, ангидритов, алевролитов, аргиллитов и мергелей. Теплопроводность горных пород в талом λ_{th} и мерзлом λ_{fr} состояниях с учетом их влагонасыщения, а также их плотность ρ , влажность ω и удельные теплоемкости в сухом состоянии были взяты из работ [6, 7]. В *табл. 3* C_{th} и C_{fr} – объемные теплоемкости горных пород в талом и мерзлом состояниях, соответственно.

Таблица 3. Физические параметры горных пород

Интервал глубин, м	ρ , кг/м ³	ω , д.е.	λ_{th} , Вт/(м·К)	λ_{fr} , Вт/(м·К)	C_{th} , кДж/(м ³ ·К)	C_{fr} , кДж/(м ³ ·К)
0 – 30	1900	0.23	1.20	2.57	3868	2950
30 – 135	2440	0.05	2.26	2.67	3280	3178
135 – L	2800	0.01	3.56	3.74	3186	3127

Прежде всего, отметим, что гидратная пробка может образоваться вблизи устья скважины, то есть по всему стволу скважины температура газа ниже равновесной температуры гидратообразования. При оптимальном режиме температура газа уменьшается до 269.4 К, а при допустимом режиме – до 268.6 К. Уменьшение проходного сечения сопровождается резким падением давления вблизи устья скважины: при оптимальном режиме давление газа уменьшается до 12.61 МПа, а при допустимом режиме – до 10.99 МПа.

Рис. 2 иллюстрирует изменения площади проходного сечения скважины для двух значений массового расхода. Видно, что образование гидратов происходит по всему стволу скважины, но наиболее интенсивно этот процесс идет в его верхней части, примерно соответствующей мощности многолетней мерзлоты (300 м).

С увеличением массового расхода длительность процесса полной закупорки скважины гидратами уменьшается: для оптимального режима она составляет 10.04 часа, для допустимого режима – 7.84 часа. При этом на забое будет перекрыто 30% проходного сечения (рис. 2). Физически такое различие в динамике объясняется тем, что при меньшем расходе газ не успевает существенно охладиться, а вклад эффекта дросселирования при сравнительно небольшом перепаде давления также невелик. Сужение проходного сечения в приустьевой зоне сопровождается резким падением давления и температуры за счет дросселирования. При этом изменение проходного сечения будет менее резким, чем изменение давления, так как снижение давления благоприятно влияет на условия гидратообразования, понижая равновесную температуру.

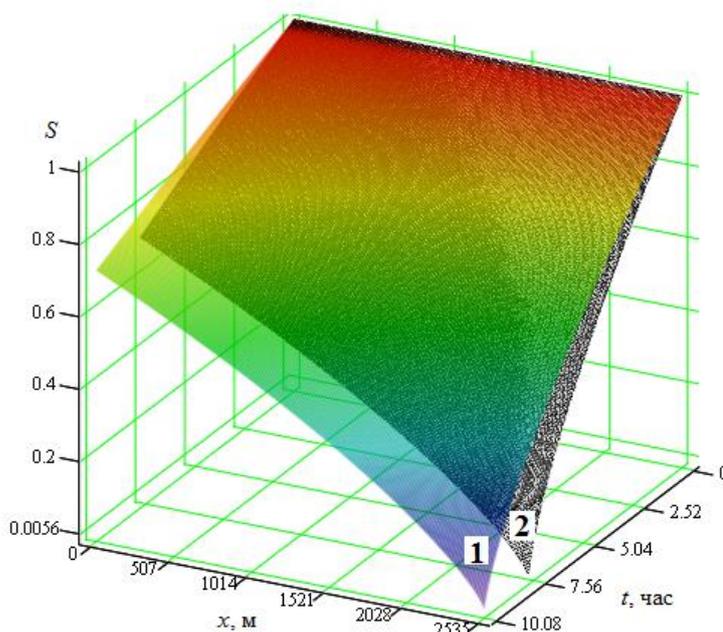


Рис. 2. Изменение площади проходного сечения скважины №314-3 Отраднинского ГКМ по глубине и во времени:

1 – $M = 1.88$ кг/с (оптимальный режим); 2 – $M = 2.59$ кг/с (допустимый режим)

При этом наиболее интенсивное протаивание происходит вблизи подошвы мерзлоты, что объясняется сравнительно высокой температурой газа, а радиус протаивания мерзлых пород обратно пропорционален массовому расходу – 0.42 м при оптимальном режиме, 0.39 м при допустимом режиме.

Для скважины №314-2 полная закупорка устьевой части скважины при указанном оптимальном дебите происходит приблизительно за 6.38 часов, а при допустимом режиме в отсутствие ингибитора гидратообразования закупорка может происходить за 4.99 часов. Уменьшение длительности процесса полной закупорки скважины гидратами объясняется наличием здесь мощной толщи многолетнемерзлых пород (680 м) [8]. В этом случае температура газа на устье скважины №314-2 по сравнению с температурой для скважины №314-3 будет ниже: при опти-

мальном режиме она равна 266.7 К, при допустимом режиме – 231.8 К. Соответственно, давление газа уменьшается до 11.55 МПа при оптимальном режиме, при допустимом режиме – практически до нуля. Радиус протаивания горных пород при оптимальном режиме составляет примерно 0.44 м на подошве многолетнемерзлых пород, при допустимом режиме – 0.40 м.

Перейдем к анализу результатов вычислений для шлейфов скважин. На *рис. 3* представлены поля безразмерного проходного сечения шлейфа при среднемесячных значениях температуры воздуха в январе и в июле. В зимнее время газ охлаждается за счет его дросселирования и теплового взаимодействия с холодным воздухом. Видно, что гидратная пробка на входе в УКПГ может образоваться за достаточно короткое время: 3.95 часов при оптимальном режиме и 3.27 часов при допустимом режиме. В этом случае на выходе из скважины будет перекрыто примерно 40% проходного сечения шлейфа (*рис. 3а*). Аналогичные результаты были получены для шлейфа скважины №314-2. В этом случае гидратная пробка на входе в УКПГ может образоваться за такое же время, как для шлейфа скважины №314-3: при оптимальном режиме за 3.97 часов и при допустимом режиме за 3.28 часов.

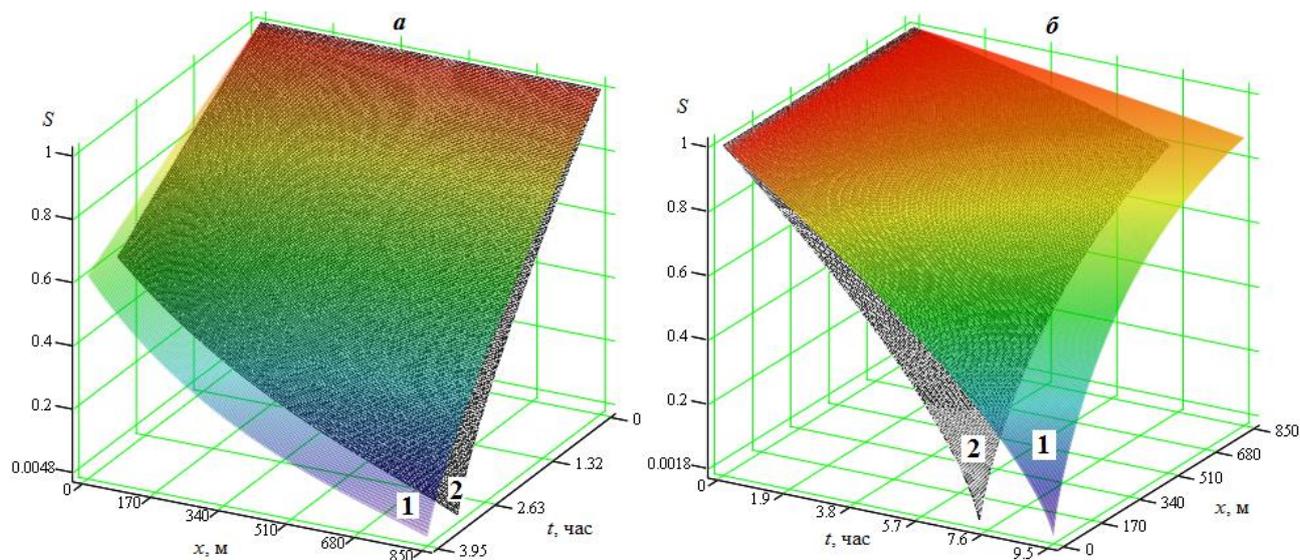


Рис. 3. Изменение площади проходного сечения шлейфа скважины №314-3 Отраднинского ГКМ по глубине и во времени: а) в январе; б) в июле;
1 – $M = 1.88$ кг/с (оптимальный режим); 2 – $M = 2.59$ кг/с (допустимый режим)

В летнее время интенсивность гидратообразования будет меньше. В отличие от предыдущего случая температура газа возрастает по длине шлейфа, но она всюду ниже равновесной температуры гидратообразования и со временем это различие возрастает. Поэтому гидратная пробка может образоваться на выходе из скважины: при оптимальном режиме за 9.5 часов, при допустимом – за 7.33 часа. На входе в УКПГ свободным от гидратов остается 87% проходного сечения при оптимальном, 80% – при допустимом режимах (см. *рис. 3б*). Для шлейфа скважины №314-2 получены такие же результаты вычислений.

Далее рассмотрена задача отбора газа через одиночную скважину, расположенную в центре круговой залежи, в постановке которой используется система уравнений неизоэтермической фильтрации несовершенного газа в пористой среде, где перенос энергии за счет теплопроводности считается пренебрежимо малым по сравнению с конвективным переносом [2, 9]. На забое скважины задается постоянный массовый расход газа. На контуре питания задаются условия, моделирующие отсутствие потоков фильтрующегося газа и тепла, то есть моделируется водонапорный режим отбора газа. Поставленная задача решается методом конечных разностей с использованием итерационного алгоритма. В вычислительном эксперименте изучалось влияние массового расхода на забое скважины, т.е. влияние интенсивности отбора газа, на динамику изменения температуры и давления в пласте.

Приведем результаты расчетов, выполненных при вышеприведенных и следующих исходных данных (обозначения приняты по [2, 9]): радиус скважины $r_w = 0.084$ м, радиус контура питания $r_k = 100.084$ м, пористость $m = 0.09$, коэффициент проницаемости $k = 0.0634 \cdot 10^{-12}$ м², мощность газоносного пласта $H = 6.3$ м, объемная теплоемкость газонасыщенной пористой среды $c_r = 6 \cdot 10^6$ Дж/(м³·К).

Вычисления показали, что изменения поля температур существенны только при интенсивном воздействии на газоносный пласт. Однако, даже в этом случае они локализованы в узкой зоне вблизи скважины. На забое температура вначале резко понижается, а затем она почти постоянна и незначительно ниже начальной пластовой (в приведенном примере это понижение составило 0.07 К). На достаточном расстоянии от забоя наблюдается лишь незначительное понижение температуры со временем. Получено, что при интенсивном воздействии на пласт давление существенно изменяется во всех точках пласта, оно со временем уменьшается и практически равномерно распределено по всему пласту за исключением области вблизи скважины.

Для прогноза возможного образования гидратов при отборе газа предложен следующий подход: из решения задачи неизоэтермической фильтрации несовершенного газа определяются поля давления и температуры, которые затем сравниваются с равновесными условиями образования гидратов в призабойной зоне скважины (рис. 4).

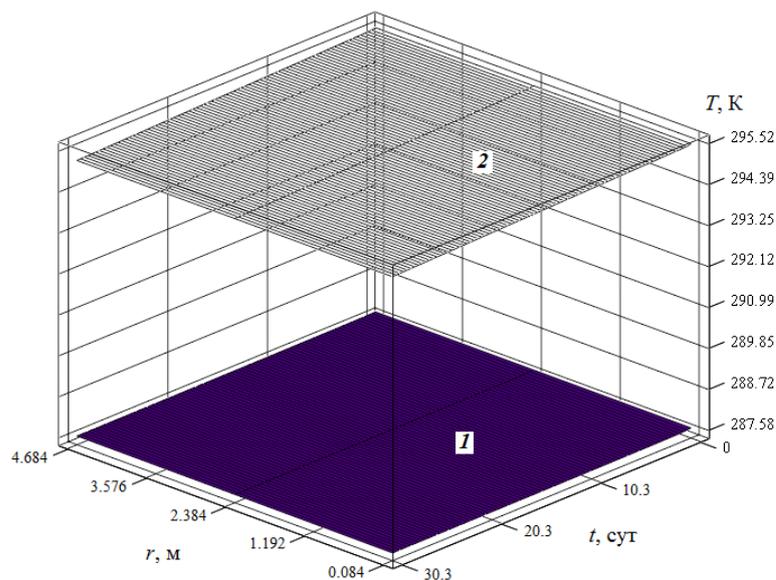


Рис. 4. Температурное поле в призабойной зоне скважины №314-3 при массовом расходе 2.59 кг/с:
1 – температура газа, 2 – равновесная температура гидратообразования

Сопоставление функциональной зависимости равновесной температуры гидратообразования от давления $T_h(p) = a \ln p + b$ с реальным распределением этих параметров в газоносном пласте показало, что температура газа даже при интенсивном отборе всегда ниже равновесной температуры гидратообразования (рис. 4), т.е. без ввода ингибиторов в призабойной зоне гидраты будут образовываться.

Пластовые условия Отрадинского ГКМ соответствуют условиям гидратообразования в призабойной зоне, несмотря на незначительное падение температуры и давления при отборе газа. Однако наличие засоленных пластовых вод, вероятно, способствует тому, что гидратонасыщенность призабойной зоны будет незначительной.

Результаты вычислений свидетельствуют о том, что образование гидратов в призабойной зоне пласта, скважинах и шлейфах – сложный процесс, достоверный прогноз которого, а следовательно, и обеспечение безопасности добычи газа, возможен только при комплексном рассмотрении таких факторов как дебит газа и его состав, глубина скважины (длина шлейфа), пластовые, коллекторские и геотермические условия, а также состояние скважины перед пуском. В то же время анализ показывает, что образование гидратов в скважинах, даже при низких пластовых температурах и мощном слое многолетней мерзлоты, занимает достаточно большой промежуток времени, позволяющий оперативно предотвратить создание аварийных ситуаций в системах газоснабжения. Для скважины №314-2 Отрадинского месторождения отбор газа можно вести в течении примерно 5 суток, а затем вводить метанол, временно останавливая добычу [8].

Работа выполнена в рамках госзаказа Министерства науки и высшего образования РФ №0377-2018-0002.

Список литературы

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. – Boca Raton: Taylor&Francis Group/CRC Press, 2008. – 720 p.
2. Термогидродинамика систем добычи и транспорта газа / Э.А. Бондарев, В.И. Васильев, А.Ф. Воеводин, Н.Н. Павлов, А.П. Шадрина. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1988. – 272 с.
3. Бондарев Э.А., Рожин И.И., Аргунова К.К. Моделирование образования гидратов в газовых скважинах при их тепловом взаимодействии с горными породами // Инженерно-физический журнал, 2014. – Т. 87, №4. – С. 871-878.
4. Бондарев Э.А., Рожин И.И., Аргунова К.К. Особенности математического моделирования систем добычи и транспорта природного газа в арктической зоне России // Записки Горного Института, 2017. – Т. 228. – С. 705-716.
5. Самарский А.А., Моисеенко Б.Д. Экономичная схема сквозного счета для многомерных задач Стефана // Журнал вычисл. математики и матем. физики, 1965. – Т. 5, №5. – С. 816-827.
6. Семенов В.П., Железняк М.Н., Кириллин А.Р., Жижин В.И. Теплопроводность осадочных горных пород Лено-Виллюйской нефтегазоносной провинции // Криосфера Земли, 2018. – Т. XXVII, №5. – С. 30-38.
7. Семёнов В.П. Геотемпературное поле и криолитозона Виллюйской синеклизы: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.08 / Семёнов Валерий Петрович. – Якутск, 2018. – 174 с.
8. Анализ работы эксплуатационной скважины №314-2 Отраднинского ГКМ в режиме ОПЭ в 2009-2012 гг.: отчет о НИР / ИПНГ СО РАН. – Якутск, 2012. – 30 с.
9. Бондарев Э.А., Аргунова К.К., Рожин И.И. Плоскопараллельная неизотермическая фильтрация газа: роль теплопереноса // Инженерно-физический журнал, 2009. – Том 82, №6. – С. 1059-1065.

УДК 622.3:569.14

О «ЛАБОРАТОРИИ ТЕХНОЛОГИЙ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ МАМОНТОВОЙ ФАУНЫ» ЯНЦ СО РАН

Петухова Е.С., Христофоров И.И., Николаева Н.Н., Горохов И.В., Петрова Т.Ф.,

Петров В.В., Петрова Т.Н.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

С начала 2019 г. на базе Якутского научного центра СО РАН открыт новое подразделение: «Лаборатория технологий добычи и переработки сырья мамонтовой фауны». Целесообразность открытия новой лаборатории в Республике Саха (Якутия) обусловлена прежде всего

тем, что до 80% ресурсов мамонтовых бивней, а также других остатков мамонтовой фауны сосредоточены именно в этом регионе. Республика является единственным в мире регионом устойчивого, систематического промысла ископаемой мамонтовой кости. Остатки древних животных несут большой объем уникальной научной информации и могут быть использованы кроме традиционной палеонтологии в самых передовых направлениях современной науки: биотехнологии, генетике. Поэтому для повышения приоритета России в этой области научных знаний необходимо проведение серьезных научных исследований, которые, безусловно, будут иметь высокий уровень востребованности в мире.

На данный момент в республике уже существует ряд научных подразделений, занимающихся исследованиями остатков фауны эпохи плейстоцена. Одним из ведущих подразделений в данной области научных знаний является «Отдел изучения мамонтовой фауны» Академии наук Республики Саха (Якутия), руководителем которой является к.б.н. Протопопов Альберт Васильевич. Основными направлениями исследований являются комплексные исследования мамонтовой фауны на территории Республики Саха (Якутия), изучение биологических аспектов мамонтовой фауны, а также палеонтологические исследования конкретных объектов мамонтовой фауны, обнаруженных на территории республики. Отдел сформирован в 2011 г. За время существования сотрудниками отдела обнаружены и исследованы уникальные остатки фауны изучаемого исторического периода – остатки мамонтов, в том числе, с сохранившимися мягкими тканями, костные останки древнего сайгака, трогонтериевого слона, плейстоценового волка и т.п. [1].

Одним из ведущих научных и культурных центров по изучению мамонтовой фауны, среды ее обитания и пропаганды научных знаний является Лаборатория-музей мамонтовой фауны им. П.А. Лазарева Северо-Восточного Федерального университета им. М.К. Аммосова. Руководителем лаборатории музея в настоящее время является к.б.н. Семен Егорович Григорьев. Данное подразделение сформировано в 1991 г. До создания Музея мамонта практически все находки ископаемых животных, найденные на территории Якутии, вывозились в центральные институты (Москвы, Санкт-Петербурга, Новосибирска). С созданием музея появилась возможность проводить полноценные комплексные исследования и оставлять их на экспонирование и хранение в г. Якутске. За время существования сотрудникам музея удалось собрать значительную коллекцию костных остатков практически всех представителей мамонтовой фауны Северо-Восточной Сибири и уникальных останков ископаемых млекопитающих с мягкими тканями. В настоящее время остеологическая коллекция Музея мамонта насчитывает 1450 единиц хранения. Среди экспонатов с мягкими тканями такие уникальные находки последних лет как неполная туша Верхоянской лошади (2009 г., абсолютный возраст 4450 лет), целая мумия детеныша бизона из окрестностей пос. Батагай (2009 г., 8200 лет), туша лосенка

с полуострова Буор-Хая (2010 г., 9000 лет), мумия ископаемого хищника из Усть-Янского района (2011 г., 12450 лет), голова лисицы с полностью сохранившимся кожным покровом и мягкими тканями из Абыйского района (2012 г.). За исключением голоценовой лошади аналогов этим находкам в мире нет. Поэтому они имеют огромную научную и музейную ценность. Музей активно занимается научно-исследовательской работой, выполняет международные и республиканские научные проекты по уникальным находкам, организует полевые работы на местонахождения мамонтовой фауны. Сотрудниками музея за последние двадцать лет были раскопаны и изучены практически все важные находки животных мамонтовой фауны, обнаруженные на территории Якутии – Максунуохский мамонт, Юкагирский мамонт, Оймяконский и Хромской мамонты, Колымский шерстистый носорог и др. [2].

Научными исследованиями в области изучения генома древних животных занимается Международный центр коллективного пользования "Молекулярная палеонтология", являющийся подразделением Научно-исследовательского института прикладной экологии Севера им. Д.Д. Саввинова Северо-Восточного Федерального университета им. М.К. Аммосова. В подразделении при поддержке ведущих зарубежных специалистов проводятся научные исследования в области изучения ДНК и клеток ископаемых остатков животных мамонтовой фауны, в том числе, поиск и изучение целых (жизнеспособных) клеток вымерших животных, исследования происхождения генофонда современных и древних животных, реконструкция палеоэкологической обстановки в Якутии в позднем плейстоцене и т.п., процессов domestikации животных [3].

Таким образом, анализ деятельности существующих подразделений, занимающихся исследованиями мамонтовой фауны, показал, что основными направлениями их деятельности являются биолого-генетические, исторические и палеонтологические направления. Несомненно, существуют направления, не охваченные деятельностью данных подразделений, к которым следует отнести поиск новых экологически безопасных методов добычи сырья мамонтовой фауны, а также изучение сырья мамонтовой фауны как объекта изучения науки о материалах. Именно эти направления будут основными в Лаборатории технологий добычи и переработки сырья мамонтовой фауны.

Основной негативный характер способов поиска и добычи остатков мамонтовой фауны в настоящее время заключается в том, что они находятся практически на уровне первобытных. Поиск остатков мамонтовой фауны носит случайный характер, практически не используются современные методы поиска с использованием современных научных и геологических приборов, применяющихся при разведке других полезных ископаемых (георадары, анализ космических снимков и т.д.). Технологическим новшеством последнего десятилетия является использование водяных пульп, которые ускоряют раскопки и обеспечивают относительную сохран-

ность материала по сравнению с механическим способом добычи. Однако этот способ экологически опасен и затруднен в случае находок в отдалении от водоемов. Необходимость особого внимания к проблеме добычи сырья мамонтовой фауны связана с ускорением таяния вечной мерзлоты. Тающая вечная мерзлота обнажает тысячи остатков вымерших животных, поэтому именно сейчас необходимы исследования по интенсификации и повышению качества методов и способов поиска и разработки местоположений мамонтовой фауны.

Ряд существенных вопросов имеется в области знаний, связанных с изучением остатков мамонтовой фауны как материала, предназначенного для изготовления сувенирной продукции.

Рассматривая процесс в целом можно выявить ряд существенных практических задач. Одной из таких задач является необходимость обеспечить сохранность добытого сырья непосредственно после извлечения из грунта. Бивень мамонта – драгоценный материал, однако, в силу своего древнего возраста (а это не менее 10000 лет) сохранился он далеко не весь в хорошем состоянии. Это объясняется прежде всего местом откуда его извлекли, лучшей сохранности бывают бивни, извлекаемые из вечной мерзлоты, которая служит отличным «холодильником для бивней», в ней бивни могут сохраниться практически в первоначальном виде. Однако после извлечения, попадая в другие условия бивень может начать трескаться вследствие высыхания. В настоящее время непосредственно после добычи для предотвращения высыхания бивень оборачивается в обычную пищевую пленку. Очевидно, что такой подход не может полностью предотвратить протекание процессов испарения влаги. Поэтому поиск новых материалов, которые смогут обеспечить сохранность материала от места раскопок до стационарного места хранения, а также при длительном хранении является достаточно актуальной задачей.

Бивень мамонта является коммерческим сырьем. Сырье бивня мамонта подразделяется на пять сортов (рис. 1) [4]. Для производства сувенирной продукции используется только бивни первого и второго сорта. Так называемые коллекционные бивни редко используют для резьбы по кости, они сами по себе очень красивы и их передают либо в музеи, либо используют в качестве украшения для интерьера.



Коллекционные бивни



Первый сорт



Второй сорт



Третий сорт



Четвертый сорт

Рис. 1 Различные сорта бивня мамонта [5]

При изготовлении изделий из бивней первого и второго сорта значительная часть материала уходит в отходы (при различных процессах абразивной обработки). Бивни третьего и четвертого сорта практически находят применение при изготовлении небольших плоских изделий. Поэтому поиск новых ресурсосберегающих технологий рационального использования ценного ресурса является достаточно актуальной задачей. В этой связи представляют интерес исследования в области материаловедения, обосновывающие перспективы применения отходов ювелирного производства, а также сырья низкой сортности для создания новых полимерных и керамических композиционных и строительных материалов для декора мебели, помещений и т.п.

С точки зрения оценки сортности немаловажным является оценка основных физико-механических свойств, влажности (особенностей потери влаги бивнем после извлечения из мерзлотных почв, а также при подготовке кости к ювелирной обработке), а также химического состава различных сортов бивня мамонта. Подобные исследования имеются в современных публикациях [6, 7]. Зачастую такие исследования несколько односторонни и не привязаны к территории добычи. Поэтому сопоставление основных свойств бивня с их местонахождением может иметь существенное значение для понимания особенностей среды обитания и ее влияния на свойства бивня. Кроме того, оценка сортности бивней в настоящее время производится по их сохранности и внешнему виду, целостности поверхности и цвету [4]. Такой подход не гарантирует, что при ювелирной обработке костный материал не разрушится. С данной точки зрения исследование основных свойств бивней различного сорта может внести дополнительные критерии при выборе материала для обработки и изготовления различной ювелирной и сувенирной продукции.

При подготовке бивня мамонта к обработке одной из основных процедур является его сушка. Если костный материал должным образом не просушить, готовое изделие через корот-

кий промежуток времени может растрескаться. В настоящее время мастера-косторезы используют различные методики – от сушки в сахарном песке до применения современных термошкафов с регулируемой влажностью. Процесс сушки в зависимости от его состояния после покупки (добычи) может сушиться как несколько дней, так и несколько лет. Исследование процессов, протекающей при сушке бивней, скоростей и особенностей изменения свойств материала в зависимости от условий высушивания позволит разработать единообразный подход к данному процессу и рекомендовать его при подготовке кости к ювелирной обработке.

Немаловажным разделом в материаловедческой части исследований лаборатории будет реставрация бивней и изделий. Несмотря на то, что мастера-косторезы применяют годами устоявшиеся технологии подготовки костного материала к обработке, очень часто в изделиях все-таки возникают трещины. Известно [8], что свежие микротрещины, появляющиеся порой на готовых изделиях, могут полностью затягиваться при длительном изменении влажности воздуха, а потом появляться вновь. Этот процесс трудно предугадать и практически невозможно контролировать. Такие трещины (кракелюры) довольно часто можно наблюдать на антикварных работах, выполненных из слоновой или мамонтовой кости. В рамках исследовательской деятельности лаборатории планируется изучить подобные процессы трещинообразования и способы борьбы с ними и предложить варианты для коренного решения вопроса сохранения целостности изделий из мамонтовой кости. Кроме того, с течением времени изделие может поменять цвет. Методики отбеливания также существуют в практике мастеров-косторезов. Научный подход может позволить разработать методики, обеспечивающие как длительную сохранность цвета, так и безопасность при работе с химическими реагентами.

Ассортимент сувенирной продукции, представленной на рынке Республики Саха (Якутия) основывается на традиционном национальном декоративно-прикладном искусстве. Ранее, да и в настоящее время, основная масса производимой сувенирной продукции была плодом труда ремесленных мастеров и изготовление каждого изделия занимало длительное время. Применение современных подходов и методик, таких как 3D моделирование, применение ЧПУ фрезеров, т.е. автоматизация процесса (частичная автоматизация) производства изделий может в значительной степени облегчить жизнь мастеров и снизить себестоимость продукции. Кроме того, применение 3D моделирования позволит заблаговременно создать модель предполагаемого изделия, что позволит оценить его художественную ценность и запустить ее серийное производство. Как уже отмечалось, традиции якутской культуры, сложившиеся в прикладном искусстве, во многом остаются каноническими, сохраняя свои технологии изготовления, форму, содержание и отражаются в своем аутентичном исполнении. Но, как и во многих сферах жизни, интеграция различных культур влияет и на традиционное искусство. Поэтому в сувенирной индустрии появилась тенденция к смешению стилей, более свободной интерпретации и стилизации

с использованием различных новых техник исполнения и новых материалов. Кроме того, поиск новых видов сувенирной продукции, изготовленной из сырья третьего и четвертого сорта, может сделать сувенирную продукцию из бивня мамонта более доступной. Сырье низкой сортности может также применяться при изготовлении более функциональных изделий – посуды (декорированные вазы, подставки и т.п.), декора мебели и т.п. Разработка новых моделей сувенирной продукции, востребованных как массовым, так и индивидуальным потребителями, соответствующие современным тенденциям и отличающейся креативностью, позволит повысить приоритет России на мировом рынке в данной области.

Таким образом, в данной статье изложены основные направления деятельности нового подразделения Якутского научного центра СО РАН – Лаборатории технологий добычи и переработки сырья мамонтовой фауны. Кроме всего вышеперечисленного, будут решаться задачи юридического и маркетингового плана.

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ № 075-03-2019-596/4.

Список литературы

1. <http://science.ykt.ru/index.php?newsid=191>
2. https://www.s-vfu.ru/universitet/rukovodstvo-i-struktura/vspomogatelnye-podrazdeleniya/muzei/detail.php?SECTION_ID=162&ID=13263
3. https://www.s-vfu.ru/universitet/rukovodstvo-i-struktura/instituty/niipes/mskp_mp/
4. ТУ-421-001-92 "Бивень мамонта" и "Временным рекомендациям по консервации и хранению мамонтовых бивней".
5. <http://koptelovy.ru/mammoths/klassifikaciya-bivnya-mamonta/>
6. Николаев В.И., Алексеев А.О., Машенко Е.Н., Кузнецова Т.В., Якумин П. Причины патологий бивней позднеплейстоценовых якутских мамонтов (по данным изотопно-геохимических исследований) // Известия РАН. Серия географическая. 2017. № 1. С. 99-105.
7. Барабешева Е.Е., Стремечкая Е.О. Особенности биосрбции химических элементов костной тканью бивня мамонтов и зубов шерстистого носорога из плейстоценовых отложений забайкальского края // Вестник ЧитГУ. № 8 (65). 2010. С. 85-90.
8. <http://koptelovy.ru/mammoths/klassifikaciya-bivnya-mamonta/>

УДК 661.91

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОГИДРАТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ ХОЛОДНОГО КЛИМАТА

Семенов М.Е., Портнягин А.С., Корякина В.В.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Идея возможности использования газовых гидратов в целях транспортировки природного газа была высказана еще в середине XX, что связано с комплексом их уникальных свойств, таких как – свойство концентрировать газ (160 объемов газа на единицу объема гидрата) и оставаться относительно стабильным при отрицательной температуре и атмосферном давлении [1, 2]. Гидратная технология транспортировки природного газа (ГПГ), в отличие от известных технологий сжиженного природного газа (СПГ) и компримированного природного газа (КПГ), является относительно новой и, по предварительным экономическим оценкам, может найти свое применение в газотранспортной схеме России [3].

На данный момент в мире осуществлен только один пилотный проект по перевозке природного газа в гидратном состоянии (Mitsui Engineering & Shipbuilding (MES), Chugoku Electric Power (CEP), Япония) (рис. 1) [4].

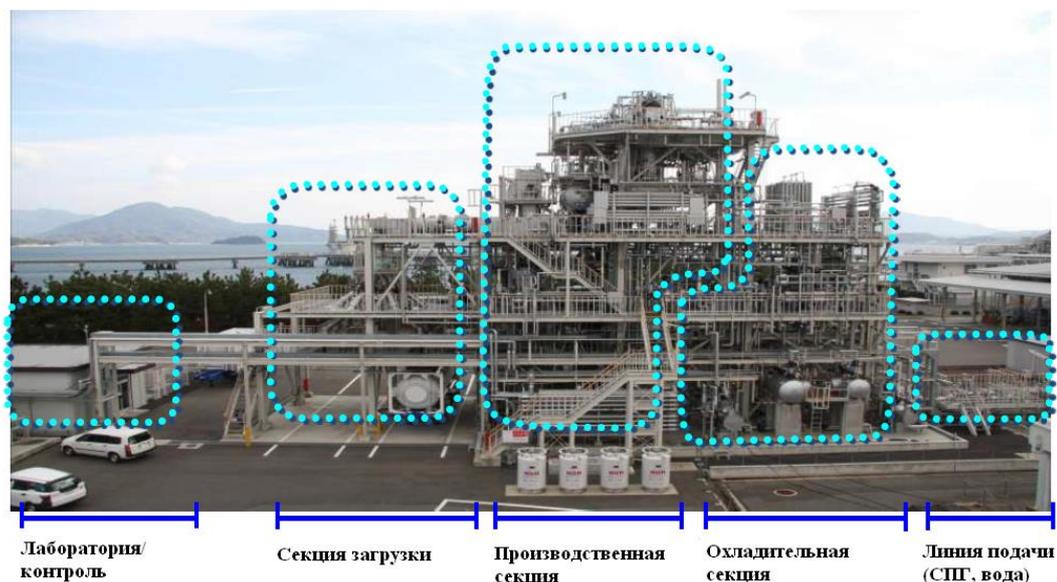


Рис.1. Общий вид опытно-промышленной установки в г. Янаи (Япония) [4]

Благоприятным фактором, способствующим внедрению гидратных технологий на территории России, является наличие регионов с холодными климатическими условиями, в которых сосредоточены крупные месторождения ископаемых углеводородов. Так естественный

холод и многолетнюю мерзлоту можно использовать для снижения значительных энергетических затрат на охлаждение в процессе получения гидратов углеводородных газов (рис. 2) [5, 6]. Кроме этого, методом математического моделирования была доказана возможность подземного хранения природного и попутного нефтяного газов в гидратном состоянии [7].

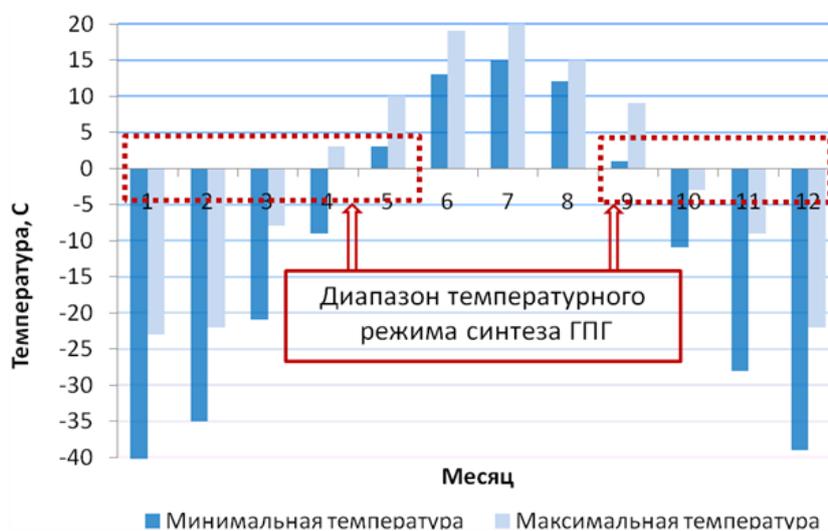


Рис.2. Среднесуточная температура воздуха в Южной Якутии (с 2000 по 2012 гг.) по данным ФГБУ Якутское УГМС [8]

Следует отметить, что основная добыча природного газа на территории Республики Саха (Якутия) осуществляется в зимний период для отопительных целей, а в летний период добыча газа производится преимущественно для нужд энергетики и, как следствие, сокращается вплоть до ее остановки. Следовательно, с целью сохранения темпов добычи в летние месяцы производственного цикла можно применить газогидратную технологию хранения ПГ, которая позволит нивелировать годовой профиль добычи природного газа. Наиболее целесообразным и рациональным выходом в этот период является использование естественного аккумулятора холода – многолетнемерзлых пород.

Процесс производства ГПГ с целью их хранения, предусматривает как охлаждение, так и нагрев реакционной системы в интервале температур от -5 до 5°C . Изменение температур в этом интервале экономически эффективно можно обеспечить именно в летние месяцы, где нагрев осуществляется за счет тепла окружающей среды, а охлаждение за счет холода многолетнемерзлых пород. Следовательно, разрабатываемая технология синтеза ГПГ может позволить снизить сокращение добычи природного газа в межсезонье посредством перевода добываемого газа в гидратное состояние с последующим его хранением в толще многолетней мерзлоты.

Таким образом, применение технологии получения ГПГ с его последующим хранением создаст возможность накопления определенного запаса природного газа, который в последующем будет использован в периоды его пикового потребления.

Анализ литературных источников показал, что наиболее рациональным подходом является синтез газовых гидратов из мелкодисперсного порошка льда или в системах, где предусмотрено перемешивание водной и газовой фаз [9, 10]. При синтезе гидратов технологический процесс перемешивания среды гидратообразования методами механического перемешивания или барботирования очень трудоемок и имеет сложное инженерно-техническое исполнение. Также энергозатратен и процесс получения мелкомолотого льда, включающий в себя несколько этапов. Кроме того эффект самоконсервации получаемых мелкодисперсных частиц синтетических гидратов из молотого льда слабо выражен, вследствие чего такие частицы быстро диссоциируют [11].

Поэтому с целью повышения технологичности процесса синтеза ГПГ и улучшения качества получаемого продукта коллективом лаборатории техногенных газовых гидратов разработан способ получения гидратов из крупных фракций льда в статических условиях при термодинамическом циклировании системы [12]. Суть разработанного способа заключается в интенсификации гидратообразования в статических условиях до приемлемых значений кинетических параметров рассматриваемого процесса, сопоставимых с кинетическими параметрами синтеза гидратов из мелкодисперсного льда или при перемешивании среды гидратообразования. Интенсификация гидратообразования происходит за счет циклического изменения температуры гидратообразующей системы в диапазоне от -5 до $+5$ °С.

Впервые метод термодинамического циклирования был применен Чувилиным Е.М. с соавторами для получения гидратов метана в песчаных и глинистых породах [13, 14].

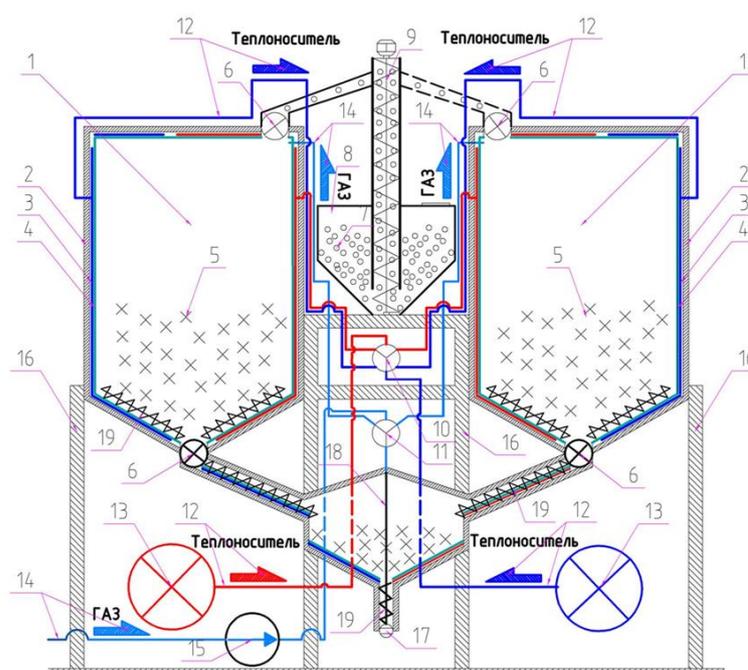


Рис 3. Технологическая схема получения гидратов из природного газа и льда

Схема разработанного способа представлена на рис. 3, где в реактор для синтеза ГПГ в статических условиях (1), из бункера для хранения льда (8) отгружается специально подобранная фракция льда (7), количество которого регулируется с помощью заправочного устройства (9) снабженного запорной арматурой (6). Реактор (1) в свою очередь состоит из внешнего цельнометаллического корпуса (2), который рассчитан на избыточное давление до 10 МПа, и внутренней части, состоящей из теплообменной рубашки (3) и полимерного покрытия (4). Полимерное покрытие внутренних стенок реактора служит для предотвращения коррозии металла, а также для снижения адгезии ГПГ к стенкам реактора, что облегчает процесс выгрузки готового продукта. Далее загруженный льдом реактор вакуумируется, после чего, по газовым магистралям (14), через распределительное устройство (11) в него подается природный газ, компримируемый до необходимого давления с помощью компрессора (15). Затем посредством генераторов тепла и холода (13), а также специального распределителя потоков теплоносителя (12) и тепловой развертке (10) в реакторе создается необходимая температура, которая изменяется в процессе гидратообразования по заранее определенной программе термоциклирования. После завершения программы термоциклирования процесс гидратообразования считается окончанным.

Выгрузка ГПГ из реактора осуществляется с помощью шнекового механизма (19) в бункер для накопления гидратов (18), где по аналогии с разработкой [15], посредством прессовочного устройства (17) из ГПГ получают таблетки (рис.4) определенной формы, удобной для дальнейшего хранения и транспортировки ГПГ в виде сухого груза.



Рис.4. Спрессованные таблетки синтетических гидратов природного газа [4, 15]

Давление и температура природного газа, достаточные для образования ГПГ, применительно для углеводородных газов месторождений, разрабатываемых на территории РС(Я), подбирались на основе расчета термобарических условий гидратообразования по компьютерной программе CSMHYD (рис. 5) [16].

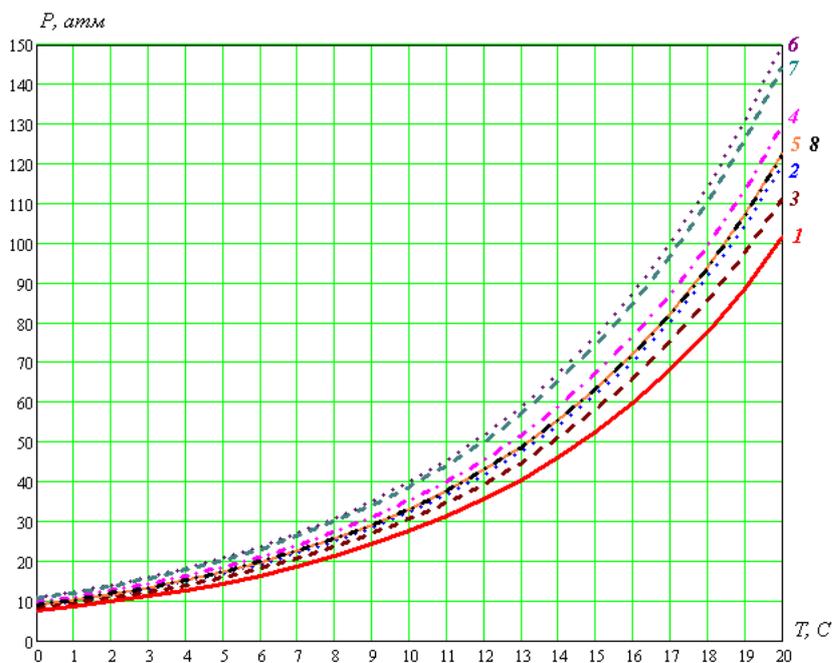


Рис.5. Термобарические условия образования гидратов природного газа некоторых месторождений: 1 – Среднеботуобинское, 2 – Таас-Юряхское, 3 – Ботуобинское, 4 – Маччобинское, 5 – Нелбинское, 6 – Верхневиллючанское, 7 – Иреляхское, 8 – Чаяндинское

Из расчетных данных равновесных условий месторождений природного газа видно, что при температурах близких к точке плавления льда диапазон разницы равновесных давлений уменьшается до 4 атм (рис. 5). Таким образом, при давлении ниже 50 атм и температурах близких к 0°C из природного газа вышеуказанных месторождений можно получать ГПГ в равных условиях переохлаждения, независимо от компонентного состава природного газа. Поскольку интенсивное гидратообразование происходит именно при плавлении льда [17], интервал температур термоциклирования необходимо задавать с переходом через точку плавления льда [18].

Таким образом, установлены особенности процесса формирования и накопления ГПГ в статических условиях при термоциклировании гидратообразующей среды и предложена концептуальная технологическая схема установки на основе реактора закрытого типа для получения газовых гидратов из льда крупных фракций и природного газа. Рассматриваемая установка в полной мере позволит использовать естественный холод и получать из газообразного углеводородного сырья твердые газогидраты в условиях холодного климата.

Следовательно, показано, что технологии хранения и транспортировки углеводородного сырья в виде газовых гидратов условиях холодного климата могут найти широкое применение при разработке малых труднодоступных месторождений углеводородного сырья как на материковой части Русской Арктики, так и на шельфе арктических морей.

Работа выполнена в рамках госзаказа Министерства науки и высшего образования РФ №0377-2018-0002 (проект № IX.131.4.5) и при финансовой поддержке РФФИ и Правительства РС (Я) в рамках научного проекта №18-45-140035 р_а.

Список литературы

1. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомин В.И. Газовые гидраты / - М.: Химия, 1980. - 296 с.
2. Gudmundsson J. Hydrate non-pipeline technology / Proc. 4 Int. Conf. on Gas Hydrates. — Yakohama, Japan, May 19-23. 2002. — Pp. 997-1002.
3. Долгаев С.И., Квон В.Г., Истомин В.А., Герасимов Ю.А., Тройникова А.А. Сравнительные экономические характеристики гидратной транспортировки природного газа // Вести газовой науки, 2018. - Т. 1. - С. 100-116.
4. Nakai S. Development of natural gas hydrate (NGH) supply chain / Proceedings of the 25th world gas conferences, Kuala Lumpur, Malaysia, June 4-8, 2012.
5. Якушев В.С., Квон В.Г., Долгаев С.И., Поденок С.Е., Истомин В.А. Гидратные технологии для газификации регионов России // Газовая промышленность. - 2009. Спецвыпуск, №640. С. 75-79.
6. Истомин В.А. Физико-химические основы и проблемы разработки газогидратных технологий // Материалы научно-технического совета ОАО «Газпром». - М.: «ООО Газпром экспо» - 2010. – 48 с.
7. Bondarev E.A., Rozhin I.I., Popov V.V., Argunova K.K. Underground storage of natural gas in hydrate state: primary injection stage // Journal of Engineering Thermophysics, 2018. – Vol. 27. - No. 2. – Pp. 221-232.
8. Архив данных Якутское УГМС. – Режим доступа: <http://ykuthydromet.ru/>
9. Якушев В.С., Квон В.Г., Герасимов Ю.А., Истомин В.А. Современное состояние газогидратных технологий // Обзорная информация. – М.: ООО «ИРЦ Газпром». - 2008. – 88 с.
10. Barrer R.M., Ruzicka D.I. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. P. 2. Formation and properties of hydrates // Trans. Faraday Soc., 1962. -Vol. 58. – Pp. 2239-2252.
11. Yakushev, V.S. Gas-hydrates self-preservation effect / V.S. Yakushev, V.A. Istomin // Physics and Chemistry of Ice. Sapporo: Hokkaido Univ. Press. – 1992. – P. 136–140.
12. Семенов М.Е., Портнягин А.С., Шиц Е.Ю. Получение синтетических гидратов природного газа из льда в закрытых реакторах при термоциклировании // Наука и образование, 2017. – №3. – С. 76-81.
13. Chuvilin E.M., Perlova E.V., Makhonina N.A., Yakushev V.S. Research of hydrate and ice formation in soils during cyclic fluctuations of temperature / Ground Freezing-2000. - Balkema Rotterdam, - 2000. - Pp. 9–14.
14. Wright J.E., Chuvilin E.M., Dallimore S.R., Yakushev V.S., Nixon F.M. Laboratory characterization of methane hydrate formation and dissociation in sands at temperature range 10°C to –5°C // Open file Report. Geological Survey of Canada. - Geological Survey of Canada, Ottawa, - 1997.

15. Заявка на изобретение JP 2006307244 от 05.04.2006, авторы K. Yuichi, N. Shigeru, T. Iwasaki et al.
16. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases / CRC Press, 2008. - 720 p.
17. Stern, L. A. Scanning Electron Microscopy investigations of laboratory-grown gas clathrate hydrates formed from melting ice, and comparison to natural hydrates / L. A. Stern, S.H. Kirby, S. Circone, W. B. Durham // American Mineralogist. - 2004. - V. 89. - P. 1162–1175.
18. Семенов М.Е., Шиц Е.Ю., Портнягин А.С. Способ получения гидратов природного газа и разработка на его основе концептуальной технологической схемы процесса их производства // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, 2016. - №3 – С. 53-58.

УДК 622.691.4:622.279.72

**УЧЕТ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ГИДРАВЛИЧЕСКОГО
СОПРОТИВЛЕНИЯ ОТ ПЛОЩАДИ ПРОХОДНОГО СЕЧЕНИЯ
В МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ
В СИСТЕМАХ ДОБЫЧИ И ТРАНСПОРТА ПРИРОДНОГО ГАЗА**

Бондарев Э.А., Рожин И.И., Аргунова К.К.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Для более обоснованной оценки влияния гидратообразования на технологические параметры систем добычи и транспорта природного газа в арктических регионах России используется ранее разработанная математическая модель неизотермического течения реального газа и образования гидратов при тепловом взаимодействии с мерзлыми горными породами (или грунтами) [1 - 9], в которой сопряженная задача теплообмена между газом и окружающей средой сводится к решению дифференциальных уравнений, описывающих неизотермическое течение газа в трубе, и уравнения распространения тепла в горных породах с соответствующими условиями сопряжения. При этом в квазистационарной математической модели гидратообразования учитывается зависимость коэффициента теплопередачи от газа к внутренней стенке трубы от изменяющейся со временем площади проходного сечения.

Данная модель обобщена на случай зависимости коэффициента гидравлического сопротивления как от площади проходного сечения, так и от массового расхода газа. Рассмотрен случай, когда в газопровод подается влажный газ и наряду с другими параметрами (давление и температура газа, динамика оттаивания грунта) определяется динамика гидратообразования и расчеты проводятся до тех пор, пока давление на выходе не становится ниже нормативного.

В качестве базовой воспользуемся математической моделью стационарного течения газа в трубах, выведенной в монографиях [1, 3], а для описания образования и отложения гидратов – квазистационарной математической моделью [1 - 9], в которой движение несовершенного газа в трубах описывается в рамках трубной гидравлики, а динамика образования гидрата – в рамках обобщенной задачи Стефана, в которой температура фазового перехода «газ+вода – гидрат» существенно зависит от давления в потоке газа. В этой модели уравнения неразрывности, движения и энергии газа в случае горизонтальной трубы сводятся к системе двух обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений относительно давления и температуры:

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{\sqrt{\pi}\psi M^2}{4\rho_g S^{2.5} S_0^{2.5}}, \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dx} - \varepsilon \frac{dp}{dx} = \frac{\pi d \alpha}{c_p M} (T_c - T), \quad (2)$$

где c_p – удельная теплоемкость газа при постоянном давлении, d – диаметр проходного сечения, $M = \rho_g v S S_0$ – постоянный массовый расход, p – давление, S – безразмерное поперечное сечение, S_0 – размерное поперечное сечение до образования гидратов, T – температура, T_c – температура окружающих грунтов, x – координата вдоль оси трубы, α – суммарный коэффициент теплопередачи, ε – коэффициент дросселирования, v – скорость течения газа, ψ – коэффициент гидравлического сопротивления, ρ_g – плотность газа. Видно, что в уравнениях (1) и (2) нет слагаемых, соответствующих работе гравитационных сил, то есть, газопровод считается горизонтальным.

Плотность газа связана с давлением и температурой уравнением состояния

$$\rho_g = \frac{p}{ZRT}, \quad (3)$$

а коэффициент дросселирования соотношением

$$\varepsilon = \frac{RT^2}{c_p p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p, \quad (4)$$

где $Z = Z(p, T)$ – коэффициент несовершенства газа является эмпирической функцией, зависящей от отношения давления и температуры к критическим значениям, $R = 8.314/\mu_g$ – газовая постоянная, $\mu_g = \sum_{i=1}^n y_i \mu_{gi}$ – молярная масса газовой смеси; y_i , μ_{gi} – объемная доля и молекулярный вес i -го компонента природного газа.

В практических расчетах добычи и транспорта природного газа при небольших давлениях (до 10 МПа) и температурах, значительно отличающихся от критических, используется уравнение Бергло в форме, предложенной в монографии [10]:

$$Z = 1 + \frac{9}{128} \frac{p}{p_c} \frac{T_c}{T} \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right). \quad (5)$$

Критические параметры газовой смеси предпочтительнее определять по правилу Кейя [11]:

$$p_c = \sum_{i=1}^n y_i p_{ci}, \quad T_c = \sum_{i=1}^n y_i T_{ci},$$

где p_{ci} , T_{ci} – критические давление и температура i -го компонента природного газа.

Уравнение, описывающее изменение площади проходного сечения трубы S с течением времени, записывается в безразмерном виде:

$$\frac{dS}{d\tau} = b_2 \frac{T_e - T_h(p)}{1 - b_2 \ln S} - b_1 \sqrt{S} (T_h(p) - T), \quad (6)$$

где $b_1 = \alpha_1 d_0 / 4\lambda_h$, $b_2 = \alpha_2 d_0 / 4\lambda_h$, $\frac{\alpha_1 d_0}{\lambda_g} = 0.023 \text{Pr}^{0.43} \left(\frac{4M}{\pi d_0 \eta_g} \right)^{0.8} \frac{1}{S^{0.9}}$, α_1 – коэффициент

теплообмена между газом и слоем гидрата, зависящий от изменяющейся во времени площади проходного сечения трубы, α_2 – коэффициент теплообмена между слоем гидрата и мерзлыми грунтами, λ_g , η_g – коэффициент теплопроводности и динамическая вязкость газа, d_0 – диаметр

трубы до образования гидрата, $\tau = \frac{\lambda_h T_c}{\rho_h q_h d_0^2} t$ – безразмерное время; λ_h , ρ_h – коэффици-

ент теплопроводности и плотность гидрата, q_h – удельная теплота гидратообразования, t – время, $T_h(p) = a \ln p + b$ – равновесная температура образования гидрата. Эмпирические коэффициенты a и b находятся путем аппроксимации кривой термодинамического равновесия гидратообразования, определяемой по методике Слоана [12] по известному составу газа. В уравнении (6) все значения температур отнесены к критической температуре газа T_c .

Начальные условия для уравнений (1), (2) и (6) сформулируем в виде:

$$p(0) = p_0, \quad T(0) = T_0, \quad S(0) = 1. \quad (7)$$

В тех сечениях газопровода, где образуется гидратный слой, то есть, где безразмерная величина проходного сечения S меньше 1, коэффициент теплообмена в уравнении (2) заменяется на α_1 , и при этом значение температуры грунтов T_e заменяется на равновесную температуру гидратообразования T_h .

Для вывода зависимости коэффициента гидравлического сопротивления ψ газопровода от изменяющейся во времени площади проходного сечения трубы S используется полуэмпирическая формула ВНИИГАЗа, вошедшая в отраслевой стандарт ОАО Газпром [13]:

$$\psi = 0.067 \left(\frac{158}{\text{Re}} + \frac{2K}{d} \right)^{0.2}, \quad (8)$$

где $K = 0.03$ мм – эквивалентная шероховатость труб без внутреннего гладкостного покрытия, $\text{Re} = \frac{v d \rho_g}{\eta_g}$ – число Рейнольдса.

Из формулы (8), используя выражения для массового расхода газа и числа Рейнольдса, находим:

$$\psi = 0.067 \left(\frac{79\pi\eta_g d_0}{M} (\pi S)^{0.5} + \frac{K}{d_0} \left(\frac{\pi}{S} \right)^{0.5} \right)^{0.2}. \quad (9)$$

Давление и температура газа в трубопроводе вычисляются по уравнениям (1)-(9) методом Рунге-Кутты 4-го порядка. Уравнения (2) и (6) содержат температуру грунтов, которая определяется из решения задачи Стефана. Так как коэффициент теплопроводности и объемная теплоемкость грунтов в дифференциальном уравнении теплопроводности зависят от температуры, получающаяся разностная задача будет нелинейной и её решение находится методом простой итерации с использованием прогоночных алгоритмов. Алгоритм численного решения сопряженной задачи теплообмена газопровода с окружающими грунтами описан в работах [2 - 5].

Основная цель вычислительного эксперимента – оценить влияние изменяющегося сечения газопровода на технологические параметры транспорта газа и на динамику гидратообразования для двух сценариев: 1) газопровод с теплоизоляцией, 2) газопровод без теплоизоляции. Вычисления проводились при следующих исходных данных: $c_p = 2300$ Дж/(кг·К), $d_0 = 1.4$ м, $L = 200000$ м, $q_h = 510000$ Дж/кг, $p_0 = 98 \cdot 10^5$ Па, $T_0 = 282.15$ К, $\lambda_g = 0.0307$ Вт/(м·К), $\lambda_h = 1.88$ Вт/(м·К), $\eta_g = 1.3 \cdot 10^{-5}$ Па·с, $\rho_h = 920$ кг/м³, $T_{fr} = 271.15$ К, $T_{ph} = 273.15$ К, $q_{ph} = 334400$ Дж/кг; для слабодистой супеси свойства $\lambda_{liq} = 1.6$ Вт/(м·К), $\lambda_s = 1.7$ Вт/(м·К), $C_{liq} = 2.8 \cdot 10^6$ Дж/(м³·К), $C_s = 2.1 \cdot 10^6$ Дж/(м³·К), $\rho = 1760$ кг/м³, $\omega = 0.233$. Для природного газа Чайнинского месторождения следующего состава (объемные доли, %): $\text{CH}_4 - 85.1366$, $\text{C}_2\text{H}_6 - 4.5969$, $\text{C}_3\text{H}_8 - 1.5641$, $i\text{C}_4\text{H}_{10} - 0.5886$, $i\text{C}_5\text{H}_{12} - 0.1734$, $\text{CO}_2 - 0.1441$, $\text{N}_2 - 7.3031$, $\text{He} - 0.4034$, $\text{H}_2 - 0.0646$, $\text{CH}_3\text{OH} - 0.0226$, $\text{H}_2\text{O} - 0.0026$ найдены $R = 453.524$ Дж/(кг·К), $p_c = 45.01 \cdot 10^5$ Па, $T_c = 195.075$ К, $a = 10.73$ К,

$b = 117.979$ К. Массовый расход газа $M = 700$ кг/с. Газопровод на участках с вечномёрзлыми грунтами прокладывается в теплоизоляции «Экстрол-45» толщиной 0.2 м и теплопроводностью 0.029 Вт/(м·К). Заглубление стальных труб марки К60 толщиной 0.032 м и теплопроводностью 68 Вт/(м·К) предусматривается до верха трубы не менее 1 м. В случае безгидратного режима для теплоизолированного газопровода коэффициент теплопередачи $\alpha_0 = 0.141$ Вт/(м²·К), для газопровода без теплоизоляции – $\alpha_0 = 5.804$ Вт/(м²·К).

Результаты вычислений представлены на *рис. 1 - 10* в сравнении с результатами, полученными в работах [3 - 5], то есть при постоянном значении ψ . Здесь расчеты также велись до того момента, когда давление на конце участка понижалось до 4 МПа.

Прежде всего отметим, что при использовании формулы (9) время работы газопровода существенно возрастало: для теплоизолированного трубопровода примерно с 7 до 24.4 часов, для трубопровода без теплоизоляции – с 6.3 до 18.5 часов. При этом и температура, и давление газа для первого варианта почти по всей длине трубопровода были выше, чем для второго варианта (ср. поверхности 1 и 2 на *рис. 1, 2, 6, 7*). Такие результаты являются следствием того, что при использовании формулы (9) величина коэффициента гидравлического сопротивления была меньше 0.02.

Соответственно, если при $\psi = 0.02$ безразмерное проходное сечение уменьшалось примерно до 0.83 для теплоизолированного трубопровода (поверхность 2 на *рис. 3*) и примерно до 0.87 для трубопровода без теплоизоляции (поверхность 2 на *рис. 8*), то при расчетах по формуле (9) оно составило 0.5 в первом случае (поверхность 1 на *рис. 3*) и 0.6 – во втором (поверхность 1 на *рис. 8*).

Аналогичные тенденции проявлялись и в поведении температуры гидратообразования: она почти по всей длине трубопровода была выше для первого варианта, чем для второго (ср. поверхности 1 и 2 на *рис. 4* и 9), и для температуры грунта на контакте с трубой (ср. поверхности 1 и 2 на *рис. 5* и 10). При этом первая резка (на 10 К) снижается при приближении к выходному сечению, тогда как температура грунта монотонно убывает во времени и для первого, и для второго вариантов (см. поверхности 1 и 2 на *рис. 5* и 10). Показано, что модель, в которой коэффициент гидравлического сопротивления считается постоянным, приводит к существенному занижению допустимого времени работы газопровода.

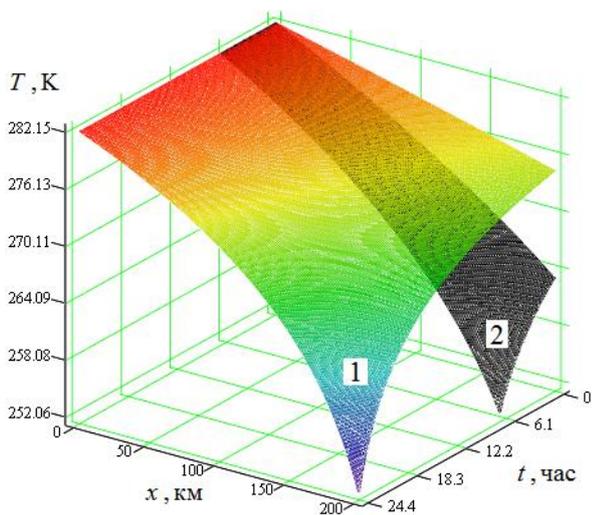


Рис. 1. Изменение температуры газа по длине теплоизолированного газопровода и во времени:
1 – при ψ , определяемом по формуле ВНИ-ИГАЗа; 2 – при $\psi = 0.02$

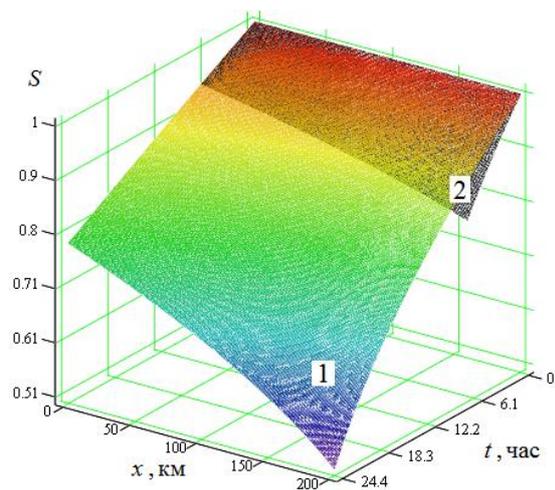


Рис. 3. Изменение безразмерной площади проходного сечения по длине теплоизолированного газопровода и во времени:
1 – при ψ , определяемом по формуле ВНИ-ИГАЗа; 2 – при $\psi = 0.02$

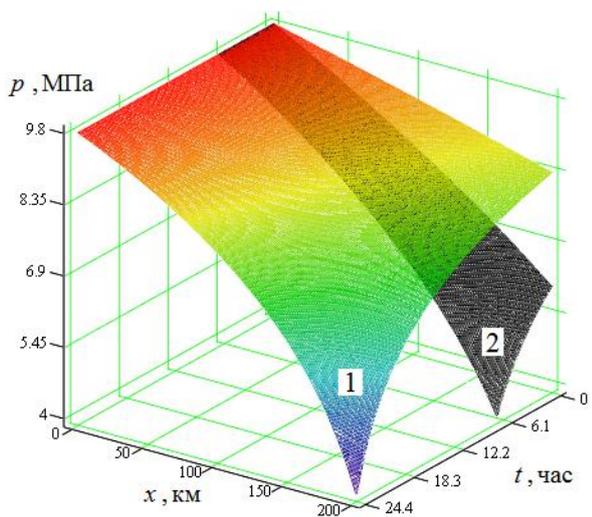


Рис. 2. Изменение давления газа по длине теплоизолированного газопровода и во времени:
1 – при ψ , определяемом по формуле ВНИ-ИГАЗа; 2 – при $\psi = 0.02$

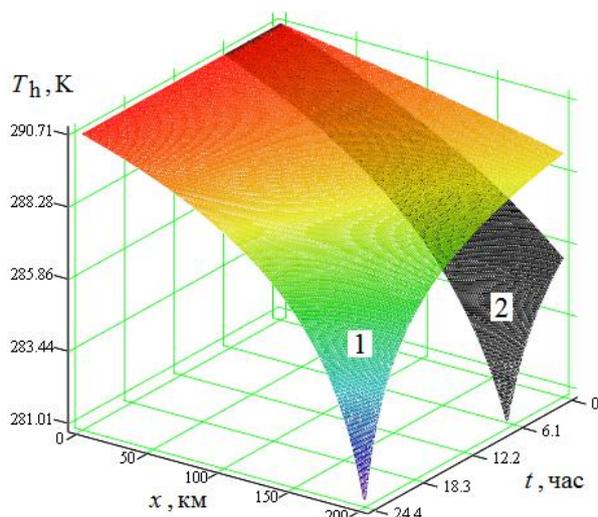


Рис. 4. Изменение температуры гидратообразования по длине теплоизолированного газопровода и во времени:
1 – при ψ , определяемом по формуле ВНИ-ИГАЗа; 2 – при $\psi = 0.02$

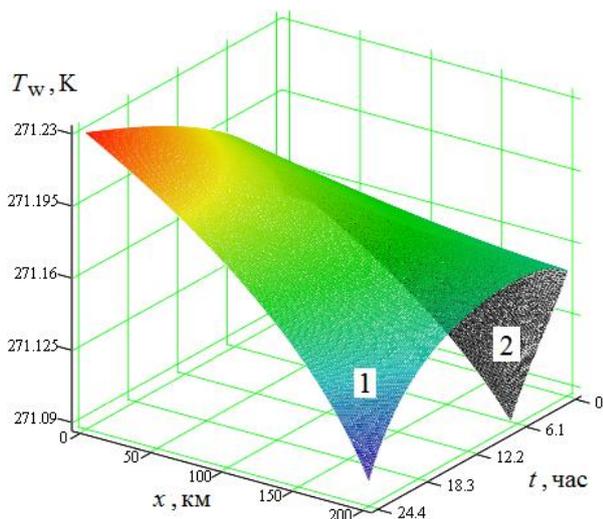


Рис. 5. Изменение температуры мерзлых грунтов на поверхности теплоизолированного газопровода по его длине и во времени:

1 – при ψ , определяемом по формуле ВНИ-ИГАЗа; 2 – при $\psi = 0.02$

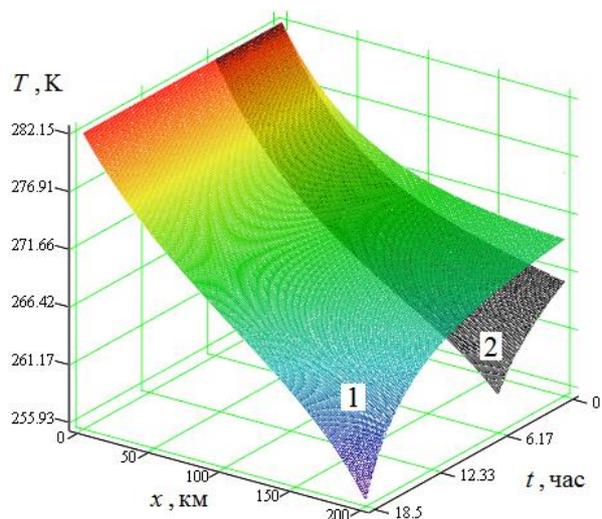


Рис. 6. Изменение температуры газа по длине газопровода без теплоизоляции и во времени:

1 – при ψ , определяемом по формуле ВНИ-ИГАЗа; 2 – при $\psi = 0.02$

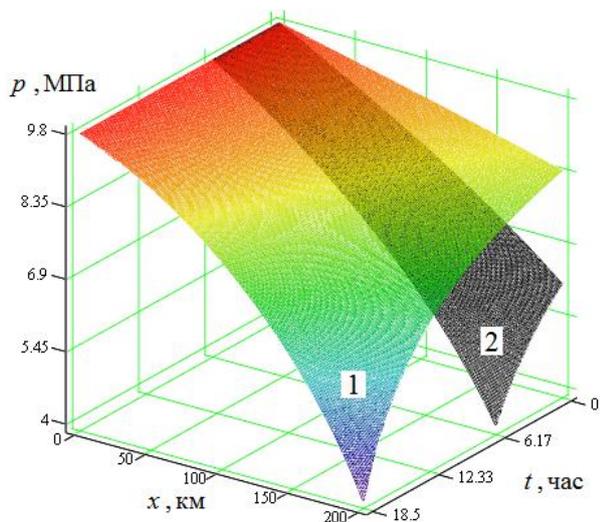


Рис. 7. Изменение давления газа по длине газопровода без теплоизоляции и во времени:

1 – при ψ , определяемом по формуле ВНИ-ИГАЗа; 2 – при $\psi = 0.02$

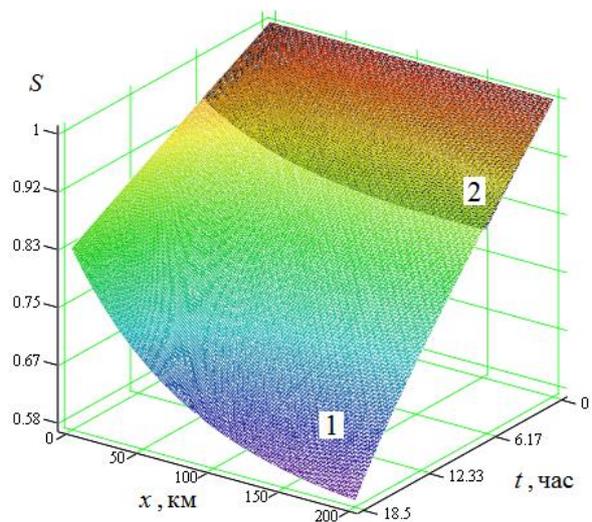


Рис. 8. Изменение безразмерной площади проходного сечения по длине газопровода без теплоизоляции и во времени:

1 – при ψ , определяемом по формуле ВНИ-ИГАЗа; 2 – при $\psi = 0.02$

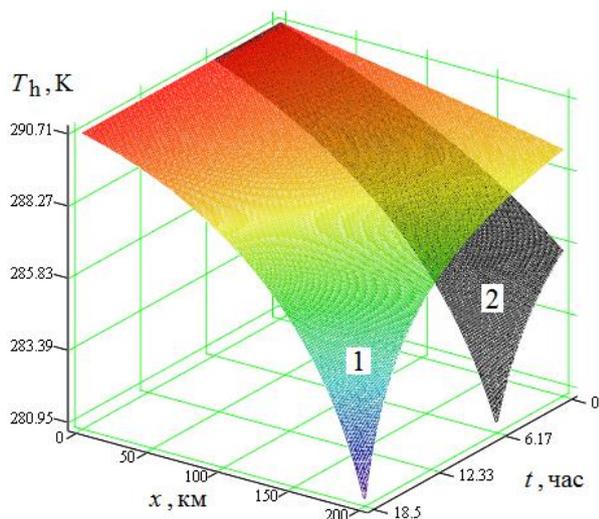


Рис. 9. Изменение температуры гидратообразования по длине газопровода без теплоизоляции и во времени:

1 – при ψ , определяемом по формуле ВНИИГАЗа; 2 – при $\psi = 0.02$

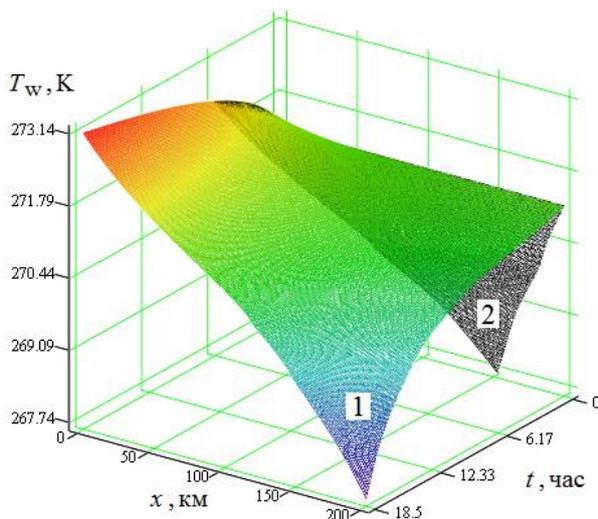


Рис. 10. Изменение температуры мерзлых грунтов на поверхности газопровода без теплоизоляции по его длине и во времени: 1 – при ψ , определяемом по формуле ВНИИГАЗа; 2 – при $\psi = 0.02$

Отметим, что результаты вычислительного эксперимента показали необходимость учета взаимосвязи процессов теплообмена и гидродинамического взаимодействия газа со стенками трубопровода при математическом моделировании образования гидратов в системах добычи и транспорта природного газа. Точные оценки роли гидравлического сопротивления возможны лишь после экспериментального изучения степени гладкости (шероховатости) внутренней поверхности гидратного слоя, хотя можно с большим основанием предположить, что она будет больше, чем принятая в формуле (9).

Работа выполнена в рамках госзаказа Министерства науки и высшего образования РФ №0377-2018-0002.

Список литературы

1. Термогидродинамика систем добычи и транспорта газа / Э.А. Бондарев, В.И. Васильев, А.Ф. Воеводин, Н.Н. Павлов, А.П. Шадрин. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1988. – 272 с.
2. Бондарев Э.А., Рожин И.И., Аргунова К.К. Моделирование образования гидратов в газовых скважинах при их тепловом взаимодействии с горными породами // Инженерно-физический журнал, 2014. – Т. 87, №4. – С. 871-878.
3. Бондарев Э.А., Воеводин А.Ф. Решение задач трубной гидравлики в системах добычи и транспорта природного газа. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. – 209 с.
4. Бондарев Э.А., Рожин И.И., Воеводин А.Ф., Аргунова К.К. Термогидродинамика магистрального газопровода «Сила Сибири» // Сборник докладов XII Международной Азиат-

ской школы-семинара «Проблемы оптимизации сложных систем», Новосибирск, 12 - 16 декабря 2016 г. – Новосибирск: ИВМиМГ СО РАН, 2016. – С. 79-86. – URL: <http://conf.nsc.ru/opcs2016/ru/proceedings>.

5. Бондарев Э.А., Рожин И.И., Аргунова К.К. Особенности математического моделирования систем добычи и транспорта природного газа в арктической зоне России // Записки Горного Института, 2017. – Т. 228. – С. 705-716.

6. Аргунова К.К., Бондарев Э.А., Николаев В.Е., Рожин И.И. Определение интервала гидратообразования в скважинах, пробуренных в многолетнемерзлых породах // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2008. – 12 с. Режим доступа: http://www.ogbus.ru/authors/Argunova/Argunova_2.pdf.

7. Аргунова К.К., Бондарев Э.А., Рожин И.И. Математические модели образования гидратов в газовых скважинах // Криосфера Земли, 2011. – Т. XV, №2. – С. 65-69.

8. Бондарев Э.А., Рожин И.И., Аргунова К.К. Обобщение алгоритма определения расхода по замерам давления в системах добычи и транспортировки газа // Прикладная механика и техническая физика, 2017. – Т. 58, №5. – С. 111-120.

9. Бондарев Э.А., Рожин И.И., Аргунова К.К., Воеводин А.Ф. Особенности термогидродинамики магистральных газопроводов в криолитозоне // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, 2017. – №4. – С. 18-22.

10. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнения состояния реального газа. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1948. – 340 с.

11. Kay W.B. Density of hydrocarbon gases and vapors at high temperature and pressure // Industrial & Engineering Chemistry Research, 1936. – Vol. 28. – Pp. 1014-1019.

12. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. – Boca Raton: Taylor&Francis Group/CRC Press, 2008. – 720 p.

13. СТО Газпром 2-3.5-051-2006. Нормы технологического проектирования магистральных газопроводов. – Введ. 2006-07-03. – М.: Полиграфия, 2006.

НЕФТЕГАЗОНОСНОСТЬ СЕВЕРНОГО СКЛОНА ЯКУТСКОГО СВОДА

Калинин А.И.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Якутское поднятие – крупная положительная тектоническая структура первого порядка, которое представляет собой погребенный под юрскими отложениями субширотный выступ кристаллического фундамента. В региональном тектоническом плане поднятие осложняет северо-восточный склон Алданской антеклизы и располагается в зоне сочленения последнего с

Предверхоанским прогибом и Вилюйской синеклизой. В новых, уточненных, границах поднятия, присутствуют обширные склоны, которые хотя и слабо изучены, но имеют все признаки потенциальной нефтегазоносности.

Впервые о перспективах нефтегазоносности Северного склона Якутского поднятия начали упоминать после бурения Намской опорной скважины, где из юрско-мелового интервала отложений были получены незначительные притоки газа. В частности, в монографии К.Б. Мокшанцева и Н.В. Черского предположено, что между Намцами и Якутском будут найдены месторождения нефти и газа, связанные с юрским бассейном Верхоянья [Мокшанцев, Черский, 1961]. В середине 90-х годов на рассматриваемой территории был проведен незначительный объем сейсморазведочных работ, который показал наличие структур выклиниваний в разрезе (отв. исп. А.А. Егошин, 1994). Среди более поздних опубликованных работ о перспективах данной территории можно отметить следующие [Гриненко, Мишнин, Истомин, 2003; Сафронов А.Ф., 2009; Ситников, Жерновский, 2012; Погодаев, Ситников, Буйдылло, 2015; Сивцев, Чалая, Зуева, 2016; Ситников и др., 2017].

На северном и северо-восточном склонах поднятия основные перспективы связываются с пермо-триасовым комплексом отложений. Исходя из данных проводившихся геофизических исследований (КМПВ, МОВ) и глубокого бурения (Намская опорная и Ивановская параметрическая скважины), на этой части поднятия ожидается выклинивание пермских и триасовых отложений. Пермские отложения в разрезе Ивановской скважины (инт. 3506-3387 м) выполнены песчаниками, с прослоями пачек аргиллитов и алевролитов [Алексеев М.И., Баташанова Л.В., Сластенов Ю.Л., 1987]. Они по виду близки к западным периферийным разрезам северной ветви Предверхоанского прогиба – песчаники светло-серые, мелко-среднезернистые, иногда с косой и косоволнистой слоистостью, с включениями гальки, обугленного растительного детрита и небольших линз каменного угля.

Фильтрационно-емкостные свойства песчаников в интервале разреза Ивановской скважины 3508-3184 м невысокие. В интервале 3387-3184 м открытая пористость не превышает 20 %, а газопроницаемость – $0,2 \times 10^{-12} \text{ м}^2$, в заведомо пермской части разреза – открытая пористость не более 12%, а газопроницаемость не более $0,1 \times 10^{-12} \text{ м}^2$. Притоки пластовых вод с растворенным метановым газом (дебит до $91,8 \text{ м}^3/\text{сут}$, содержание CH_4 в газе 88-94%) получены только из нижнемеловых отложений (интервалы 1931-1940 м, 1470-1484 м, 1316-1324 м). Также в процессе бурения с пермских отложений (интервал 2867,6-2968,2 м) был получен приток пластовой воды с дебитом $20,91 \text{ м}^3/\text{сут}$.

К этой зоне примыкает Намская опорная скважина, глубиной 3003 м. Она вскрыла юрские и меловые отложения (бурение остановлено предположительно на отложениях нижней юры), при этом во время испытаний из многих горизонтов были получены пластовые воды с

растворенным газом (дебит газа до 1700 м³/сут). Расчетные дебиты газа по интервалам составили: интервал 2364-3003 м (нижняя юра, открытый ствол) – 430 м³/сут; интервал 2200-2194 (верхняя юра, марыкчанская свита) – 1000 м³/сут; интервал 2100-2093 (верхняя юра, бергеинская свита) – 216 м³/сут; интервал 2035-2046 (верхняя юра, бергеинская свита) – 422 м³/сут; интервалы 1975-1980 и 1956-1964 (верхняя юра, бергеинская свита) 1700 тыс. м³/сут; интервал 1861-1866 (нижний мел, батылыхская свита) – 45 м³/сут; интервал 671-1681 – 1000 м³/сут.

Также в пределах северного склона Якутского поднятия в ряде гидрогеологических скважин из разреза нижнего мела были получены газопроявления различного характера (табл. 1) [Сивцев А.А., Чалая О.Н., Зуева И.Н., 2016].

Таблица 1. Газопроявления из гидрогеологических скважин

Скважина	Интервал	Порода, возраст	Признак газоносности
Тандинский профиль Скв. 150-к	218,1- 271,5	Песчаники. Неоген.	Слабый спонтанный выход метанового газа (метан до 71,12%)
Скв. 1. Пос. Борогонцы, оз. Мюрю	422-551	Батылыхская свита. Нижний мел	Спонтанные (на изливе) выходы газа с содержанием метана 84,3- 98,2%,
Скв. 4. Кептени	436-496	Батылыхская свита. Нижний мел	Спонтанном выходе газа метан до 73,6%.
Скв. Дюпся	432	Батылыхская свита. Нижний мел	Свободное выделение газа. Состав и дебит не определены.
Скв. 2. Тумул	273-501	Батылыхская свита. Нижний мел	Получен водорастворенный азотный газ с азотом до 60 %

Потенциал пермо-триасового комплекса отложений может быть ограничен временем формирования ловушки – накоплением и уплотнением юрских отложений в зоне выклинивания. При благоприятном сочетании структурно-литологических условий, например, зон выклиниваний, в этих отложениях могут быть обнаружены скопления УВ. Сейсморазведочными работами, проведенными в середине девяностых годов прошлого века (Егошин А.А. Отчет о результатах сейсморазведочных работ МОГТ на Заречной площади за 1993-1994г.г.(Заречная с/п N4/93-94). ГПП «Якутскгеофизика») подтверждается наличие таких выклиниваний в этом районе (рис.1).

Получение существенных притоков пластовых вод из верхнеюрско-нижнемелового разреза Намской скважины свидетельствуют о наличии хорошо проницаемых интервалов.

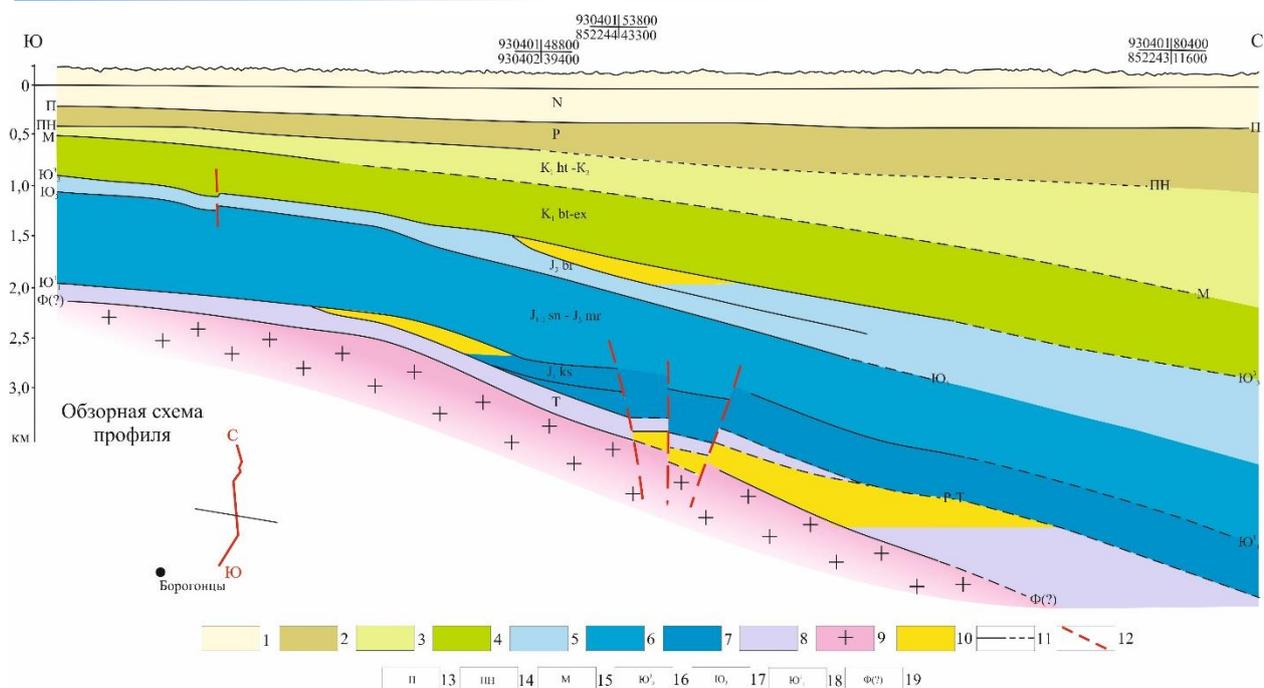


Рис.1. Сейсмогеологический разрез по профилю I-I (по данным ОАО «Якутскгеофизика»).

Условные обозначения: 1 – неогеновые отложения, 2 – палеогеновые отложения, 3 – меловые отложения, хатырыкская свита, 4 – меловые отложения, эксенняхская свита, 5 – верхнеюрские отложения, бергеинская свита, 6 – верхне-нижнеюрские отложения, сунтарская свита, 7 – нижнеюрские отложения, кысылсырская свита, 8 – триасовые отложения, 9 – возможное расположение фундамента, 10 – зоны выклинивания перспективные на нефть и газ, 11 – сейсмические отражающие горизонты, 12 – тектонические нарушения.

Как видно из разреза, зоны выклинивания предположительно юрских и пермо-триасовых отложений находятся в доступных для бурения глубинах 1,5-3,5 км. В районе выклинивания этих отложений нами были проведены прямые геохимические опробования на наличие флюидов ароматических веществ, с применением переносной хроматографической лаборатории Новосибирского производства. По результатам работ были получены графики распределения усредненных концентраций веществ по профилю сходные с данными полученными в ходе рекогносцировочных работ в районе Средневилюйского газоконденсатного месторождения [Калинин А.И., Сивцев А.И., 2017].

Геолого-геофизическая и геохимическая изученность северного склона Якутского поднятия остаются неравномерным и на крайне низком уровне. Вместе с тем, наличие в разрезе аналогов известных нефтегазоносных комплексов, благоприятное сочетание проницаемых и экранирующих толщ, высокая вероятность обнаружения структурных и литологических ловушек, зафиксированные прямые признаки нефтегазоносности указывают на определенные перспективы нефтегазоносности.

Список литературы

1. Алексеев М.И., Баташанова Л.В., Сластенов Ю.Л. Новые данные о геологическом строении Алданской ветви Приверхоянского прогиба// Тектонико-магматические и металлогенические проблемы геологии Якутии. – Якутск: изд. ЯГУ, 1987. – С.48-56.
2. Гриненко В.С., Мишнин В.М., Истомина И.И. Многоярусный экранированный бассейн концентрированных углеводородов в Алданском Приверхоянье// Проблемы прогнозирования, поисков и изучения месторождений полезных ископаемых на пороге XXI века: материалы регион. науч.-практ. конф. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2003. – С. 683-686.
3. Калинин А.И., Сивцев А.И. Прямые газогеохимические поиски ароматических углеводородов в свете перспектив нефтегазоносности северного склона Якутского поднятия // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2017. - Т.12. - №2. - http://www.ngtp.ru/rub/1/23_2017.pdf
4. Мокшанцев К.Б., Черский Н.В. Основные черты строения геологического строения и перспективы нефтегазоносности Восточной Якутии. - Якутск. - 135 с.
5. Нефти и конденсаты Западной Якутии (рекомендации) / Под ред. Е.И. Бодунова, В.А. Каширцева. Якутск: Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1981. - 88 с.
6. Погодаев А.В., Ситников В.С., Буйдылло И.В. Перспективы нефтегазоносности и приоритетные направления дальнейших поисковых работ на территории Вилюйской НГО (Сибирская платформа) // Геология нефти и газа. – 2015. – № 2. – С. 6-16.
7. Сафронов А.Ф. Перспективы наращивания сырьевой базы нефтегазодобычи на территории РС(Я) // Наука и техника в Якутии. №2 (17). - 2009. – С.15-21.
8. Сивцев А.А., Чалая О.Н., Зуева И.Н. Перспективы нефтегазоносности Центральной Якутии как ресурс энергобезопасности // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». - 2016. - №2. - С. 71-84.
9. Ситников В.С., Алексеев Н.Н., Павлова К.А., Погодаев А.В., Слепцова М.И. Новейший прогноз и актуализация освоения нефтегазовых объектов Вилюйской синеклизы // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2017. - Т.12. - №1. - http://www.ngtp.ru/rub/6/9_2017.pdf
10. Ситников В.С., Жерновский В.П. О прогнозе потенциальных зон нефтегазонакопления // Вестник Госкомгеологии. - 2012. - №1 (11). – С.107-117.

УДК 553.982: 550.82 (571.56-14)

АКТУАЛИЗИРОВАННЫЕ ГЕОЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПРИ ПОИСКАХ НОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ НА ЮГО-ЗАПАДЕ ЯКУТИИ

Севостьянова Р.Ф.

Институт проблем нефти газа СО РАН, г. Якутск

Территория юго-запада Якутии знаменита своей уникальной областью нефтегазонакопления. Здесь сосредоточена почти вся сырьевая база нефтяной и газовой промышленности, созданной в республике.

С учетом современной геолого-геофизической изученности многих нефтегазоносных областей, традиционно выделяемых на востоке Сибирской платформы, территории с промышленной нефтеносностью недр в Республике Саха (Якутия) официально установлены лишь в пределах Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области (НГО). В отдельных скважинах притоки нефти получены и на других площадях Западной Якутии, однако запасы нефти здесь либо невелики, либо не оценивались из-за слабой изученности.

Геологический разрез территории характеризуется весьма сложным строением. Наличие в верхней части разреза рыхлых, слабоцементированных пород, вечная мерзлота обуславливают возникновение ряда проблем при бурении. Основными из которых являются осыпи и обвалы стенок скважины в интервалах залегания рыхлых песков и гравия, кавернообразование в интервале залегания многолетнемерзлых пород. В нижней части осадочного чехла распространены многочисленные дизъюнктивные нарушения различного порядка, что создают благоприятные условия для формирования крупных нефтегазовых ловушек различного типа. Среди них определяющую роль играют неантиклинальные ловушки с элементами тектонического и литологического экранирования [1].

При работах на нефть и газ важнейшую роль играют глубокие скважины, бурения которых осуществляется с применением промывочной жидкости или специального бурового раствора. Его использование позволяет решить большой спектр задач, начиная от очистки забоя скважины и выноса разбуренной породы (шламм) на поверхности земли и заканчивая основным требованиям техники безопасности и охраны труда (предотвращение аварийных выбросов газа, полных поглощений бурового раствора и других геологических осложнений).

Функции буровых растворов:

- Удаление выбуренной породы из-под долота, транспортировка ее вверх по кольцевому пространству между бурильной колонной и стволом скважины и обеспечение возможности отделения ее на поверхность.

- Охлаждение и очистка долота.

- Уменьшение трения между бурильной колонной и стенкой скважины.
- Поддержание устойчивости необсаженных интервалов в стволе скважины.
- Образование тонкой фильтрационной корки низкой проницаемости, которая перекрывает породы и другие отверстия в разбуриваемых породах.
- Предотвращение притока флюидов (нефти, газа или воды) из разбуриваемых проницаемых пород.
- Создание условий для сбора и интерпретации информации, которую можно получить при анализе бурового шлама, кернов, геофизических исследований.

Существуют три вида буровых растворов по составу дисперсионной среды:

1. Растворы на основе воды. Пресная вода – раствор: истинный или коллоидный, т.е. содержащий твердые вещества, не выделяющиеся из воды при длительном нахождении в покое, например бентонит. Твердые вещества, растворенные в воде включают в себя: соли, поверхностно-активные вещества (ПАВ), органические коллоиды.

Растворы на водной основе имеют ингибирующую способность, низкую стоимость, полезны при разбурировании соленосных отложений. Но имеют некоторые недостатки – возможны непредсказуемые изменения свойств при наличии в разрезе пропластков калийно-магниевых солей, обладают плохими смазочными свойствами, ограниченная термостабильность (150°C).

2. Растворы на основе нефти или нефтепродуктов. Нефть или дизельное топливо. Раствор содержит капельки воды в нефти стабилизированной ПАВ (инвертная эмульсия), может содержать бентонит, утяжелители.

Буровые растворы на углеводородной основе не оказывают отрицательного влияния на свойства коллекторов нефти и газа, обладают смазывающей способностью: при их использовании уменьшается расход мощности на холостое вращение бурильной колонны в стволе скважины и снижается износ бурильных труб и долот, способность не ухудшать коллекторские свойства пласта, высокая термостабильность в различных условиях, способность не нарушать остаточной воды в керне. Однако, стоимость приготовления таких буровых растворов довольно высока.

3. Растворы на основе газа. Сухой газ: воздух, природный газ, выхлопные газы, продукты горения. Влажный газ: капельки воды или бурового раствора, перемещаемые потоком воздуха. Пена: пузырьки воздуха, окруженные пленкой воды с ПАВ, стабилизирующим пену. Стойкая пена: пена, содержащая упрочняющие пленку материалы, например органические полимеры, бентонит и др.

Использование газообразных агентов облегчает проведение гидрогеологических наблюдений в скважинах. Кроме того, увеличивается коэффициент нефтегазоотдачи пласта. Но га-

зирование бурового раствора препятствует ведению нормального процесса бурения. Во-первых, вследствие снижения эффективной гидравлической мощности уменьшается скорость бурения, особенно в мягких породах; во-вторых, возникают осыпи, обвалы и флюидопроявления в результате снижения эффективной плотности бурового раствора (а следовательно, и гидравлического давления на пласты); в-третьих, возникает опасность взрыва или отравления ядовитыми пластовыми газами (например сероводородом). Пузырьки газа препятствуют удалению шлама из раствора, поэтому оборудование для очистки от шлама работает неэффективно.

В 70-е годы при проведении поисковых и разведочных буровых работ в Ботуобинском геологическом районе, осадочный разрез которого более, чем на треть состоит из соленосных пород, буровые растворы во избежание катастрофического размывания солей формировались на солевой основе с добавлением различных реагентов. В результате на указанной территории при испытании скважин в интервалах залегания перспективных пластов получали приток газа либо воды с пленками нефти. Многие объекты были признаны «сухими».

К настоящему времени наибольшее распространение в Ботуобинском районе получили растворы на водно-солевой основе. Существует достаточно много композиций буровых растворов, которые классифицируются уже по составу дисперсной фазы, т.е. материалов и реагентов, добавляемых в воду.

При изучении нефтяной оторочки, намеченной по обрамлению крупной газоконденсатной залежи Среднеботуобинского месторождения, выявленной в 1970 г. В песчаниках ботуобинского горизонта раннего венда, впервые в Якутии получены крупные стабильные притоки нефти (более 100 т/сут.). Этому предшествовали продолжительные научно-промысловые исследования по существенной оптимизации состава буровых растворов, применяемых при вскрытии и освоении нефтенасыщенных пластов, вплоть до использования промывочных жидкостей преимущественно на нефтяной основе. После достижения указанного результата появилась реальная возможность достоверной оценки характера насыщенности потенциально нефтеносных коллекторов в сложных горно-геологических условиях с аномальными термодинамическими и гидрогеологическими характеристиками пластовых систем.

Можно предположить, что на многих площадях, расположенных в разных районах Западной Якутии и выведенных из глубокого бурения с отрицательными результатами без получения притока пластового флюида,

При бурении на солевой основе на забое скважины создавались неблагоприятные условия, зафиксированные в процессе опытно-промысловых исследований. Выяснилось, что в указанных условиях при контактировании в продуктивном пласте нефтяного флюида с многократно отработанным солевым раствором образуется сложное клейкое вещество, закупоривающее призабойную зону в скважине. Это воздействие практически полностью исключается

при переходе перед вскрытием нефтеносного коллектора на растворе, изготовленном на нефтяной основе или просто на нефти.

Таким образом, при повторном проведении детальных поисковых работ с применением оптимально подобранных параметров промывочной жидкости вполне могут быть получены достаточно крупные притоки нефти [2].

Список литературы

1. Протопопов Ю.Х. Тектонические комплексы платформенного чехла. – Препринт. – Якутск: Издательство ЯНЦ СО РАН. – 1993. – 40 с.
2. Ситников В.С., Павлова К.А., Севостьянова Р.Ф. Перспективы нефтеносности центральных районов Западной Якутии // Геология нефти и газа. – 2018. – № 6. – С. 63–72.

УДК 665.637.735

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ПАРАФИНОВ ИЗ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Зотов Ю.Л., Родин С.С.

Россия, г. Волгоград, Волгоградский государственный технический университет

Процессы получения смазочных материалов, пригодных для эксплуатации в условиях с экстремально низкими температурами окружающей среды, осуществляются малоэффективными способами. В результате получают нефтепродукты с относительно низкой температурой застывания, которая ограничивает применимость материала в условиях крайнего севера, а так же побочный продукт – парафин с высоким остаточным содержанием масла. Данный парафин необходимо подвергать дополнительной обработке для получения нефтехимического сырья, из которого возможно получать целый ряд продуктов: от хлорпарафинов – пластификаторов полимеров до смазок железнодорожных локомотивов.

На современных нефтеперерабатывающих заводах России технология выделения высокоплавких парафинов из масел представляет собой последовательные операции охлаждения в кристаллизаторах типа в труба в трубе со шнековым устройством и фильтрации полученной суспензии в барабанных вакуумных фильтрах. Кристаллизаторы при больших габаритах имеют малую поверхность теплообмена, а фильтрация занимает длительный промежуток времени в условиях непрерывного процесса.

Действующая технология характеризуется громоздкостью кристаллизационного оборудования при малом КПД, необходимостью малоэффективной фильтрации полученного

твердого парафина от масла, а также электромеханическими приводами и в кристаллизаторах, и в фильтрах, усложняющими и удорожающими производство.

Тенденциями решения проблем в России и в мире является увеличение эффективности фильтрации. Например, замена кристаллизаторов на более совершенные, такие как пульсационные или электрокристаллизаторы, позволяет получить легко фильтруемый парафин. Относительная простота конструкции пульсационного кристаллизатора нивелируется главным недостатком, основанным на принципе его работы: точки подачи хладагента, которые являются по совместительству источником пульсации, подвержены инкрустации намерзающим парафином, из-за чего эффективность аппарата снижается. Электрокристаллизатор работает по принципу электрообессоливающей установки: нефть или нефтепродукт помещается в резервуар, в котором электроды создают высокочастотное электромагнитное поле. Взвешенные микрочастицы парафина с большой поверхностной энергией и, соответственно, несущие на себе заряд под воздействием поля начинают колебаться, коагулировать (слипаться) и выпадать в виде осадка. Если для эффективного выделения воды и соли из сырой нефти использование токов высокой частоты оправданно, то колоссальные затраты на электроэнергию при производстве смазочных материалов таким способом нецелесообразно. Другим направлением увеличения эффективности фильтрации является добавление модификаторов фильтрации: поверхностно-активных веществ (ПАВ) или нерастворимых полимеров. Добавление ПАВ улучшает фильтрацию за счет влияния на поверхностную энергию выделяющейся фазы, то есть при прочих равных кристаллы получаются более пористыми. Добавление нерастворимых полимерных композиций достигает похожего результата другим образом: коллоидные частицы полимера, взвешенные в нефтепродукте, образуют трехмерную структуру, на которой оседает кристаллизующийся полимер. Общим недостатком введения модификаторов фильтрации является сложность выделения из готовых продуктов добавленных веществ и, следовательно, влияние на качество масел и парафинов

Анализ тенденций развития технологии показал, что повышение эффективности фильтрации приводит к противоречивым результатам. А нынешняя технология при ее сложности и дороговизне позволяет получать продукты низкой с добавочной стоимостью. Отсюда следует вывод, что необходимо заменить оборудование, позволяющее избавиться от фильтрации в производстве и попутно повысить гибкость технологии.

Предлагается технология выделения парафинов из нефтепродуктов без фильтрации, причем в корпусе одного аппарата. Работает это следующим образом: на охлаждаемой развитой поверхности кристаллизатора выделяется парафин, а масло без парафина удаляется самоотеком, для этого аппарат установлен под наклоном. В тот момент, когда пространство между

трубками становится полностью заполненным парафином, подача сырья прекращается, пространственная сетка парафина продувается или промывается инертным газом или растворителем, а затем от той же поверхности (с периодически переменной температурой) слой парафина расплавляется и удаляется из аппарата в жидком виде.

Достичь следующей технологии можно разными способами: один из которых трубчатый кристаллизатор (Номер заявки: 2019112946, дата приоритета 26.04.2019). Расплавление слоя кристаллов осуществляется посредством включения спиральных электронагревателей, установленных на трубки. Это позволяет получить так называемые оребренные трубы с увеличенной поверхностью, расплавлять кристаллы, а включение некоторых нагревателей позволяет подплавлять парафиновый слой и реже переключаться в режим полного расплавления

Для осуществления непрерывного выделения парафинов так же предлагается установить два аппарата, работающих разных режимах: кристаллизации и расплавления. В качестве горячего теплоносителя можно использовать водяной пар, подаваемый в те же трубки аппаратов в зависимости от режима работы.

Для проведения процесса в одном аппарате предлагается конструкция двухкамерного кристаллизатора, снабженного продольной теплоизоляционной перегородкой, к которой крепятся остальные части аппарата. Перегородка позволяет: во-первых, проводить процессы разные по температурам в корпусе одного аппарата, а во-вторых, разбирать одну половину аппарата для ремонтных работ при работе второй.

Расчеты показали, что поверхность теплообмена, а, следовательно, эффективность процесса, по сравнению с действующим производством при схожих габаритах больше в 7 раз; а скорость охлаждения – параметр показывающий эффективность выделения парафинов из масел становится много меньше критической.

Данная технология позволяет использовать простые в обслуживании аппараты, обладающие увеличенной эффективностью по сравнению с используемыми кристаллизаторами на данный момент. А отсутствие электромеханических приводов в конструкции не только исключает поломки, связанные с движущимися частями аппарата (и как следствие, остановку производства), но и удешевляет производство в целом.

Так как пространство между охлаждающими поверхностями аппарата меньше, то диффузионный путь (перемещение частицы парафина к поверхности кристалла в результате броуновского движения) оказывается меньше, тем самым можно предположить, что применение этой технологии с получением продуктов с качеством не ниже существующих занимает меньший промежуток времени. А в совокупности подбора пар горячего и холодного теплоносителя (жидкого аммиака, водяного пара, жидкого пропана, горячей воды, холодной воды,

теплой воды) можно тщательно и эффективно выделять из масел разные нефтепродукты узкого фракционного состава:

- 1) Масла с улучшенными низкотемпературными свойствами
- 2) Компоненты масел, повышающие индекс вязкости
- 3) Высококачественное парафиновое сырье для синтеза целого спектра органических веществ (ПАВ, хлорпарафины, жирные кислоты)

Таким образом, применение теплообменного оборудования с развитой поверхностью теплообмена переменной температуры одновременно в процессах выделения парафинов из нефтепродуктов позволяет выделять целый ряд разнообразных нефтепродуктов при условии правильного подбора хладагента и горячего теплоносителя, а замена повсеместно применяющихся шнековых кристаллизаторов не только упрощает производство в целом посредством полного исключения фильтрации из технологической схемы, но и решает ряд проблем охлаждающего оборудования.

Список литературы

1. Способ депарафинизации нефтепродуктов : пат. 2353645 Российская Федерация : МПК C10G 73/30 / А. Н. Халин, Н. С. Яковлев, С. В. Гультяев, С. Г. Агаев ; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Тюменский государственный нефтегазовый университет". - № 2008105256/04 ; заявл. 12.02.2008 ; опубл. 27.04.2009.
2. A.P. Sivokhin / Additives for petroleum products, based on copolymers of higher alkyl (meth)acrylates and N-alkylacrylamides / A.P. Sivokhin, O.A. Kazantsev, K.V. Shirshin, I.R. Arifullin, A.A. Moikin, and V.P. Lukonin // International Polymer Science and Technology. – 2015. – No.11-12, pp. 13–16.
3. ГОСТ 8489-85 Топливо моторное. Метод определения фактических смол [по Бударову] [Текст]. – Взамен ГОСТ 8489-58; Введ. 30.06.1986 по 01.06.2019. – Москва: Изд-во стандартов, 2019. – 4 с.
4. Заявка на полезную модель. Номер заявки: 2019112946, дата приоритета 26.04.2019
5. Пыхалова, Н. В. Проектирование установок депарафинизации и обезмасливания гачей (петролатумов) : метод. указания / Н. В. Пыхалова. – Астрахань : АГТУ, 2008. – 29 с.
6. Ластовкин Г.А., Радченко Е.Д., Рудин М.Г. (ред.) Справочник нефтепереработчика Л.: Химия, 1986 – 648 с.
7. Аппараты теплообменные кожухотрубчатые с неподвижными трубными решетками и кожухотрубчатые с температурным компенсатором на кожухе. Технические условия : ТУ

3612-024-00220302-02. – Взамен ТУ 26-02-1105-89; введ. 01.01.2016. – Москва : ОАО ВНИИНЕФТЕМАШ, 2019. – 113 с. – (Госгортехнадзор России).

8. Богданов, Н.Ф. Депарафинизация нефтяных продуктов / Н. Ф. Богданов, А. Н. Переврзев. – Москва : Гостоптехиздат, 1961. - 247 с

УДК 547.2:553.981.6(571.5)

УГЛЕВОДОРОДЫ КАРКАСНОГО СТРОЕНИЯ В КОНДЕНСАТАХ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Чалая О.Н.¹, Лифшиц С.Х.¹, Каширцев В.А.^{1,2}, Зуева И.Н.¹, Глянцева Ю.С.¹ Карелина О.С.¹

¹Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука СО РАН, г. Новосибирск

Исследование углеводородов (УВ) каркасного строения началось с конца 50-х годов XX столетия с открытия адамантана, первого представителя УВ алмазоподобного строения. Изучению адамантановых УВ посвящены многочисленные работы Ал.А.Петрова, Н.С.Воробьевой, В.А.Каширцева, Г.В.Русиновой, J.M.Moldovan, K.E.Peters, P.L.Schleyer, R.S.Fort и др. [1-12]. Кроме самого адамантана в нефтях и конденсатах присутствуют его моно-, ди-, три-, тетраметильные и этильные заместители.

Адамантаны присутствуют в нефтях и конденсатах разного возраста, разного генезиса, разной степени зрелости, генерированных глинистыми и карбонатными толщами [1-9]. Наиболее высоким содержанием адамантановых УВ характеризуются нефти нафтенового типа.

В природной биомассе адамантановые УВ отсутствуют, источником их образования являются в основном полициклические нафтеновые УВ [1,5,6]. Актуальным подходом к получению адамантановых УВ может быть их выделение из природных источников. Таким источником является нефть.

Несмотря на относительно невысокую концентрацию адамантановых УВ, они играют немаловажную роль в геохимических исследованиях, представляя существенный интерес для выяснения вопросов генезиса и химической эволюции нефтей и конденсатов. Высокая термическая стабильность адамантанов и их стойкость к биодegradации позволяет использовать эти УВ для генетической корреляции в системе нефть-нефть и конденсат-конденсат в дополнение к традиционным биомаркерам. Относительные содержания адамантановых УВ, метиладамантановый индекс (МАИ) предлагается использовать для оценки степени термической зрелости материнских пород и нефти [12]: $МАИ = 1-МА / (1-МА + 2-МА)$, %. В дополнение к этому показателю предложены еще три индекса (ДМАИ, ТМАИ, ТетраМАИ), определяемые по тому же принципу и показывающие, соответственно, относительное содержание 1,3-диметиладамантана, 1,3,5-

триметиладамантана и 1,3,5,7-тетраметиладамантана. Для оценки степени термической зрелости нефтей предлагается использовать зависимость между отношением относительной концентрации адамантанов к n-алканам и МАИ. Установлено, что отношение $1-MA/(1-MA+n-C_{11})$ в % возрастает с увеличением степени зрелости нефти или органического вещества в материнских породах. Но этот показатель неприменим в случае биодegradированных или сильно катагенно преобразованных нефтей [12]. Для оценки степени зрелости конденсатов, сильно преобразованных или легких нефтей предложено использовать соотношение адамантаны C_{12} /прегнаны C_{21} [4]. Соотношения адамантанов C_{11}/C_{13} и C_{12}/C_{13} позволяют судить о природе ОВ [5]. Установлено, что для нефтей морского генезиса относительное содержание адамантанов C_{13} не превышает 25%, а для континентальных достигает 50% от суммы адамантанов.

Помимо показателей, основанных на относительном распределении адамантановых УВ, представляет интерес их абсолютная концентрация в нефтях и конденсатах. Адамантановые показатели особенно ценны в случае исследования конденсатов и сильно преобразованных или легких нефтей, где отсутствуют высшие биомаркеры.

В данной работе проведена оценка состава и закономерностей распределения адамантановых УВ в конденсатах Восточной Сибири, относящихся к различным генетическим типам.

Материалом исследований послужили нижнетриасовые конденсаты, генетически связанные с ОВ континентальных отложений, и вендские конденсаты, генезис которых связан с аквагенным ОВ. Генетический тип конденсатов определен на основе распределения индивидуальных УВ ряда алканов, цикланов и аренов. Индивидуальный состав и характер распределения адамантановых УВ в конденсатах определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 6890, имеющем интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. Адамантаны определяли сканированием по фрагментным ионам m/z 135, 136, 149, 163 и 177. Для обработки результатов использовали программное обеспечение NIST-05 VS Search 05 [10].

Конденсаты из нижнетриасовых и вендских отложений Восточной Сибири, относящиеся к различным генетическим типам, различаются по физико-химическим свойствам (табл.1) и углеводородному составу (табл.2).

Таблица 1. Физико-химические свойства конденсатов различных генетических типов

Параметры	Конденсаты, Т ₁ -III	Конденсат, V
Плотность при 20°C, кг/м ³	719-746	680
Вязкость при 20°C, мм ² /с	0,72-1,08	0,56
Содержание серы, %	0,014-0,074	0,156
Температура начала кипения, °C	35-48	26

В углеводородном составе нижнетриасовых конденсатов повышено содержание цикланов, а в их составе циклогексановых структур. Ароматические УВ составляют 12-22%. Среди

алканов преобладают гомологи нормального строения (табл.2).

Таблица 2. Углеводородный состав конденсатов различных генетических типов

Параметры	Конденсаты, Т ₁ -Ш	Конденсат, V
∑алканов, %	31,4-47,2	80,74
∑н-алканов, %	19,7-30,0	50,24
∑i-алканов, %	11,7-17,2	30,50
∑цикланов, %	40,7-46,1	16,21
∑ЦГ, %	33,4-34,5	6,26
∑ЦП, %	7,3-11,6	9,95
∑аренов, %	12,0-22,5	3,05
∑н-алканы/∑изоалканы	1,68-1,74	1,65
∑алканы/∑цикланы	0,68-1,16	4,98
∑алканы/∑арены	1,39-3,93	16,47
∑цикланы/∑арены	2,04-3,38	5,31
∑ЦП/∑ЦГ	0,22-0,34	1,59

Конденсат из вендских отложений, в отличие от нижнетриасовых конденсатов, является более легким и характеризуется меньшей вязкостью, низкой температурой начала кипения и более высоким содержанием серы. В углеводородном составе конденсата преобладают алкановые УВ, низкое содержание аренов. Цикланы составляют 16% при преобладающей роли циклопентановых структур над циклогексановыми ($\sum\text{ЦГ}/\sum\text{ЦП}=0,63$) (табл. 2).

Различия в физико-химических свойствах и в углеводородном составе конденсатов обусловлены разным типом исходного органического вещества.

Адамантановые УВ сконцентрированы во фракции, выкипающей в интервале 150-250°C, и представлены гомологическим рядом от C₁₀H₁₆ до C₁₄H₂₄. Содержание адамантанов в конденсатах невысокое и составляет в нижнетриасовом конденсате 0,08%.

Проведенные исследования показали, что распределение адамантанов в изученных конденсатах разного генезиса однотипно. Наибольший процент в составе адамантанов во всех конденсатах приходится на диметиладамантаны, значительно меньше содержание адамантана и тетраметиладамантанов (табл.3).

Таблица 3. Распределение адамантановых УВ в конденсатах различных генетических типов (% на сумму адамантановых УВ)

Углеводород	Конденсат, Т ₁ -III	Конденсат, V
Адамантан состава C ₁₀		
Адамантан	5,14 – 6,49	3,09
Адамантаны состава C ₁₁		
1-МА	16,72 – 20,61	18,53
2-МА	7,63 - 7,72	3,47
1-ЭА	1,93 – 2,29	1,54
2-ЭА	3,86 – 5,34	1,16
Адамантаны состава C ₁₂		
1,3-ДМА	11,58 – 12,21	16,99
1,4-ДМА, цис	7,25 - 7,40	6,56
1,4-ДМА, транс	6,43 – 6,49	5,02
1,2-ДМА	6,11 - 6,75	3,87
1-Э 3-МА	2,67 - 3,22	2,70
Адамантаны состава C ₁₃		
1,3,5-ТМА	3,41 - 4,50	8,49
1,3,6-ТМА	3,05 - 4,50	5,41
1,3,4-ТМА, цис	3,82 - 4,18	4,63
1,3,4-ТМА, транс	3,44 - 3,54	3,87

Относительные концентрации более устойчивых изомеров метиладамантанов состава C₁₁-C₁₃ далеки от равновесных и уменьшаются с увеличением молекулярной массы. Так, в нижнетриасовых конденсатах отношение 1-МА/(1+2-МА) варьирует в пределах 68,4-69,1%, 1,3-ДМА/(1,3+1,2+1,4-ДМА) – 36,0-37,1%, 1,3,5-ТМА/(1,3,5+1,3,6+1,3,4-ТМА) – 20,7-26,9%. В вендском конденсате эти отношения выше и составляют соответственно 84,2, 52,4, 37,9%. Известно, что относительные концентрации более устойчивых изомеров адамантанов C₁₁-C₁₃ в равновесии 92,5-98%. Во всех конденсатах цис-изомеры преобладают над транс-изомерами, что может зависеть от условий и механизма их образования из протоадамантановых УВ (табл.4).

Таблица 4. Соотношения адамантановых углеводородов в конденсатах различных генетических типов

Параметры	Конденсаты, фракция 150-250°С	
	нижнетриасовые отложения	вендские отложения
C ₁₁ /C ₁₃	1,08-1,57	0,78
C ₁₂ /C ₁₃	1,80-2,32	1,30
1МА/(1+2-МА),%	68,41-69,09	84,23

1ЭА/(1Э+2-ЭА),%	29,39-33,33	57,03
1,3ДМА/(1,3-+1,2-+1,4ДМА),%	36,01-37,13	52,37
1,3,5-ТМА/(1,3,5-+1,3,6-+1,3,4ТМА),%	20,71-26,91	37,90
цис-1,4ДМА/транс-1,4ДМА	1,12-1,15	1,31
цис-1,3,4ТМА/транс-1,3,4ТМА	1,11-1,18	1,20

При однотипном характере распределения адамантановых УВ конденсаты нижнетриасовых и вендских отложений различаются количественным распределением гомологов адамантана внутри фракции. Так, в конденсате из вендских отложений в отличие от конденсатов нижнетриасовых отложений в составе адамантановых УВ ниже доля адамантана, метил- и диметиладамантанов и выше содержание три- и тетраметиладамантанов. Изученные конденсаты различаются и по соотношениям отдельных гомологов адамантана (табл.3). В конденсатах нижнетриасовых отложений соотношения C_{11}/C_{13} и C_{12}/C_{13} выше, чем в вендском конденсате (рис.1), что обусловлено разной природой исходного ОВ.

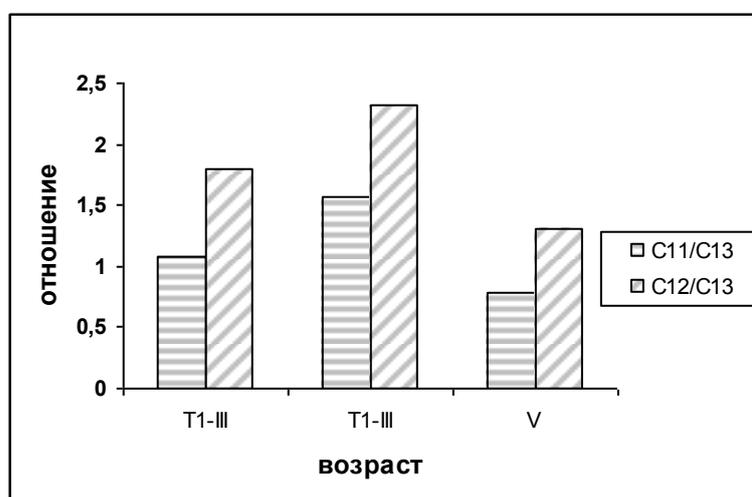


Рис.1. Распределение адамантанов в конденсатах различных генетических типов

Выводы

Конденсаты нижнетриасовых и вендских отложений и их дистиллятные фракции различаются по физико-химическим свойствам и углеводородному составу.

Установлено, что распределение адамантанов в изученных конденсатах разного генезиса однотипно.

Адамантановые УВ изученных конденсатов различаются количественным распределением адамантана и его гомологов внутри фракции и соотношениями отдельных гомологов адамантана внутри гомологических рядов, что обусловлено различной природой исходного органического вещества.

Исследования выполнены в рамках комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН П.1 №0377-2018-0010

Список литературы

1. Багрий Е.И. Адамантаны: Получение, свойства, применение. М.: Наука. -1989. – 264с.
2. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамантанов в результате термического крекинга полярных компонентов нефтей разного генотипа. //Нефтехимия. – 2007. - Т.47. – №1. – С.15-25.
3. Гируц М.В., Строева А.Р., Гаджиев Г.А., Стоколос О.А., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Адамантаны C₁₁-C₁₃ в биодegradированных и небидegradированных конденсатах //Нефтехимия. - 2014. - Т.54. - №1. - С.12-16.
4. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисковой геохимии. – М.: ИГиРГИ.- 2002. -336с.
5. Гордадзе Г.Н. Геохимия углеводородов каркасного строения (обзор) //Нефтехимия. 2008. Т.48. №4. С.243-255.
6. Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А. Адамантаны генетически различных нефтей. // Нефтехимия. - Т.37. – 1997. - №5. – С.387-395.
7. Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. Диамантаны состава C₁₄-C₁₅ в органическом веществе кристаллического фундамента //Геохимия. – 2004. - №11. - С.1228-1232.
8. Каширцев В.А., Нестеров И.И., Меленевский В.Н., Фурсенко Е.А., Казаков М.О., Лавренев А.В. Биомаркеры и адамантаны в нефтях из сеноманских отложений Западной Сибири. // Геология и геофизика. – 2013. – Т.54. - №8. –С.1227-1235.
9. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука. - 1984. -284с.
10. Петров Ал.А., Головкина Л.С., Русинова Г.В. Масс-спектры нефтяных углеводородов. Справочник (атлас). Под ред. Ал.А.Петрова. – М.: Недра. – 1986. – 313с.
11. Fort R.S. Adamantane. The chemistry of diamond molecules. Dakker. N.-Y., 1976
12. Chen, J. H. Diamondoid hydrocarbon ratios: novel maturity indices for highly mature crude oils/ J. H. Chen , J.M. Fu, G.Y. Sheng, D.H. Liu and J.J. Zheng// Org. Geochem., 1996. - V. 25. - 170-190 p.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРЯМЫХ ПРИЗНАКОВ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ ПРИ ОЦЕНКЕ ПЕРСПЕКТИВ СЕВЕРО-ВОСТОКА ЯКУТИИ

Калинин А.И.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск

Прямые нефтегазопроявления несомненно являются одним из важнейших признаков перспективности исследуемого района. Под такими признаками понимаются прежде всего нефтепроявления на дневной поверхности и вблизи от нее, газопроявления в водных источниках и т.д.

Однако по мере изучения территории, при появлении все более новых дополнительных данных, важность этого признака (при оценке перспективности района) становится все меньше. Особенно это проявляется на территориях со сложной геологической историей, таких как например Непско-Ботуобинская антеклиза. Здесь сложная геологическая история региона, многоэтапность нефтегазонакопления и переформирования залежей УВ и, в конечном итоге, почти повсеместное присутствие здесь как в плане, так и по разрезу, наряду с конкретными современными залежами нефти и газа, массовых следов миграции УВ и возможных остатков прежних скоплений и, в конечном итоге, сплошная зараженность региона углеводородами не дает возможности «напрямую» использовать прямые нефтегазопроявления в его дальнейшей оценке и выделении отдельных перспективных районов. Зачастую нефтегазопроявления на таких территориях являются лишь отголосками давно расформировавшихся месторождений и требуют весьма детального изучения.

В тоже время на территориях относительно слабо изученных и, что особенно важно, при наличии в разрезе осадочного чехла относительно молодых мезо-кайнозойских отложений, важность прямых признаков нефтегазонаосности весьма высока. Так, при отсутствии иных данных, нефтегазопроявления на дневной поверхности по сути указывают на необходимость первоочередного изучения именно тех районов где подобные проявления выявлены. В частности, на северо-востоке Якутии выделяется несколько обширных районов, где прямые нефте-газопроявления особенно часты, что безусловно заставляет изначально более пристально изучать эти районы.

В пределах Момо-Зырянского прогиба к настоящему времени выявлено 45 выходов на поверхность свободных газов. Из них только 6 выходов относятся к горючим (содержание метана от 50 до 97% по объему). В 13 пробах обнаружены тяжелые углеводороды, содержания которых не превышают 0,03 %. Кроме того тяжелые углеводороды в количестве около 0.01% были обнаружены в 2 пробах растворенных газов. Выделения горючих газов ни в одном из случаев не оказались связанными с многочисленными тарынными источниками.

Выходы азотных газов распространяются в пределах Момских гор, на северо-восточной окраине

Зырянского и почти на всей территории Момского прогибов. В горной части района и в Томском прогибе азотные газы почти во всех случаях связаны с источниками, образующими тарыны. В этих районах в составе азотного газа повсеместно обнаруживаются следы метана от 0,5% до единиц процентов.

Отдельно следует отметить так называемый Селеняхский битумный участок, где выделены значительные битумопроявления. Здесь весьма значительна битуминозность известняков силура и девона (по данным Д.А.Вольнова). Преобладающая форма залегания битумов здесь, это пленки, примазки и тончайшие корочки на стенках трещин. Наблюдаются также битумы полностью выполняющие многочисленные каверны и мелкие поры между кристаллами.

В пределах Колымского массива прямых нефти, газо, битумо-проявлений выявлено не так много, как в Момо-Зырянском прогибе. Однако это скорее связано с незначительностью исследований по данной теме на этой территории.

При наличии в осадочном чехле относительно молодых отложений, что подразумевает меньшую зараженность территории углеводородами, то это дает больше возможности при использовании имеющихся данных о нефтегазопроявлениях при дальнейшей оценке перспектив. Можно будет с большей уверенностью предполагать, что выявленные проявления являются признаками все еще происходящих на современном этапе развития, либо только недавно закончившихся нефтегеологических процессов.

Таким образом, можно говорить о безусловной важности поиска и изучения прямых нефтегазопроявлений на слабоизученных территориях, особенно если они сформированы молодыми отложениями. В то время как на территориях с долгой и сложной геологической историей и где уже есть немало иных данных, дающих представление о нефтеносности, исследование нефтегазопроявлений уже не имеет особого смысла в поисковом плане.

УДК 553.981

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРИРОДНОГО ГАЗА НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ

Калачева Л.П.¹, Портнягин А.С.¹, Соловьева С.А.¹, Николаев А.И.^{2,1}

¹Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

²Якутский газоперерабатывающий завод АО «Сахатранснефтегаз»

Введение. Средневилюйское газоконденсатное месторождение (ГКМ) в настоящее время является основной сырьевой базой для газоснабжения города Якутска и центральных районов Республики Саха (Якутия). В географическом плане расположено в 80 км ниже г. Вилюйска. Месторождение приурочено к одноименному локальному поднятию на Средневилюйско-Толонском куполовидном поднятии, осложняющем западный склон Хапчагайского

мегавала. По сейсмическому отражающему горизонту Ю₃³, стратиграфически приуроченному к бергеинской свите (верхняя юра), Средневиллюйское локальное поднятие представляет собой брахиантиклинальную складку субширотного простирания размером 34x22 км и амплитудой около 350 м. Структурные планы поднятия по юрским и нижнетриасовым отложениям совпадают. Месторождение относится к категории многозалежных. Промышленные притоки газа получены из пласта Р₂-Ia тарагайской толщи, из пласта Т₁-III таганджинской, из горизонтов: Т₁-II, Т₁-Ia и Т₁-I мономской; J₁-I кызылсырской; J₃-II нижневиллюйской; J₃-I марыкчанской свит. Основные запасы газа и конденсата Средневиллюйского месторождения сосредоточены в породах нижнего триаса и приурочены к высокопродуктивному горизонту, залегающему в кровельной части усть-кельтерской свиты. Глубина залегания продуктивных пластов от 1430 до 3180 м. Эффективная мощность пластов от 3,3 до 9,4 м; мощность основного продуктивного пласта нижнего триаса до 33,4 м. Пористость песчаников 13,0-21,9%, проницаемость 1,0-25 Д. Газо-водяной контакт залежей находится в интервале от - 1344 до -3051 м. Начальное пластовое давление 13,9-35,6 МПа, температура 30,5-67°C. Месторождение введено разработку в 1985 году. Добыча газа в настоящее время составляет порядка 1,5 млрд. м³ в год [1, 2].

Отраднинское ГКМ является сырьевой базой для снабжения природным газом г. Ленска и близлежащих территорий. Месторождение находится в 65 км к северо-западу от г. Ленска. Расположено в северо-западной части Нюйско-Джербинской впадины (НДВ) Предпатомского прогиба и приурочено к одноименной сложно построенной положительной структуре, расположенной в пределах Северо-Нюйской чешуйчато-надвиговой зоны. По отражающему горизонту КВ размеры Отраднинской структуры составляют 75x5 км (по расчетной изогипсе -2150 м), амплитуда 310 м [3]. На месторождении продуктивен юряхский горизонт. Он сложен доломитами с прослоями известняков и представлен тремя пластами (Ю-I, Ю-II, Ю-III). Толщина горизонта изменяется от 80 м (северо-восточный склон Непско-Ботубинской антеклизы) до 135 м на востоке НДВ. Пласты отделяются друг от друга слоями глин. Флюидоупором для юряхского продуктивного горизонта служат карбонатные отложения нижнебилирской подсвиты. Открытая пористость пластов-коллекторов изменяется от 4 до 14%, эффективная мощность от 2,4 до 17,2 м, проницаемость 197,3x10⁻¹⁵ м³ [4]. Также выявлена газоконденсатная залежь в карбонатных отложениях телгеспитской свиты (V2). Пластовая температура по горизонту Vtlg составляет +14,5°C, пластовое давление – 18,72 МПа. Месторождение введено в разработку в 2009 году. В настоящее время на Отраднинском ГКМ работают скважины № 314-2 и №314-3 в режиме опытно-промышленной эксплуатации. Дебиты газа составляют 185,90 тыс. м³/сут. [5].

Промышленное освоение этих месторождений потребовало решения ряда проблем, связанных с условиями залегания продуктивных горизонтов и наличием многолетнемерзлых пород. Добыча газа сопровождается образованием газовых гидратов в призабойной зоне, стволах и на устье скважин. К такому случаю также могут привести временная остановка скважин, наличие влаги в газе и т.д. [6-9].

В данной работе исследованы условия образования гидратов двух природных газов, различающихся по своей молярной массе, а также процессы разложения полученных гидратов.

Объекты и методы исследования. Получение гидратов проводилось в растворах гидрокарбоната натрия с концентрациями 0,25 и 2% масс, что соответствует минерализации пластовых вод гидрокарбонатно-натриевого типа месторождений Восточной Сибири. В качестве газов-гидратообразователей использованы природные газы Средневилуйского и Отраднинского газоконденсатных месторождений. Компонентный состав газов (табл. 1) определен методом газодсорбционной хроматографии по ГОСТ [10].

Результаты и их обсуждение. Природные газы указанных месторождений различаются по своему составу и физико-химическим свойствам. Природный газ Средневилуйского ГКМ, в отличие от газа Отраднинского месторождения, характеризуется высоким содержанием метана и отсутствием в нем компонентов C5+, водорода и гелия. А в природном газе Отраднинского месторождения – высокое содержание азота.

Таблица 1. Компонентный состав и физико-химические свойства природных газов

Компонент	Состав, % мол.	
	Средневилуйское ГКМ	Отраднинское ГКМ
Метан	93,9	85,4
Этан	4,44	4,24
Пропан	1,10	1,24
Изобутан	0,087	0,128
н-бутан	0,108	0,371
Изопентан	0	0,0891
н-пентан	0	0,1129
н-гексан	0	0,0728
Углекислый газ	0,0559	0,0452
Азот	0,33	8,08
Водород	0	0,052
Гелий	0	0,127
Молярная масса, г/моль	17,11	18,32
Относительная плотность	0,592	0,634

В лабораторных условиях гидраты природного газа в растворах гидрокарбоната натрия были получены при температуре 278 К и давлении 8 МПа. Эксперименты проводились на установке закрытого типа в статических условиях в камерах высокого давления. Каждая камера представляет собой стальной стакан объемом 1000 см³, закрытый стальной крышкой,

снабженный манометром типа МО-160 (точность 0,4) и вентилем для ввода газа. В камеру вводят 100 мл раствора электролита указанной концентрации, затем из баллона подают природный газ и проводят эксперимент. Изменение давления в камерах фиксировалось через определенные промежутки времени. Процесс образования гидратов в водных растворах считался завершенным при постоянстве давления газа в камерах.

На основании полученных данных были построены кривые газопоглощения, нормированные на начальное давление газа, в зависимости от времени (рис. 1). С ростом концентрации растворов давление газа, при котором заканчивается процесс гидратообразования увеличивается. Это характерно как для процесса образования гидратов природного газа Средневилюйского ГКМ, так и природного газа Отраднинского месторождения. Однако ход кривых гидратообразования зависит состава газа. Гидратообразование природного газа Средневилюйского месторождения (кривые 1 и 2) заканчивается при более высоких давлениях по сравнению с процессом образования гидратов газа Отраднинского ГКМ (кривые 3 и 4).

Для изучения кинетических особенностей разложения гидратов определяли скорость выделения газа, заключенного в гидраты. С этой целью была собрана экспериментальная установка (рис. 2). Был проведен следующий эксперимент: образец гидрата был помещен в герметичную камеру (1), погруженную в термостат (2), установленный на температуру 278 К. Счетчик газа барабанного типа был подключен к камере ГСБ-400 (3). Если необходимо провести определение компонентного состава выделившегося газа, его собирали в газовую бюретку (4). Объем, выделяющегося газа, измеряли каждую минуту.

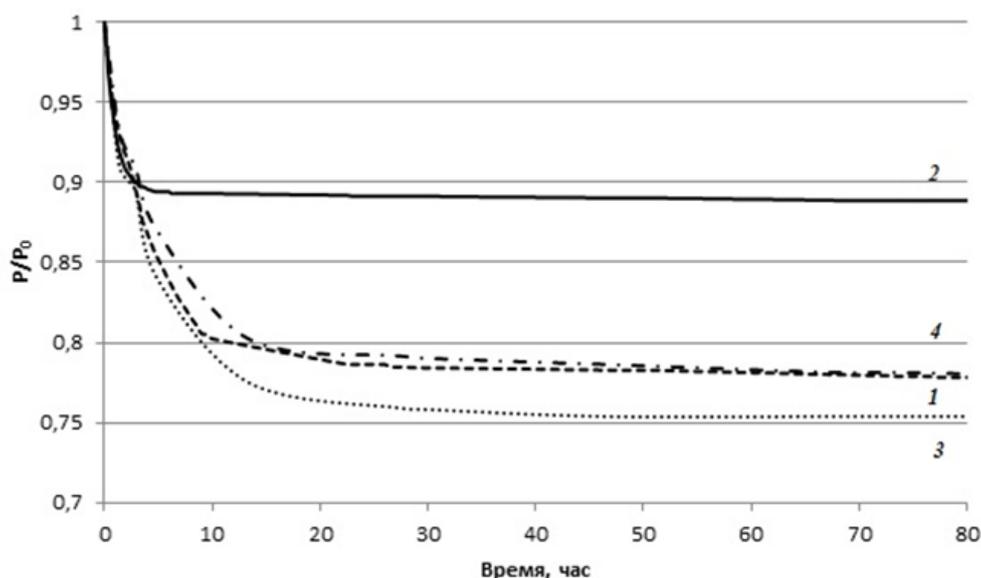


Рис. 1. Нормированные на начальное давление кривые газопоглощения при образовании гидратов природных газов Средневилюйского ГКМ (1 – 0,25% NaHCO_3 ; 2 – 2% NaHCO_3) и Отраднинского ГКМ (3 – 0,25% NaHCO_3 ; 4 – 2% NaHCO_3)

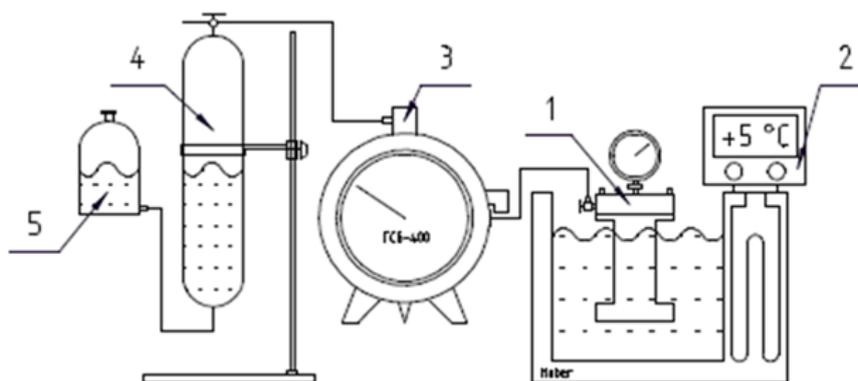


Рис. 2. Схема установки разложения гидратов природного газа
1 – камера; 2 – термостат; 3 - счетчик газа ГСБ-400; 4 – газовая бюретка;
5 – уравнивающий сосуд

В результате разложения гидратов были получены следующие объемы газов V_{∞} (табл. 2). С увеличением концентрации растворов гидрокарбоната натрия уменьшаются объемы газов, связанных в гидрат.

Таблица 2. Объемы газов, выделившихся при разложении гидратов

Концентрация растворов NaHCO_3 , %	Объем газа V_{∞} , л	
	Средневилюйское ГКМ	Отраднинское ГКМ
0,25	17,77	17,79
2	16,20	16,12

На основании полученных объемов газов рассчитывали степень превращения гидратов α как отношение объема газа в текущий момент времени V_t к максимальному объему газа V_{∞} , выделившегося из гидрата. На рисунке 3 приведены кривые зависимости степени превращения гидратов от времени их разложения, которые представляют собой сигмоидные кривые без периода индукции. Для реакции разложения гидратов, образованных природным газом Средневилюйского ГКМ, период ускорения реакции короче периода замедления (кривые 1 и 2), а для Отраднинского ГКМ наблюдается обратная картина (кривые 3 и 4). Следовательно, в первом случае гидраты разлагаются быстрее, чем во втором. По кривым зависимости α от времени рассчитаны средние скорости разложения гидратов как обратная величина времени разложения 50% гидратов (табл. 3). Скорости разложения гидратов с повышением концентрации растворов увеличиваются. Причем, гидраты природного газа Средневилюйского ГКМ разлагаются быстрее гидратов, образованных природным газом Отраднинского месторождения.

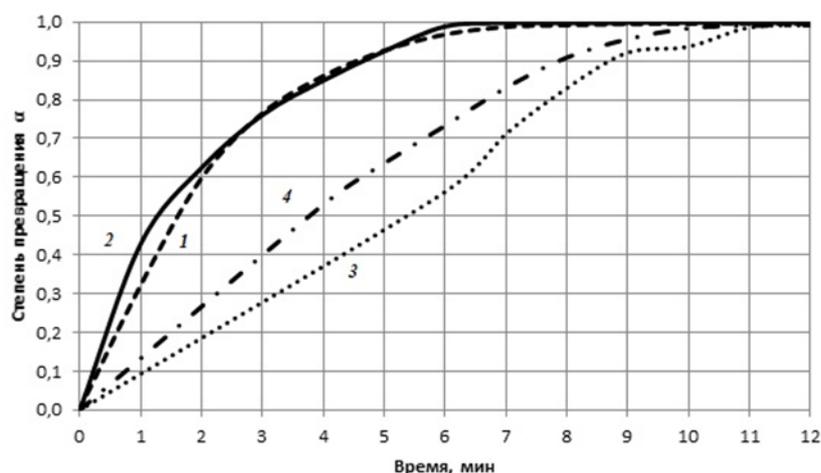


Рис. 3. Зависимость степени превращения от времени разложения гидратов природных газов Средневилуйского ГКМ (1 – 0,25% NaHCO_3 ; 2 – 2% NaHCO_3) и Отраднинского ГКМ (3 – 0,25% NaHCO_3 ; 4 – 2% NaHCO_3)

Таблица 3. Средние скорости разложения гидратов

Месторождение	Средневилуйское ГКМ		Отраднинское ГКМ	
Концентрация раствора NaHCO_3 , % масс.	0,25	2	0,25	2
Средняя скорость разложения гидратов, мин^{-1}	0,625	0,769	0,185	0,263

Выводы. Установлено, что состав природного газа влияет на процессы образования и разложения гидратов, полученных в растворах гидрокарбоната натрия. С увеличением концентрации растворов уменьшаются объемы газов, связанных в гидрат. А состав газа влияет на процесс разложения полученных гидратов. Так, с увеличением молярной массы природного газа уменьшаются средние скорости разложения гидратов.

Список литературы

1. Сафронов А.Ф. Геолого-экономические аспекты развития нефтегазового комплекса Республики Саха (Якутия) [Текст] / А.Ф. Сафронов, Т.А. Сафронов. – Якутск: Изд-во ЯНЦ СО РАН, 2008. – 184 с.
2. Ситников В.С. Новейший прогноз и актуализация освоения нефтегазовых объектов Вилуйской синеклизы [Текст] / В.С. Ситников, Н.Н. Алексеев, К.А. Павлова, А.В. Погодаев, М.И. Слепцова // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2017. - Т.12. - №1. - http://www.ngtp.ru/rub/6/9_2017.pdf

3. Подурушин В.Ф. Тектоника Отрадинского газоконденсатного месторождения (Южная Якутия) [Текст] // Вести газовой науки: Проблемы ресурсного обеспечения газодобывающих регионов России. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2016. – № 1 (25). – С. 68–74
4. Ларионова Т.И. Перспективы аллохтона Ньюско-Джербинской впадины на нефть и газ (Сибирская платформа) [Текст] // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2014. - Т.9. - №1. - http://www.ngtp.ru/rub/4/7_2014.pdf 5
5. Бутова И.А. Карбонатные коллекторы вендско-нижнекембрийского нефтегазоносного комплекса Восточной Сибири [Текст] // Нефтегазовая геология. Теория и практика. - 2010. - Т.5. - №2. - http://www.ngtp.ru/rub/4/23_2010.pdf
6. Васильева З.А. Прогнозирование теплового взаимодействия нефтегазодобывающих скважин и многолетнемерзлых пород, содержащих метастабильные газогидраты [Текст] / З.А. Васильева, С.И. Ефимов, В.С. Якушев // Криосфера Земли, 2016, №1, С. 60-63
7. Бондарев Э.А. Влияние пластовых параметров на образование гидратов в газовых скважинах [Текст] / Э.А. Бондарев, К.К. Аргунова, И.И. Рожин // Газовая промышленность, 2012. – Спецвыпуск №676. – С. 95-99.
8. Майский Р.А. Мониторинг гидратообразования в системах добычи и транспорта природного газа в условиях холодных климатических зон [Текст] / Р.А. Майский, Ф.М. Хафизов, И.З. Мухаметзянов, С.Н. Горлов // Нефтегазовое дело, 2015, №4(13), С. 109-114
9. Ефимов В.В. Образование газовых гидратов на элементах внутренних устройств сепараторов при промысловой подготовке природного газа [Текст] / В.В. Ефимов, Д.В. Халиулин, Л.Э. Халиулина // International scientific review, 2018, №1(40), С. 27-34
10. ГОСТ 31371.7-2008. Природный газ. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов [Текст]. - М.: Стандартинформ, 2009, 22 с.
УДК 553.981/982

ПЕРСПЕКТИВЫ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ ОТЛОЖЕНИЙ ВЕНДА ЮЖНОГО СКЛОНА АНАБАРСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ

Павлова К.А.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Район исследований занимает южный склон Анабарской антеклизы, представляющей собой крупную надпорядковую структуру на северо-востоке Сибирской платформы [1].

Рассматриваемая территория характеризуется низкой степенью изученности, что плохо отражается на его освоении. Геолого-съёмочные и сейсморазведочные работы проводились,

начиная с середины прошлого столетия, подразделениями ЯТГУ, ПГО «Якутскгеология» и ЯГФ (АО «Якутскгеофизика»), глубокое бурение произведено силами ПГО «Ленанефтегаз-геология». В пределах южного склона Анабарской антеклизы пробурено 14 параметрических и поисковых скважин с суммарным объемом буровых работ составляющим 33,125 тыс. км.

Огромный вклад в изучении геологического строения этого района внесли ученые ИГ ЯФ СО РАН СССР, ВНИГРИ, СНИИГГиМС, ИНГГ им. А.А. Трофимука.

Целью настоящей работы является изучение и уточнение особенностей распространения отложений венда южного склона Анабарской антеклизы на основе интерпретации материалов сейсморазведочных работ и нефтегапоискового бурения.

Вендский осадочный комплекс плащеобразно перекрывает территорию исследуемого района и залегает со стратиграфическим несогласием непосредственно на кристаллический фундамент. Геологический разрез отложений венда по схеме, принятой в 1989 г. Четвёртым Межведомственным региональным стратиграфическим совещанием [2], состоит из двух комплексов: нижнего и верхнего (табл. 1).

Нижний из них, относящийся к непскому региональному горизонту, включает талахскую и харыстанскую свиты, верхний – отложения от бюксской до нижнеюряхской свиты включительно (тирский и даниловский региональные горизонты).

Бюкская, успунская и кудулахская свиты, выделенные Граусманом В.В., Жерновским В.П. в 1986 г., по первоначальному варианту стратификации разреза относились к старореченской и маныкайской свитам венда [3].

Таблица 1. Стратиграфическая разбивка отложений венда

Система, отдел	Региональный горизонт	Свита	Под-свита	Породы
Є		билирская		
		даниловский	юряхская	верхняя
кудулахская			Доломиты, мергели	
успунская				Доломиты, мергели
тирский	бюкская		верхняя	
		нижняя		
V1	непский	харыстанская		Песчаники с прослоями гравелитов, алевролитов и аргиллитов
		талахская		Песчано-глинистые породы с обломками сланцев, гнейсов, кварцитов
AR				

Непский горизонт. В пределах исследуемой территории непскому горизонту соответствуют терригенные отложения венда, которые со стратиграфическим несогласием залегают на эрозионной поверхности фундамента на глубине около 2 км и ниже.

По литологическим признакам горизонт разделен на два подгоризонта: нижний и верхний [2]. Нижний подгоризонт, сложенный песчано-глинистыми породами с обломками сланцев, гнейсов, кварцитов, в 1989 г. В.В. Граусман отнесен к талахской свите венда.

Верхний подгоризонт (харыстанская свита) со стратиграфическим несогласием залегают на талахской свите. Он представлен песчаниками с прослоями гравелитов, алевролитов и аргиллитов.

Непский горизонт вскрыт шестью скважинами (Мархинско-Андо́йская 3231, Онхойдохские 2520, 2521, 2522, Эйикская 3430, Ханнинская 3220), расположенными на юго-востоке исследуемого района. Его толщина колеблется от 29 до 224 м. Максимальное значение толщины наблюдается в скважине 3220 на Ханнинской площади, находящейся на стыке Анабарской антеклизы и Сюгджерской седловины.

Площадь развития непского горизонта приурочена на юго-востоке исследуемого района. Анализ толщин показал, что отложения талахской и харыстанской свит в северо-западном и северо-восточном направлениях постепенно выклиниваются, чем объясняется отсутствие образований данного горизонта в скважинах на Айхальской, Бысытыхской, Мархинской и Онкучахской площадях.

Тирский горизонт. В тирское время в пределах южного склона Анабарской антеклизы происходит равномерное и устойчивое накопление бюкской свиты. Она с размывом перекрывает отложения фундамента и харыстанской свиты нижнего венда. Свита делится на нижнюю и верхнюю подсвиты. Нижнебюкская подсвита представлена терригенными отложениями (песчаники, алевролиты, аргиллиты), а верхнебюкская – карбонатными (доломиты, мергели).

Тирский горизонт в пределах исследуемой территории вскрыт почти всеми глубокими скважинами, кроме Орто-Силигирской с забоем в отложениях кембрия. Мощность свиты колеблется от 156 (скв. Бысытыхская 1991) до 296 м (скв. Мархинско-Андо́йская 3231).

Даниловский горизонт горизонт объединяет успунскую, кудулахскую свиты верхнего венда и юряхскую свиту венд-кембрия (верхнеюряхская подсвита относится к низам кембрия).

Успунская свита залегают на бюкской свите, по-видимому, со скрытым несогласием, о чем свидетельствует наличие резкой плотностной границы разделяющей свиты (по данным АК). В составе свиты преобладают доломиты, присутствуют также аргиллиты, мергели и песчаники.

Кудулахская свита залегают согласно на успунской свите. Она сложена доломитами, мергелями, аргиллитами и известняками. Кудулахскую свиту перекрывает юряхская подсвита верхнего венда, сложенная известняками и доломитами.

Отложения даниловского горизонта в пределах южного склона Анабарской антеклизы вскрыты почти всеми глубокими скважинами. Суммарная мощность комплекса колеблется от 180 (скв. 1 Мархинская) до 317 м (скв. 2520 Онхойдохская).

Материалы глубокого бурения позволили уточнить характер распространения вендского осадочного комплекса, являющегося потенциально нефтегазоносным объектом, поскольку за пределами исследуемой территории с ним связаны месторождения газа и нефти.

Перспективность пород базального чехла южного склона Анабарской антеклизы на нефть и газ определяется обилием нефтебитумопроявлений различного характера.

Так, в Онхойдохской скважине 2521 при опробовании пласта было получено 2 л подвижной нефти. Нефтенасыщенность по керну отмечен в карбонатных отложениях бюксской свиты венда в отдельных скважинах на Бысытыхской и Удачнинской площадях.

Наиболее древние осадочные отложения, вскрытые в глубоких скважинах Далдыно-Алакитского района, содержат относительно небольшое количество нефтепроявлений. В Мархинской опорной скважине в юряхской свите (инт. 1730,6-1742,5 м) отмечены проявления жидкой нефти и вскрыт нефтяной пласт в инт. 1810-1830 м [4]. В скв. 703 в верхней части бюксской свиты наблюдались выпоты нефти; при совместном опробовании низов успунской и верхов бюксской свит получен приток сильно газированной воды и 2 л нефти [5].

По данным геолого-геофизических материалов установлено наличие в составе отложений венда маломощных продуктивных горизонтов - талахский, харыстанский, ботуобинский и юряхский. Первые три горизонта представлены терригенными отложениями венда, юряхский – карбонатными. В пределах исследуемой территории толщина талахской свиты варьирует от 14 до 102 м, харыстанской – от 15 до 68 м, ботуобинской – от 3 до 30 м. Минимальные значения наблюдаются в скважинах Онхойдохской площади, а максимальные – в Ханнинской площади. Мощность карбонатных отложений нижнеюряхской подсвиты колеблется от от 12 (Удачнинская и Эйикская скв) до 23 м (Онхойдохская скв.).

Таким образом, в качестве приоритетного направления для размещения региональных работ с целью уточнения особенностей строения и потенциальной нефтегазоносности недр необходимо рассмотреть целесообразность доизучения южной части Анабарской антеклизы. В частности, изучение зоны сочленения юго-восточного склона Анабарской антеклизы и северного борта Вилуйской синеклизы. Для уточнения строения и перспектив нефтегазоносности терригенного и терригенно-карбонатного комплекса венда на западной части исследуемой территории необходимо бурение параметрической скважины в пределах Верхнекенеликанского поднятия, к восточной части которого приурочены известные кенеликанские источники нефти.

Список литературы

1. Геология нефти и газа Сибирской платформы / А.С. Анциферов, В.Е. Бакин, И.П. Варламов и др. // под ред. А.Э. Конторовича. – М.: Недра. – 1981. – 552 с.
2. Решения четвертого межведомственного регионального стратиграфического совещания по уточнению и дополнению стратиграфических схем венда и кембрия внутренних районов Сибирской платформы. Новосибирск, 1989. 59 с., 2 вкл.
3. Граусман В.В., Жерновский В.П. Изучение разрезов глубоких скважин, расчленение и корреляция их с целью обеспечения сейсмографической основой нефтепоисковых работ в ЯА ССР. –Якутск, 1986. ЯГФ. -№1582.
4. Макаров К.К., Косолапов А.И. Геологическое строение и перспективы южного склона Анабарской антеклизы на нефть и газ // Геологическое строение и нефтегазоносность восточной части Сибирской платформы. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 9-17.
5. Геология, гидрогеология и геохимия нефти и газа южного склона Анабарской антеклизы / Е.И. Бодунов, В.Л. Белецкий, Г.С. Фрадкин и др. –Якутск: изд. ЯФ СО АН СССР, 1986. -176 с.

УДК 54.01:544.355-16:66.061.16

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПАРАФИНОВЫХ СИСТЕМ ОТ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ

И.К. Иванова^{1,2}, М.Е. Семенов²

¹Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,

²Институт проблем нефти и газа СО РАН РАН - обособленное подразделение
ФГБУН ФИЦ ЯНЦ СО РАН,

E-Mail: iva-izabella@yandex.ru, ул. Беллинского, 58, г. Якутск, 677007, Россия

Промышленные запасы нефти Республики Саха (Якутия) сосредоточены в Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области (НБНГО). На территории НГО обнаружено 13 месторождений нефти и газа, из них 3 крупных и одно уникальное [1]. Нефти характеризуются средней и повышенной плотностью (в отложениях венда от 0,83 до 0,89 г/см³, в нижнем кембрии от 0,88 до 0,90 г/см³), содержанием парафинов - от следовых концентраций до 4,4%, содержанием серы – 0,10-2% и повышенным содержанием асфальто-смолистых компонентов (кроме нефти Талаканского месторождения): смолы - до 43%, асфальтенов - до 11%, в целом выход бензиновых фракций невысок -7-32 %. Наблюдаемая однотипность ИК-спектров нефтей и их одноименных фракций позволяет говорить о близости их структурно-группового состава и воспринимается как закономерное свойство нафтидов этого стратиграфического комплекса [2].

Следует отметить, что месторождения нефти и газа на северо-востоке НБНГО расположены в зоне сплошного распространения многолетнемерзлых пород, которые инициируют

процесс кристаллизации и осаждения на стенках нефтепромыслового оборудования парафина и асфальтосмололистных веществ при добыче нефти. Известно [3], что применение различных растворителей для удаления отложений является наиболее рентабельным и перспективным способом борьбы с этим негативным явлением. На Иреляхском нефтегазоконденсатном месторождении (НГКМ, НБНГО) проблема образования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) возникла с начала эксплуатации месторождения в 1992 г. Основным способом удаления отложений являлось использование добываемого на этом месторождении газового конденсата, но добиться полного удаления АСПО при помощи этого растворителя не удалось [4]. Это можно объяснить тем, что растворимость парафинов, смол и асфальтенов в составе АСПО зависят от химической природы растворителя. Парафины лучше растворяются в алифатических углеводородах (УВ), смолы - в алифатических, нафтеновых и ароматических УВ, а асфальтены растворяются только в ароматических УВ. Поэтому эффективный растворитель должен представлять собой композицию из УВ различных классов, поскольку именно такое сочетание компонентов соответствует групповому составу АСПО.

Таким образом, в этой работе приведены результаты исследования влияния состава растворителя на степень кристалличности парафина в составе АСПО, что позволит сделать научно-обоснованный выбор растворителя для эффективного удаления отложений.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования послужили образцы АСПО, отобранные с поверхности насосно-компрессорных труб на Иреляхском НГКМ. В табл. 1 приведен их групповой состав.

ТАБЛИЦА 1. Групповой состав нефтей и АСПО Иреляхского месторождения, % мас.

Объект	Масла	Парафины (П)	Асфальтены (А)	Смолы (С)	Механические примеси	П/(С+А)
Нефть	82,9	2,2	0,4	14,5	нет	0,1
АСПО	59,6	20,0	4,1	12,6	3,7	1,2

Видно, что по сравнению с нефтями в АСПО содержание твердых парафинов и асфальтенов больше, чем в самой нефти почти в 10 раз. Поскольку соотношение содержаний смол (С) и асфальтенов (А) к парафинам (П) в составе АСПО больше 1, исследуемое АСПО относится к парафиновому типу.

Температуры кристаллизации и плавления парафинов в 10 % мас. растворах АСПО в композиционных растворителях на основе газового конденсата и как модели бензиновой фракции конденсата - *n* - ундекана (*n*-C11) изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 HP Phoenix фирмы Netzsch (Германия). Поскольку при кристаллизации из многокомпонентных систем образуются кристаллы, содержащие значительное количество аморфных зон, для количественной оценки кристаллических областей

в осадке парафина был использован показатель «степень кристалличности», который широко применяется при характеристике полимеров. Степень кристалличности (СК, %) исследуемых образцов подсчитывалась делением энтальпии плавления образца на энтальпию плавления парафина со 100% кристалличностью, ΔH_{cryst} . Для нефтяных парафинов предполагается, что $\Delta H_{\text{cryst}}=200$ Дж/г [5]. В табл. 2 отражены результаты исследования.

Видно, что из *n*-C₁₁ процесс кристаллизации парафинов, входящих в состав АСПО, начинается при 8,6°C. Добавление *n*-ксилола уменьшает как температуру начала кристаллизации этого процесса с 8,6 до 7,8°C, так и СК осадка с 1,5 до 0,95 %, соответственно. В тройной системе температура начала кристаллизации увеличивается до 12,3°C, а СК составляет 0,9%. Наибольшей температурой плавления обладает осадок из тройной системы, а наименьшей из алифатико-ароматического растворителя. В газовом конденсате первые кристаллиты появляются при 21,8°C со СК равной 1,8%. Следует отметить, что при смене растворителя с *n*-C₁₁ на ГК температуры начала кристаллизации и СК промышленных парафинов, увеличивается, что видимо, обусловлено тем, что в состав ГК входят *n*-алканы большей молекулярной массы, которые кристаллизуются совместно с парафинами. Добавление к ГК *n*-ксилола приводит к значительному понижению температуры кристаллизации с 21,8°C до 9,1°C, а СК осадка уменьшается в 3,6 раз.

ТАБЛИЦА 2. Степень кристалличности (СК), температуры и энтальпии кристаллизации и плавления 10% растворов АСПО в *n*-ундекане, газовом конденсате и в композициях на их основе

Система	Кристаллизация			Плавление		СК, %
	T _{нач.кр.} , °C	T _{кр.} , °C	ΔH _{кр.} , Дж/г	T _{пл.} , °C	ΔH _{пл.} , Дж/г	
АСПО+ <i>n</i> -C ₁₁	8,6	8,0	3,66	7,1	2,90	1,5
АСПО+ <i>n</i> -C ₁₁ + <i>n</i> -ксилол	7,8	7,1	4,26	5,1	1,90	0,95
АСПО+ <i>n</i> -C ₁₁ + <i>n</i> -ксилол+циклогексан	12,3	11,7	5,39	7,5	1,80	0,9
АСПО+ГК	21,8	21,2	6,36	9,3	3,60	1,8
АСПО+ ГК+ <i>n</i> -ксилол	9,1	8,7	3,62	7,3	1,01	0,5
АСПО+ ГК+ <i>n</i> -ксилол+цикло- гексан	12,2	11,5	3,70	10,4	0,60	0,3

Максимальная СК характерна для осадков из алифатических растворителей и минимальна для парафина из тройных систем, причем эта тенденция наблюдается для систем как на основе *n*-C₁₁, так и на основе ГК. С уменьшением степени алифатичности растворителя, СК парафина уменьшается. Отмеченный факт согласуется с [6], где снижение СК парафина при добавлении в алифатический растворитель ароматической добавки объясняется внедрением молекул ароматической компоненты между молекулами парафина, что приводит к

уменьшению взаимодействия молекул парафина и нарушению его дальнего порядка. Наличие нафтеновой компоненты, скорее всего, так же вносит свой вклад в разупорядочивающее действие на процесс кристаллизации парафина.

Следует отметить, что, несмотря на минимальные значения СК промысловых парафинов в тройных растворителях их температуры плавления в системах на основе *n*-С11 и ГК имеют максимальные значения и составляют 7,5 и 10,4°C, соответственно. Причем, температуры плавления парафина в алифатико-ароматических растворителях имеют минимальные значения, а в алифатических промежуточные. Интересно отметить, что в бинарной и тройной системах, на основе *n*-С11 и ГК, парафин имеет близкие значения СК, однако их температуры плавления существенно различаются и составляют в системах на основе *n*-С11 - 5,1 и 7,5°C, а на основе ГК - 7,3 и 10,4°C, соответственно. Морфологические исследования, проведенные в работе [7] показали, что нефтяной парафин имеет тонкослоистую пачечную структуру, в алифатическом растворителе происходит утолщение слоев, в бинарном - между слоями появляются трещины, а в тройной системе парафин имеет пористую структуру. Как известно, пористые материалы обладают низкой теплопроводностью и низкой плотностью, возможно, этим и объясняется высокие температуры плавления парафина из тройных растворителей по сравнению с другими объектами.

Таким образом, на основе проведенного исследования можно заключить, что для удаления отложений парафинистого типа, образующихся при добыче нефтей, залежи которых расположены в зоне влияния многолетнемерзлых пород, как с экономической, так и с технической точки зрения целесообразно будет использование газового конденсата с добавлением ароматических концентратов, поскольку в алифатико-ароматических растворителях, степень кристалличности парафина невысока, а его температура кристаллизации и плавления имеют минимальные значения. Невысокие температуры плавления парафина в этих растворителях также указывает на возможность использования тепловых методов удаления АСПО вкупе с применением растворителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания проект FSRG-2017-0017 «Развитие теории и методологии пространственной организации социально-экономических систем северного региона» и госзаказа Министерства науки и высшего образования РФ №0377-2018-0002 (проект № IX.131.4.5).

Список литературы

1. Burova I.A. Carbonate reservoirs of the Vendian-Lower Cambrian oil and gas complex of Eastern Siberia, Oil and gas geology. Theory and practice, 2010, vol. 5, no. 2, Access mode: http://www.ngtp.ru/rub/4/23_2010.pdf. (in Russian) [Бурова И.А. Карбонатные коллекторы вендско-нижнекембрийского нефтегазоносного комплекса Восточной Сибири / И.А. Бурова //

Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2010. – Т.5. - №2. – Режим доступа: http://www.ngtp.ru/rub/4/23_2010.pdf.]

2. Izosimova A.N., Chalaya O.N. Relic hydrocarbons in organic matter and oils of Western Yakutia. Novosibirsk: Science, 1989. (in Russian) [Иzosимова А.Н., Чалая О.Н. Реликтовые углеводороды в органическом веществе и нефтях Западной Якутии. – Новосибирск: Наука, 1989. - 125 с.]

3. Kamenshchikov F.A. Removal of asphaltene-resin-paraffin deposits with solvents. M.-Izhevsk: SRC «Regular and chaotic dynamics», Izhevsk Institute of Computer Research, 2008. (in Russian) [Каменщиков Ф.А. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений растворителями. – М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютерных исследований, 2008. – 384 с.]

4. Ivanova I.K., Shitz E.Yu. Using of the gas condensate for fighting with organic deposits in the condition of abnormally low reservoir temperatures, Neftyanoe Khozyaistvo - Oil Industry, 2009, no 12, p. 99 – 101. [Иванова И.К., Шиц Е.Ю. Использование газового конденсата для борьбы с органическими отложениями в условиях аномально низких пластовых температур // Нефтяное хозяйство, 2009. №12. С. 99 – 101.]

5. Létoffé J.M., Claudy P., Kok M.V., Garcin M., Volle J.L. Crude oils: characterization of waxes on cooling by D.S.C. and thermomicroscopy, Fuel, 1995, vol. 74, no. 6, p. 810-817.

6. Alcazar-Vara L.A., Buenrostro-Gonzalez E. Experimental study of the influence of solvent and asphaltene on liquid–solid phase behavior of paraffinic model systems by using DSC and FT-IR techniques, J Therm Anal Calorim, 2012, vol. 107, no. 3, p. 1321-1329.

7. Ivanova I.K., Koryakina V.V., Semenov M.E. Phase transitions of petroleum waxes in hydrocarbon solvents of different chemical nature, Russ J Appl Chem, 2015, vol. 88, no. 8, p. 1326–1333. [Иванова И.К., Корякина В.В., Семенов М.Е. Исследование фазовых переходов нефтяных парафинов в углеводородных растворителях различной химической природы // Журнал прикладной химии. - 2015. - Т. 88. - № 8.- С. 1208-1216.]

УДК 544.773.33:548.562:665.622.43

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ЭМУЛЬСИЯХ НЕФТИ

Корякина В.В.¹, Иванова И.К.^{1,2}, Семенов М.Е.¹

¹Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

²Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск

Одним из ключевых факторов успешного освоения нефтегазовых и в том числе, арктических месторождений, является решение вопросов, связанных с исследованиями особенностей

гидратообразования в обводненных нефтях. Эти проблемы особенно характерны для нефтегазовых месторождений, расположенных в регионах Крайнего Севера и Восточной Сибири.

Наличие влаги и растворенного природного газа в нефтяном сырье, низкие климатические и пластовые температуры будут способствовать образованию газогидратных отложений на добывающем оборудовании и внутрипромысловых трубопроводах, что неизбежно приведет к аварийным ситуациям на скважинах, повышению затрат на ликвидацию гидратов, а также к снижению производительности добычи углеводородного сырья.

Исследованиям процесса гидратообразования в водонефтяных эмульсиях посвящено большое количество как российских, так и зарубежных работ, авторами которых являются: Стопорев А.Ю. [1], Манаков А.Ю. [1], Dalmazzone D. [2], Greaves D. [3], Turner D. [4], Talatori S. [5], Melchuna A. [6], и др. В большинстве этих исследований объектами являются синтетические гидраты преимущественно метана, получаемые в обратных эмульсиях нефти с добавками синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ), и чаще при перемешивании системы как фактора ускоряющего процесс гидратообразования.

В настоящей работе приводятся результаты исследований процессов образования гидратов природного газа с различным содержанием водной фазы в эмульсиях нефти, полученных без добавок ПАВ, в статических условиях синтеза.

Цель работы заключалась в определении влияния содержания водной фазы в составе эмульсий нефти на параметры процесса образования гидратов природного газа в среде водонефтяных эмульсий.

В работе были использованы методы: синтез в камерах высокого давления, дифференциально-сканирующая калориметрия и дисперсный анализ.

Получены следующие параметры гидратообразования в среде эмульсий нефти с различным водосодержанием: скорость образования гидратов, количество и состав газогидрата, термодинамические условия их устойчивости которые не зависят от количества в эмульсии воды, а также определены механизмы кристаллизации водных капель с образованием гидратов, степень их агломерации и устойчивость эмульсий и полученных газогидратов – характеристики, зависящие от количества водной фазы в эмульсии (рисунок).

Установлено, что параметры гидратообразования в эмульсиях нефтей иерархичны. Так, механизмы формирования гидратных частиц определяют устойчивость формируемых гидратных образований, а также устойчивость эмульсии к разделению. Скорость образования газогидратов влияет на состав растущих гидратов, что в свою очередь определяет термодинамические условия их существования.

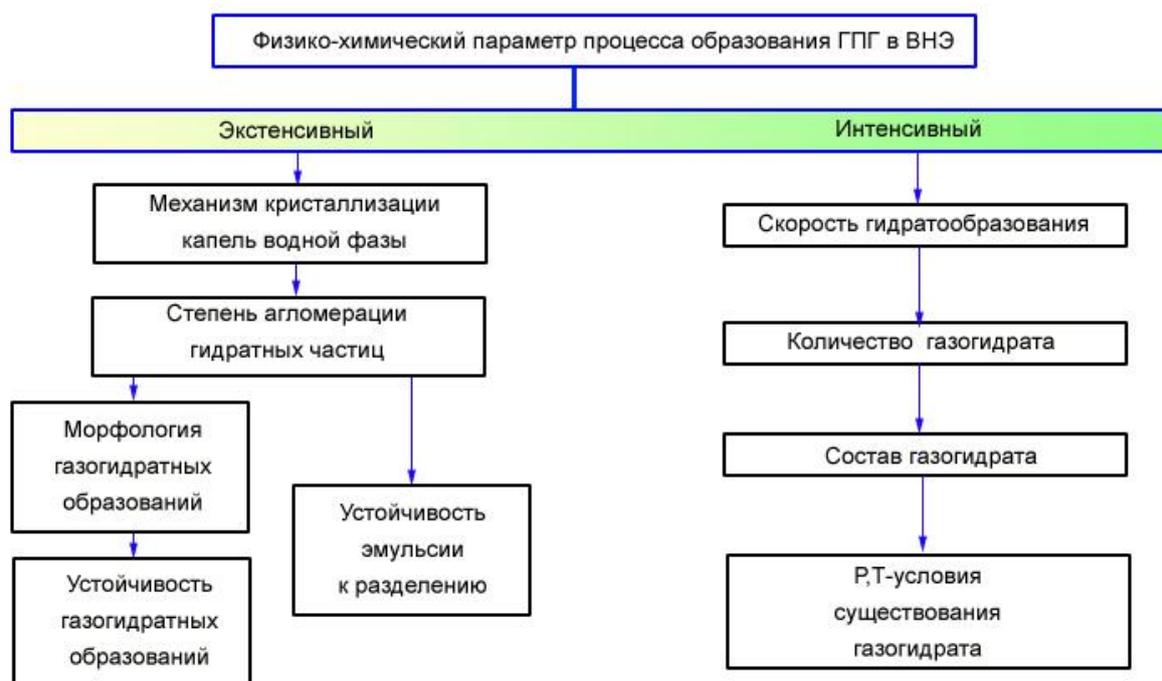


Рис.1. Экстенсивные (зависящие от содержания водной фазы) и интенсивные (не зависящие от содержания водной фазы) параметры процесса образования гидратов природного газа в водонефтяных эмульсиях

Также были проведены исследования процессов разделения эмульсий нефти на составные непрерывные фазы. Показано, что процесс гидратообразования эффективнее разделяет эмульсии нефти на фазы, чем метод вымораживания (таблица). Особенно эффективным является процесс разделения эмульсий с низким обводнением – состава 80 нефть: 20 вода, в которых при образовании льда не происходит существенного разделения.

Таблица 1. Объем водной фазы эмульсии, разделенной методами вымораживания и гидратообразования

Состав эмульсии	Метод разделения	
	Вымораживания	Гидратообразования
80 нефть : 20 вода	-	65
60 нефть : 40 вода	42	87
40 нефть : 60 вода	85	97
20 нефть : 80 вода	96	97

Полученные результаты физико-химических особенностей образования гидратов природного газа в эмульсиях нефтей позволяют лучше понять механизм их образования, и могут быть использованы для моделирования процессов образования газогидратных отложений на нефтепромысловом оборудовании.

Работа выполнена в рамках Госзаказа №0377-2016-003, при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Саха (Якутия) (Проект № 18-45-140035).

Список литературы

1. Стопорев А.С. Зависимость скоростей образования и Р-Т-областей устойчивости нефтяных суспензий гидрата метана от состава нефтей / А.С. Стопорев, А.Ю. Манаков, Л.К. Алтунина, А.В. Богословский, Л.А. Стрелец, Е.Я. Аладко //Нефтехимия – 2014. - Т.54, №3. - С. 169-175.
2. Dalmazzone D. Application of High Pressure DSC to the Kinetics of Formation of Methane Hydrate in Water-in-Oil Emulsion/ D. Dalmazzone, N. Hamed, C. Dalmazzone, L. Rousseau //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2006. – Vol. 85, No.2. – Pp. 361-368.
3. Greaves D. Hydrate formation from high water content-crude oil emulsions / D. Greaves, J. Boxall, J. Mulligan, E.D. Sloan, C.A. Koh //Chemical Engineering Science. – 2008. - Vol. 63, Issue 18 - Pp. 4570-4579.
4. Turner D.J. Methane hydrate formation and an inward growing shell model in water-in-oil dispersions / J.D. Turner, K.T. Miller, E. D. Sloan //Chemical Engineering Science – 2009. - Vol. 64, Issue 18. - Pp. 3996-4004.
5. Talatori S. Rate of hydrate formation in crude oil/gas/water emulsions with different water cuts / S. Talatori, T. Barth //Journal of Petroleum Science and Engineering – 2012. - Vol. 80, Issue 1. - Pp. 32-40.
6. Melchuna A. Topological modeling of methane hydrate crystallization from low to high water cut emulsion systems / A. Melchuna, A. Cameirao, J.-M. Herri, P. Glenat //Fluid Phase Equilibria. – 2016. - Vol. 413, Special Issue: Gas Hydrates and Semiclathrate Hydrates. - Pp. 158-169

УДК 622.691.24:622.279.72

ОБОСНОВАНИЕ СОЗДАНИЯ ПОДЗЕМНОГО ХРАНИЛИЩА ПРИРОДНОГО ГАЗА В ГИДРАТНОМ СОСТОЯНИИ В ПОДМЕРЗЛОТНЫХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТАХ: ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Бондарев Э.А., Рожин И.И., Аргунова К.К.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

На территории Якутии расположено несколько крупных месторождений природного газа, которые обеспечивают не только ее внутренние потребности, но и позволяют экспортировать газ в соседние субъекты Российской Федерации (Хабаровский край, Амурская область), в зарубежные страны (Китайская народная республика). Более того, для Центральной Якутии газ является практически единственным источником энергии. В то же время природно-климатические условия существенно осложняют и строительство объектов добычи и транспорта газа, и их эксплуатацию из-за почти повсеместного распространения многолетней мерзлоты и образования техногенных газовых гидратов. Эти два фактора взаимосвязаны: мерзлота способствует существенному охлаждению газа при его добыче и транспорте, а движущийся по скважинам и трубопроводам приводит к оттаиванию мерзлых

пород и к потере их несущей способности. В то же время имеется возможность использовать естественные предпосылки к образованию гидратов для повышения надежности и эффективности системы энергоснабжения Якутии путем создания подземных хранилищ, содержащих газ в гидратном состоянии. Наличие многолетней мерзлоты также способствует успешному и экономически эффективному решению этой задачи.

До недавнего времени гидратообразование в системах добычи и транспорта природного газа связывалось, в основном, с аварийными ситуациями, возникающими из-за снижения продуктивности скважин и образования гидратных пробок в трубопроводах. Однако процессы гидратообразования могут иметь и положительный аспект, например, их можно использовать для повышения эффективности подземного хранения природного газа. Такая возможность обусловлена резким ростом массового содержания газа в гидратном состоянии в единице объема по сравнению со свободным состоянием при тех же температуре и давлении. Благодаря этому капитальные затраты на осуществление технологической цепочки процессов получения гидрата природного газа, его последующего хранения и дальнейшего выделения газа, по оценкам некоторых экспертов, могут оказаться более рентабельными и экономически выгодными по сравнению, например, с используемой во всем мире, технологией получения сжиженного природного газа.

В работе [1] была оценена концептуальная возможность подземного хранения природного газа в гидратном состоянии в подходящих с геологической точки зрения водоносных пластах (подмерзлотных горизонтах). Она основана на использовании математической модели многофазной неизотермической фильтрации реального газа и воды [2], в которой химическая реакция гидратообразования происходит при температуре, существенно зависящей от давления газа. В этой модели наиболее полно учтены основные физические особенности этого процесса: реальные свойства газа, эффект Джоуля–Томсона, совместное движение воды и газа, массообмен между газом, водой и гидратом. При этом используются модифицированные уравнения теории неизотермической многофазной фильтрации, которые выводятся на основе фундаментальных законов сохранения массы и энергии. Роль уравнений движения здесь играет обобщенный закон фильтрации Дарси, коэффициенты проницаемости в котором являются функциями насыщенности соответствующей фазой [3]. Для замыкания системы добавляются уравнения состояния каждой фазы. В данном случае считается, что поведение газа описывается каким-либо эмпирическим уравнением состояния, а вода и гидрат несжимаемы.

Рассмотрение было выполнено для модельной осесимметричной задачи нагнетания газа через одиночную скважину в горизонтальный водоносный пласт, кровля и подошва которого непроницаемы и теплоизолированы. Считается, что течение газа происходит в пласте,

изначально насыщенном водой, либо водой вместе с газом. Скелет пористой среды недеформируемый, газ находится только в газообразном и гидратном, вода – только в жидком и гидратном состояниях, то есть, образования льда и пара не происходит.

В работах [4, 5] показано, что доля теплопроводности в общем балансе переноса тепла пренебрежимо мала по сравнению с конвекцией, что позволяет в уравнении энергии положить равной нулю кондуктивную составляющую. Тогда на основе фундаментальных законов механики многофазных сред [6, 7] с учетом обобщенного закона Дарси уравнение энергии существенно упрощается. При этом вместо условия непроницаемости (отсутствие притока газа) на контуре пласта, использованного в работе [1], в данной работе и в [8, 9] задается условие течения воды за пределами границы хранилища.

С помощью разработанной модели оценивается динамика распределения гидратонасыщенности, водонасыщенности, давления и температуры в выбранном пласте, который характеризуется пористостью, проницаемостью и начальными значениями давления, температуры и водонасыщенности. Соответствующая начально-краевая задача решается методом конечных разностей с использованием итерационного алгоритма и метода прогонки [8, 10, 11]. Результаты предварительных расчетов показали, что возможность создания таких хранилищ газа существенно зависит от коллекторских свойств и гидродинамических характеристик водоносных горизонтов. Время закачки газа в водонасыщенный коллектор на небольших глубинах, соответствующих подошве вечной мерзлоты в центральной части Восточной Сибири, было ограничено 10 днями [1]. В данной работе и в [8, 9] время закачки газа увеличено до 100 дней, что соответствует реальному периоду снижения газопотребления летом.

В вычислительном эксперименте изучалось влияние пористости и проницаемости водоносного пласта и интенсивности закачки газа на динамику полей температуры, давления, водонасыщенности и гидратонасыщенности. Другие исходные параметры оставались неизменными как в работе [1]. Варьируемые параметры: скорость нагнетания газа ($1 \text{ м}^3/\text{с}$ and $5 \text{ м}^3/\text{с}$) и различные комбинации пористости и проницаемости пласта ($1 - m=0.15$, $k = 8 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$; $2 - m=0.15$, $k = 8 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$). В начальный момент водоносный пласт не содержит гидратов и его водонасыщенность равна 0.9. Наиболее существенные результаты расчетов представлены на *рис. 1 - 11*.

Их анализ начнем с рассмотрения динамики полей температуры газа из-за её определяющей роли в образовании гидратов. Из *рис. 1 - 3* (*рис. 2* и *3* соответствуют низкой проницаемости пласта) видно, что за сравнительно небольшое время (несколько часов) температура газа существенно повышается: при большом расходе – на 17 К (см. кривую 1 на *рис. 3б*), при малом – на 14 К (см. кривую 1 на *рис. 3а*). После 10 дней нагнетания газа температурный фронт достигает расстояний 110 м и 160 м (см. кривые 2 на *рис. 2а* и *2б*), через

70 дней и 32 дня – границу пласта, соответственно, при малом и большом расходе газа (см. кривые 3 на *рис. 3а* и *3б*). В конце нагнетания газа при большом расходе температура почти выравнивается по всему пласту (см. кривую 3 на *рис. 2б*). *Рис. 1* иллюстрирует все эти особенности и показывает влияние проницаемости на скорость перемещения температурного фронта и на динамику распределения температуры.

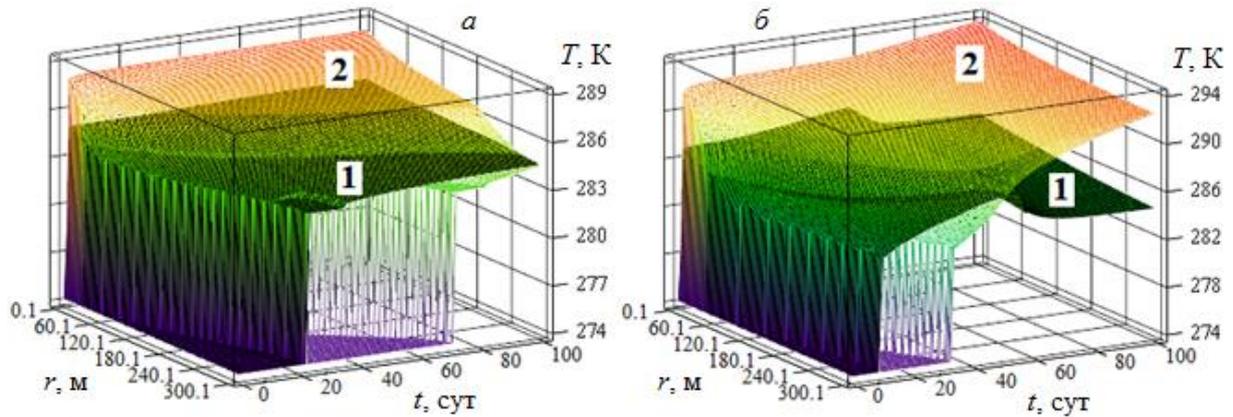


Рис. 1. Динамика температурных полей при расходе газа: а – $1 \text{ м}^3/\text{с}$; б – $5 \text{ м}^3/\text{с}$ (цифры на поверхностях соответствуют комбинациям пористости и проницаемости)

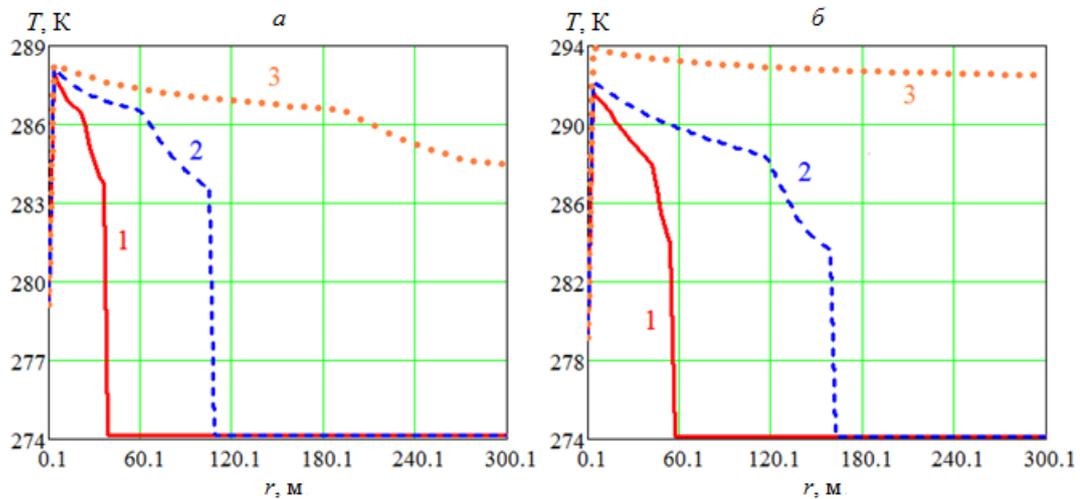


Рис. 2. Распределение температуры в пласте при расходе газа:
а – $1 \text{ м}^3/\text{с}$; б – $5 \text{ м}^3/\text{с}$ (1 – $t = 1.25$ сут, 2 – $t = 10$ сут, 3 – $t = 100$ сут)

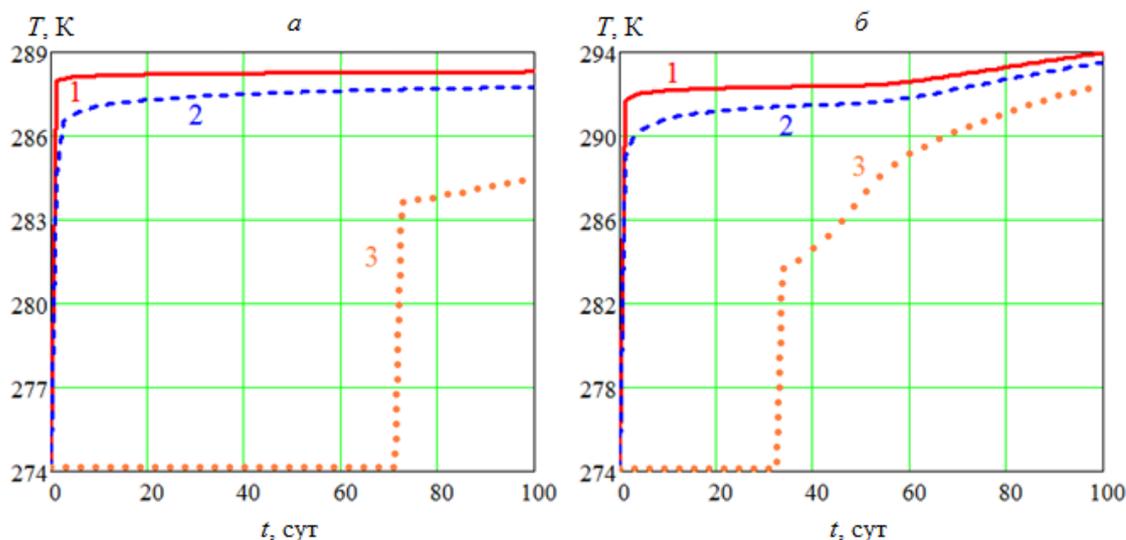


Рис. 3. Динамика температуры в пласте при расходе газа:

а – $1 \text{ м}^3/\text{с}$; б – $5 \text{ м}^3/\text{с}$ (1 – $r = 3.1 \text{ м}$, 2 – $r = 30.1 \text{ м}$, 3 – $r = 300.1 \text{ м}$)

Величина проницаемости имеет решающее значение для динамики и распределения давления в хранилище (рис. 4 - 6). Вблизи нагнетательной скважины давление растет с той же скоростью, что и температура. Но при малом расходе оно почти достигает своего предела 6 МПа (см. кривую 3 на рис. 6), в то время как при большом расходе оно увеличивается постепенно (см. кривые 1 и 2 на рис. 6). Увеличение давления при большом расходе в 2 раза больше, чем при малом расходе (см. поверхности 2 на рис. 4а и 4б, а также рис. 5а и 5б). В некоторых геологических условиях такое высокое давление может привести к образованию трещин в горных породах.

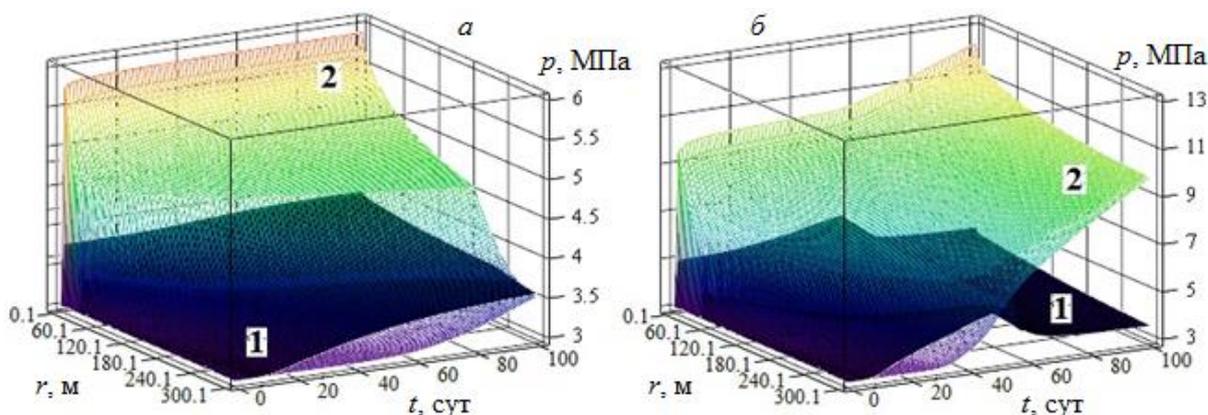


Рис. 4. Динамика полей давления при расходе газа: а – $1 \text{ м}^3/\text{с}$; б – $5 \text{ м}^3/\text{с}$

(цифры на поверхностях соответствуют комбинациям пористости и проницаемости)

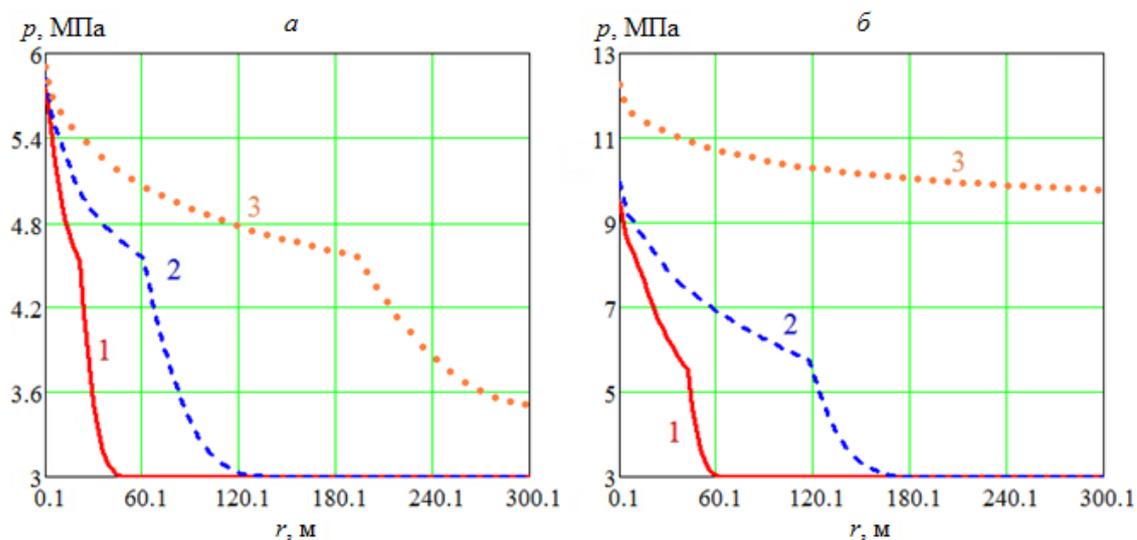


Рис. 5. Распределение давления в пласте при расходе газа:
 $a - 1 \text{ м}^3/\text{с}$; $b - 5 \text{ м}^3/\text{с}$ (1 – $t = 1.25$ сут, 2 – $t = 10$ сут, 3 – $t = 100$ сут)

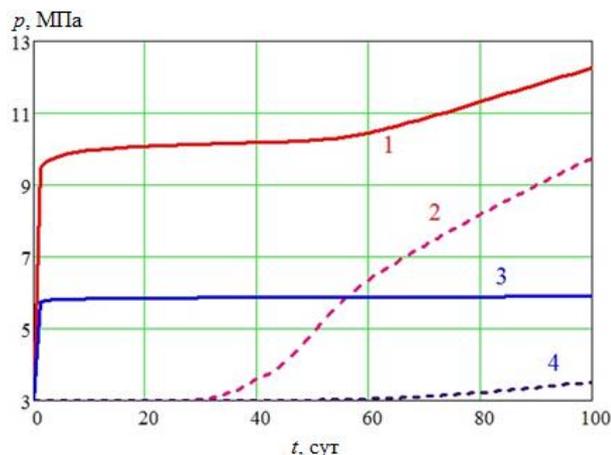


Рис. 6. Динамика давления в пласте: 1 и 2 – при расходе газа $5 \text{ м}^3/\text{с}$; 3 и 4 – при расходе газа $1 \text{ м}^3/\text{с}$ (сплошные кривые – $r = 0.1 \text{ м}$, пунктирные – $r = 300.1 \text{ м}$)

Теперь рассмотрим влияние динамики полей давления и температуры на вытеснение и образование гидратов в хранилище. Ограничимся анализом случая низкой проницаемости, поскольку он соответствует более высоким значениям температуры и давления (как видно из рис. 1 и 4), что может привести к априорно непредсказуемой динамике образования гидратов.

Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 2 и 7 показывает, что скорость фронта водонасыщенности существенно меньше скорости температурного фронта. На рис. 7 и 8 хорошо видно, что распределение водонасыщенности качественно согласуется с решением задачи Бакли-Левретта [3]. Влияние образования гидратов, то есть перехода части воды в неподвижную фазу, проявляется в немонотонности распределения водонасыщенности за фронтом и в том, что перед фронтом водонасыщенность всегда меньше 1 (см. кривые 2 на рис. 8). Естественно, скорость распространения фронта сильно зависит от темпа нагнетания газа. Однако, в

соответствии теории двухфазного течения в пористой среде [3] нагнетание газа не может вытеснить всю пластовую воду (см. кривую 3 на рис. 7б).

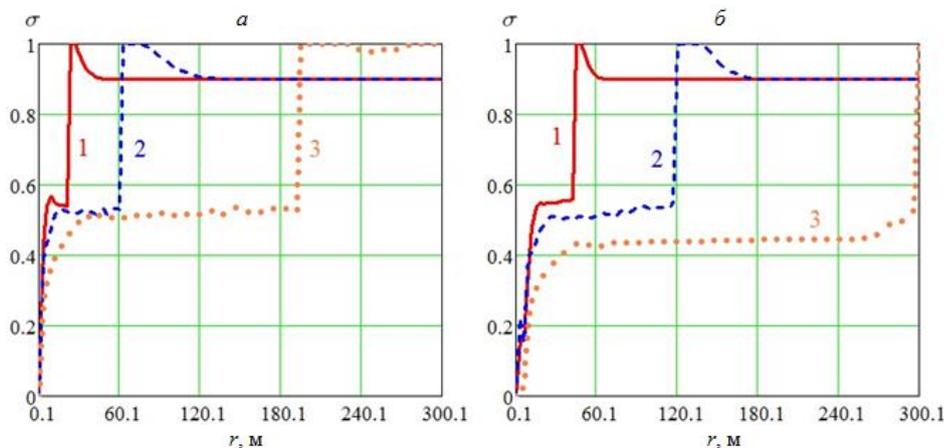


Рис. 7. Распределение водонасыщенности в пласте при расходе газа:

$a - 1 \text{ м}^3/\text{с}$; $b - 5 \text{ м}^3/\text{с}$ (1 – $t = 1.25$ сут, 2 – $t = 10$ сут, 3 – $t = 100$ сут)

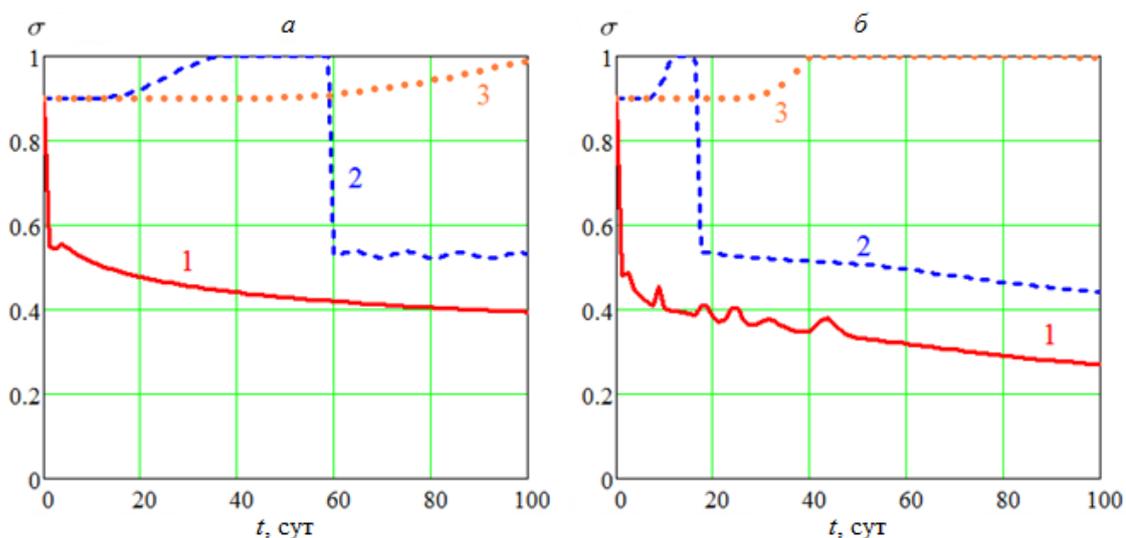


Рис. 8. Динамика водонасыщенности в пласте при расходе газа:

$a - 1 \text{ м}^3/\text{с}$; $b - 5 \text{ м}^3/\text{с}$ (1 – $r = 12.4$ м, 2 – $r = 150.1$ м, 3 – $r = 300.1$ м)

Расчеты гидратообразования показывают сложное влияние таких конкурентных факторов, как пластовые условия и технология закачки газа. Прежде всего, видно, что высокая скорость закачки более благоприятна для образования гидратов в пласте с более низкой проницаемостью (см. поверхности 2 на рис. 9а и 9б). Это ясно из того факта, что высокое давление благоприятно для образования гидратов. Данное утверждение также подтверждается сравнением кривых 3 на рис. 10а и 10б. Перспективным является рост насыщения гидратами на границе пласта со временем (кривая 3 на рис. 11б).

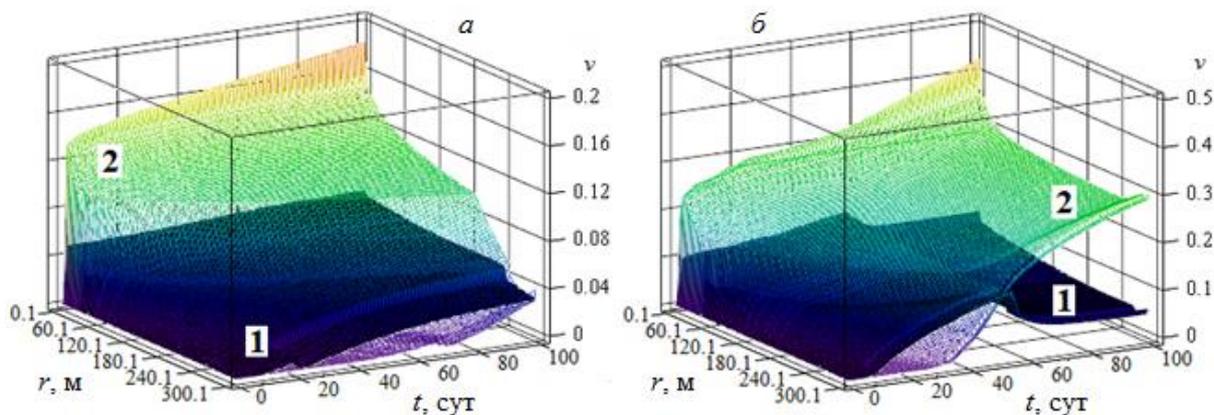


Рис. 9. Динамика полей гидратонасыщенности: $a - 1 \text{ м}^3/\text{с}$; $b - 5 \text{ м}^3/\text{с}$

(цифры на поверхностях соответствуют комбинациям пористости и проницаемости)

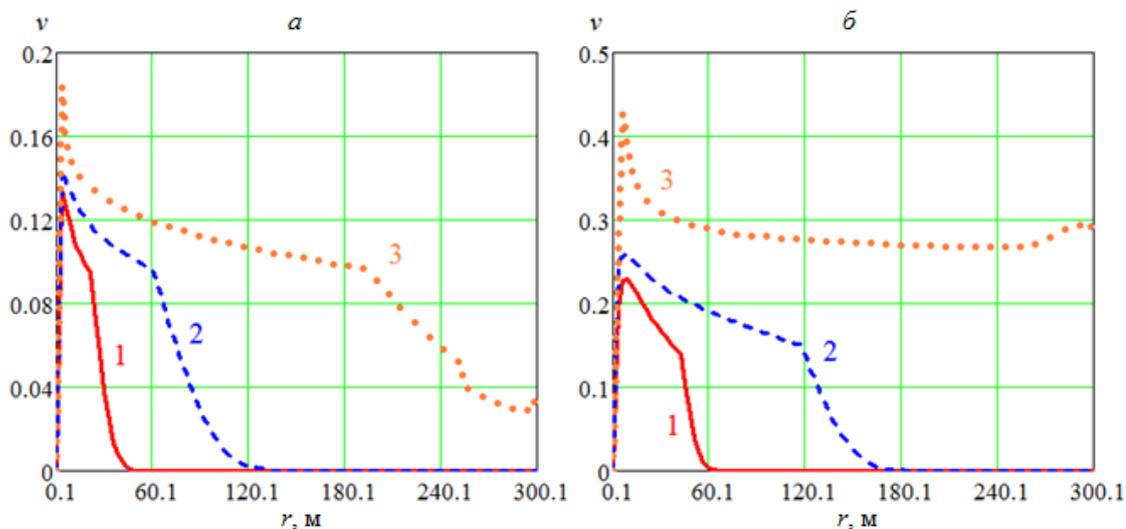


Рис. 10. Распределение гидратонасыщенности в пласте при расходе газа:

$a - 1 \text{ м}^3/\text{с}$; $b - 5 \text{ м}^3/\text{с}$ (1 - $t = 1.25$ сут, 2 - $t = 10$ сут, 3 - $t = 100$ сут)

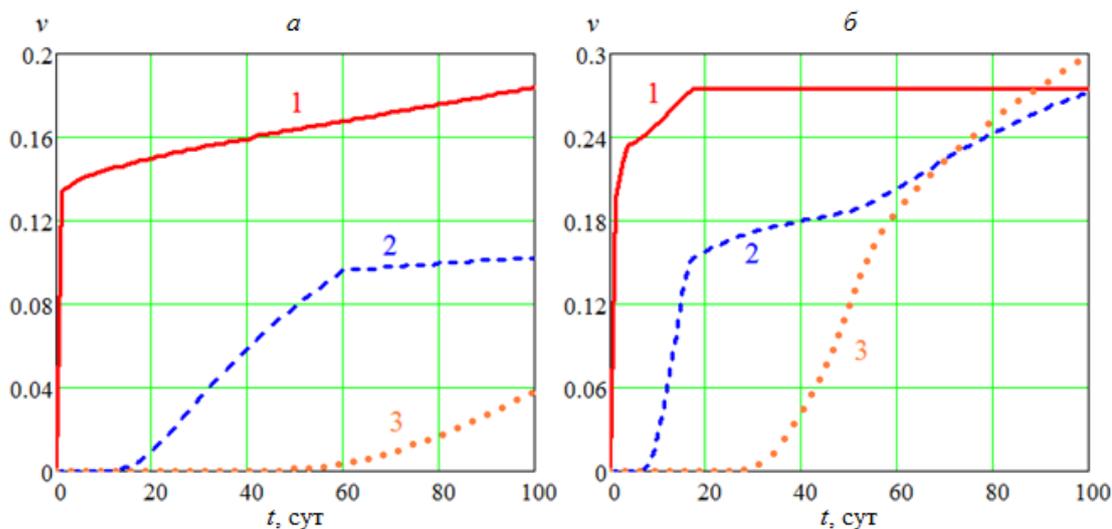


Рис. 11. Динамика гидратонасыщенности в пласте при расходе газа:

$a - 1 \text{ м}^3/\text{с}$; $b - 5 \text{ м}^3/\text{с}$ (1 - $r = 12.4$ м, 2 - $r = 150.1$ м, 3 - $r = 300.1$ м)

Оценивая результаты вычислительного эксперимента в целом, можно утверждать, что при современных технологиях закачки создание подземных хранилищ газа в гидратном состоянии вполне реализуемо. В то же время следует иметь в виду, что создание в водоносных пластах подмерзлотных горизонтов хранилищ газа в гидратном состоянии требует тщательного анализа их коллекторских свойств и данных гидродинамических исследований скважин. В частности, коллекторы с пористостью меньше 0.2 должны быть предпочтительными, поскольку они обеспечивают более равномерное заполнение хранилища гидратом. Проницаемость коллектора должна быть выше 10^{-14} м², чтобы при больших темпах закачки не допустить чрезмерного роста давления, которое может привести к потере герметичности кровли и подошвы коллектора.

Дополнительные исследования необходимы для оценки теплового взаимодействия таких хранилищ с окружающими горными породами и образования гидратов после периода закачки. Результаты вычислительного эксперимента и предложенная математическая модель могут быть использованы при разработке научных основ технологии подземного хранения природного газа, а также парниковых и токсичных газов в гидратном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства РС (Я) в рамках научного проекта №18-45-140035 р_а.

Список литературы

1. Bondarev E.A., Rozhin I.I., Popov V.V., Argunova K.K. Assessment of possibility of natural gas hydrates underground storage in permafrost regions // *Earth's Cryosphere*, 2015. – Vol. 19, No. 4. – Pp. 64-74.
2. Bondarev E.A., Kapitonova T.A. Simulation of multiphase flow in porous media accompanied by gas hydrate formation and dissociation // *Russian Journal of Engineering Thermophysics*, 1999. – Vol. 9, No. 1-2. – Pp. 83-97.
3. Чарный И.А. Подземная гидрогазодинамика. – М.: Гостоптехиздат, 1963. – 396 с.
4. Bondarev E.A., Argunova K.K., Rozhin I.I. Plane-parallel nonisothermal filtration of a gas: the role of heat transfer // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2009. – Vol. 82, No. 6. – Pp. 1073-1079.
5. Bondarev E.A., Argunova K.K., Rozhin I.I. Plane-parallel nonisothermal gas filtration: the role of thermodynamics // *Journal of Engineering Thermophysics*, 2009. – Vol. 18, No. 2. – Pp. 168-176.
6. Басниев К.С., Власов А.М., Кочина И.Н., Максимов В.М. Подземная гидравлика. – М.: Недра, 1986. – 304 с.
7. Бондарев Э.А., Бабе Г.Д., Гройсман А.Г., Каниболотский М.А. Механика образования гидратов в газовых потоках. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1976. – 157 с.

8. Bondarev E.A., Rozhin I.I., Popov V.V., Argunova K.K. Underground storage of natural gas in hydrate state: primary injection stage // Journal of Engineering Thermophysics, 2018. – Vol. 27, No. 2. – Pp. 221-231.

9. Bondarev E.A., Rozhin I.I., Argunova K.K. Underground storage of natural gas in hydrate state: numerical experiment // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019. – Vol. 272, 022076. – 8 p.

10. Бондарев Э.А., Попов В.В. Динамика образования гидратов при добыче природного газа // Вычислительные технологии, 2002. – №1. – С. 28-33.

11. Васильев В.И., Попов В.В., Тимофеева Т.С. Вычислительные методы в разработке месторождений нефти и газа. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. – 126 с.

УДК 553.981.8

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА, ОБРАЗОВАННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ МЕТОДОМ ДТА

Портнягин А.С., Калачева Л.П., Николаев А.И.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Дифференциально-термический анализ (ДТА) – метод исследования физических и химических превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла. Сущность метода заключается в измерении разностей температур между исследуемым и эталонным образцами при их одновременном и идентичном нагреве или охлаждении (дифференциальной температуры) [1].

Измерительная часть приборов для термического анализа по методу ДТА состоит обычно из трех термопар, одна из которых измеряет температуру измерительной ячейки, а с помощью остальных измеряется разность температур между эталонным образцом и пробой. При такой схеме, если температуру измерительной ячейки равномерно изменять в ту или иную сторону, температура, как пробы, так и инертного вещества также равномерно будет изменяться до тех пор, пока в исследуемом веществе не начнутся превращения с тепловым эффектом. Таким образом, разность показаний термопар измеряющих температуру исследуемой пробы и эталонного образца будет определять знак и величину ДТА сигнала. Термические превращения характеризуют как пиковыми температурными значениями, иными словами, температурой, при которой скорость процесса достигает максимального значения, так и температурами начала и конца термического процесса [2].

В настоящее время метод ДТА применяется во многих отраслях тяжелой и легкой промышленности для мониторинга производственного процесса [3, 4], для исследования свойств неорганических [5] и органических веществ [6].

Применение ДТА анализа для исследования физико-химических свойств газовых гидратов началось в 40 –е годы XX века и продолжается до сих пор [7, 8, 9, 10]. Значительный вклад в развитие техники и методологии изучения, физико-химических и теплофизических свойств газовых гидратов внес А.Г. Гройсман, выпустивший в 1985 году монографию «Теплофизические свойства газовых гидратов» [11]. Изложенные в монографии установка и методика исследования теплофизических свойств газовых гидратов методом ДТА до сих пор являются актуальными и не исчерпали всех возможностей для дальнейшей модернизации. Так, например, в 2006 году разработанная А.Г Гройсманом установка была снабжена цифровым регистрирующим устройством, что значительно повысило эффективность установки и точность получаемых данных [12].

В отличие от установки, описываемой в [11, 12], имеющую сложную конструкцию измерительной ячейки обеспечивающей изучение адиабатических процессов, предложенная нами установка имеет менее сложное строение. Основным элементом установки, как и в [11, 12], является камера высокого давления (Рис. 1), внутри которой расположена измерительная ячейка (4), состоящая из равноудаленных от стенок камеры, двух одинаковых кювет из инертного полимера (3). Камера высокого давления изготовлена из нержавеющей стали по конструкции, разработанной в ИНХ СО РАН (г. Новосибирск) под руководством А.Ю Манакова. В камере реализован способ герметизации актюаторного типа, гарантированно обеспечивающий герметизацию камеры до 15 МПа избыточного давления. Камера состоит из стакана (1) полезным объемом 220 см³, крышки (2) с интегрированными в нее двумя термопарами КТХА (6, 7), расположенными таким образом, чтобы при закрытии камеры крышкой, термопары располагались ровно по центру установленных в камеру полимерных кювет.

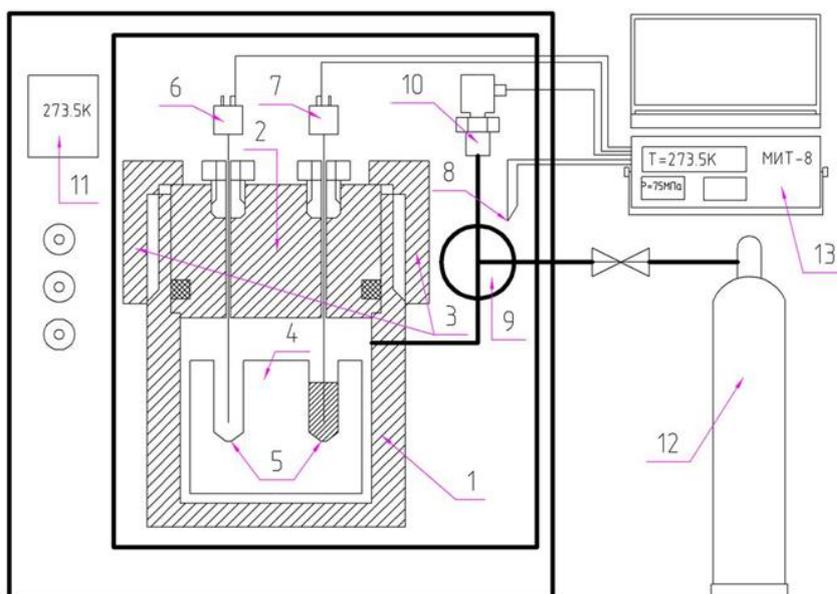


Рис.1. Схема установки для исследования гидратов методом ДТА анализа.

Наполнение камеры газом-гидратообразователем происходит из баллона (12) с сжатым природным газом, соединенным с выносным заправочным портом камеры (9) снабженным высокочувствительным датчиком давления (10) гибким шлангом высокого давления.

Сбор и обработка первичных данных с датчиков давления и температуры происходит с помощью прецизионного многоканального измерителя температуры «МИТ - 8» (13) оснащенного специальным программным комплексом «МИТ-8.94» и подключенным к ЭВМ. Вся получаемая информация сохраняется в виде текстового файла и может быть конвертирована в любой удобный формат для последующей обработки.

Изменение и поддержание температуры производилось за счет помещения камеры высокого давления с измерительной ячейкой в воздушный термостат «MIR - 256» фирмы Sanyo (Япония) (11).

Для изучения процессов образования и разложения гидратов природного газа методом ДТА, в качестве среды гидратообразования выступили просеянный кварцевый песок, дистиллированная вода и 0,25, 0,5, 1,0 и 2% растворы гидрокарбоната натрия. Водонасыщенность пористой среды составляла 20 мас.%. Гидраты получали из природного газа Средневилюйского ГКМ, при начальном давлении 8,5 МПа. Температура в камере изменялась по специальному графику: эксперимент начинался при температуре в камере равной 23°C, далее температура снижалась до 2°C со скоростью охлаждения в 10°C/час. При достижении требуемой температуры камера термостатировалась в течении 7 часов, после чего, температура в камере поднималась до 22°C со скоростью нагрева 15 °C/час. При реализации заданной программы охлаждения, в камере должно произойти образование и накопление гидрата природного газа, который при нагреве камеры должен диссоциировать. Процессы образования и разложения газовых гидратов в пористой среде фиксируются ДТА ячейкой, о чем сигнализируют пики образования и разложения гидратов на зависимости ДТА сигнала от времени.

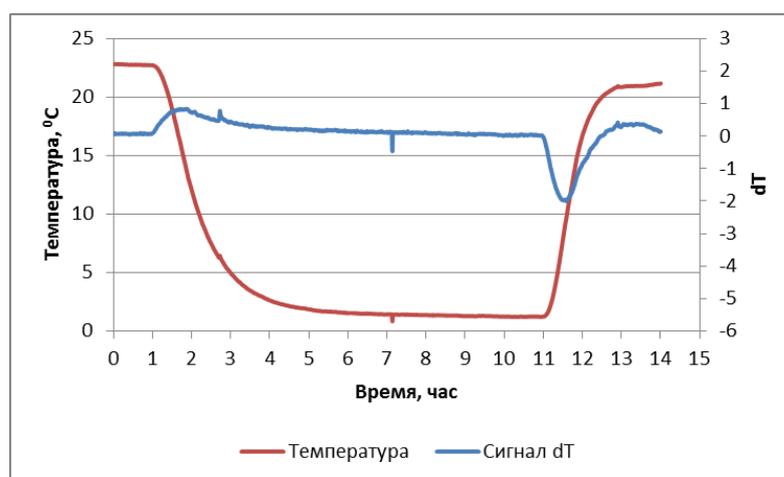


Рис.2. Зависимость ДТА сигнала (dT) и температуры пористой среды насыщенной дистиллированной водой от времени

Так, при рассмотрении зависимости температуры и ДТА сигнала от времени при образовании гидрата природного газа в пористой среде насыщенной дистиллированной водой (Рис. 2), видно, что гидрат природного газа из дистиллированной воды не образуется во всем диапазоне измеряемых параметров. А разницу температур в исследуемом образце и образце сравнения, выразившуюся в пики в процессе охлаждения и нагрева системы, можно объяснить разницей теплопроводности между насыщенным жидкостью и сухим образцами пористой среды.

В отличие от образца насыщенного дистиллированной водой, в образцах пористой среды насыщенной растворами гидрокарбоната натрия отчетливо наблюдаются пики образования и разложения гидратов природного газа (Рис. 3а-г).

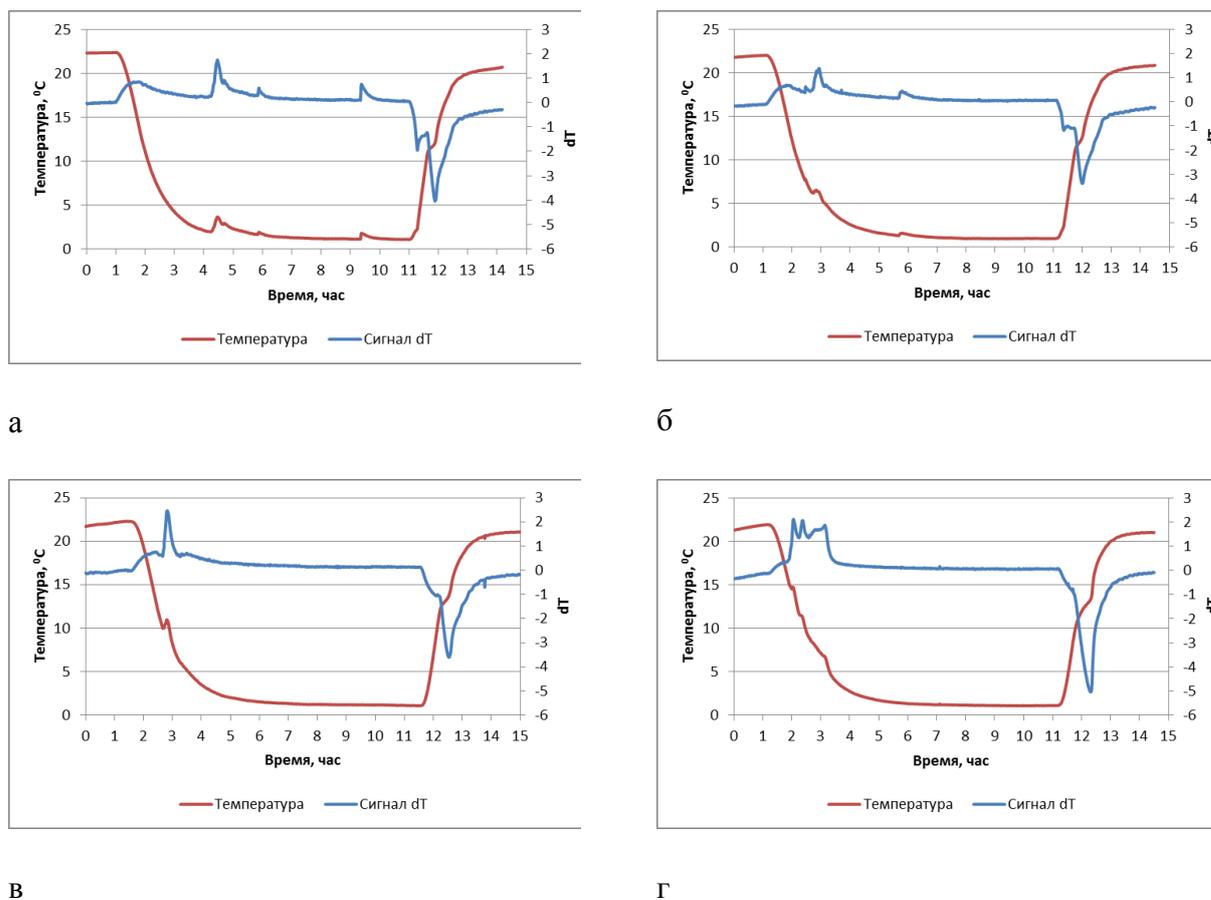


Рис. 3. Зависимость ДТА сигнала (dT) и температуры пористой среды насыщенной раствором гидрокарбоната натрия с концентрациями; а – 0,25%, б – 0,5%, в – 1,0%, г – 2,0% от времени

Из рисунков видно, что время начала пика гидратообразования с увеличением концентрации гидрокарбоната натрия в растворе уменьшается и лежит в зоне охлаждения системы для всех исследуемых концентраций. Следовательно, увеличение концентрации гидрокарбоната натрия в исследуемом интервале влечет смещение температуры гидратообразования в сторону увеличения (Табл. 1).

Таблица 1. Параметры образования и разложения гидратов природного газа, образованных в пористой среде насыщенной растворами гидрокарбоната натрия

	Концентрация NaHCO ₃ , %			
	0,25	0,5	1,0	2,0
Температура начала гидратообразования, °С	2,0	7,7	10,0	14,9
Интенсивность пика разложения гидратов	-4,0	-3,4	-3,6	-5,0

Из таблицы видно, что интенсивность пика разложения гидратов, свидетельствующая о количестве образовавшегося гидрата, растет с увеличением концентрации гидрокарбоната натрия в среде гидратообразования, за исключением 0,25% раствора.

Таким образом, показано, что на представленной установке для ДТА анализа, возможно, выполнить работы по изучению образования и диссоциации гидратов природного газа из слабоминерализованных водных растворов в насыщенной растворами пористой среде. Выявлено, что в установленные временные и температурные рамки, в насыщенной дистиллированной водой пористой среде гидрат природного газа не образуется. Тогда как с ростом концентрации гидрокарбоната натрия в пористой среде, температура начала гидратообразования растет с 2,0°С для 0,25% раствора, до 14,9°С для 2% раствора гидрокарбоната натрия. Также установлено, что с ростом концентрации соли растет и количество образующегося в пористой среде гидрата.

Работа выполнена в рамках госзаказа Министерства науки и высшего образования РФ №0377-2018-0002 и/или при финансовой поддержке РФФИ и Правительства РС (Я) в рамках научного проекта №18-45-140035 p_a.

Список литературы

1. Уэндландт У. Термические методы анализа // М.: Мир, 1978. 145 с.
2. Альмяшев В. И. Термические методы анализа // В. И. Альмяшев, В. В. Гусаров / Учеб. Пособие. СПб.: СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 1999. 40 с.
3. Попов А.И. Входной контроль структурно-чувствительных параметров некристаллических полупроводников при производстве приборов // А.И. Попов, Н.И. Михалев, В.А. Лигацев, В.Н. Гордеев / Сборник трудов "Физика и технология аморфных полупроводников" М.: Изд-во МЭИ, 2002. –С.20-25
4. Плотникова Г.В. Применение методов термического анализа при исследовании цементного камня // Г.В. Плотникова, Л.В. Дашко, В.Ю. Ключников, В.Д. Синюк / Проблемы пожарной безопасности. № 2(65). 2013. С. 20-28

5. Топор Н.Д. Термический анализ минералов и неорганических соединений // Н.Д. Топор, Л.П. Огородова, Л.В. Мельчакова / М.: Изд-во МГУ, 1987. 190 с.
6. Попок В.Н. Применение термических методов анализа к исследованию фазовой стабильности нитрата аммония // Ползуновский вестник. № 3(1). 2011. С. 70-75
7. Кузнецов Ф.А. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы использования / Ф.А. Кузнецов, В.А. Истомин, Т.В. Родионова // Рос.хим.ж. (Ж. Рос.хим.об-ва им. Д.И. Менделеева). 2003. Т. XLVII. №3. С.5-18.
8. Мельников В. П. Диссоциация газовых гидратов, полученных из метана и "сухой воды", при температуре ниже 273К // В. П. Мельников, Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. М. Решетников / Доклады академии наук. № 2. Том 461. 2015. С.184-188
9. Заводовский А.Г. Рост газовых гидратов в эмульсии вода/масло по данным метода дифференциального термического анализа // А.Г. Заводовский, М.Ш. Мадыгулов, А.Н. Нестеров, А.М. Решетников, В.П. Шипанов / Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. Тюменский индустриальный университет. 2014. №2. С.82-88
10. Файзуллин М. З. Свойства газовых гидратов, полученных неравновесной конденсацией молекулярных пучков // М. З. Файзуллин, А. В. Виноградов, В. П. Коверда / Теплофизика высоких температур. № 6, Том 52. 2014. С.852–862
11. Гройсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов // Новосибирск: Наука. 1985. 96 с.
12. Филиппов Д.Д., Шишкин А.С., Малышев А.В., Большев К.Н. Модернизация установки дифференциального термического анализа, разработанной для исследования равновесных условий гидратообразования // Д.Д. Филиппов, А.С. Шишкин, А.В. Малышев, К.Н. Большев / Наука и образование. №1(41). 2006. С. 41-44

УДК 544.773.33:548.562:665.622.43

ДИСПЕРСНЫЙ АНАЛИЗ ЭМУЛЬСИЙ НЕФТИ ПРИ ВТОРИЧНОМ ГИДРАТООБРАЗОВАНИИ

Горохова Н.С.¹, Корякина В.В.²

¹ *Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск*

² *Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск*

Введение.

Образование гидратов газов в различных системах – явление, притягивающее к себе интерес ученых вот уже около века [1]. Различают гидраты газов природного происхождения, которые интересны с точки зрения их роли в геохимическом цикле углерода, и техногенного

– образующихся при определенных условиях эксплуатации систем добычи и транспортировки, а также при хранении углеводородного сырья. Одним из видов техногенных газогидратов являются гидраты, формирующиеся в водонефтяных эмульсиях.

Изучению процессов образования гидратов газов в эмульсиях нефтей посвящены работы [2-4], в которых рассматривается процесс образования первичных гидратов простых газов, например метана. Процесс образования вторичных гидратов в эмульсионных системах, таких как эмульсии нефти, практически не изучен.

Образование вторичных гидратов на примере гидратов природного газа в дистиллированной воде рассмотрено в работе [5].

Известно, что в процессах гидратообразования особую роль играет состояние воды, что обусловлено изменением химического потенциала воды за счет примесных веществ (ионы, органические вещества, газы), так и некоторой так называемой «памятью» - сохраненным метастабильным состоянием в ее ближнем порядке [6]. С этих позиций на сегодняшний день и описываются особенности процесса формирования вторичных гидратов – существенное сокращение или полное отсутствие индукционного периода гидратообразования, морфология гидратных образований, увеличение степени связывания воды в гидратную фазу и др.

Таким образом, цель работы заключалась в изучении агрегативной устойчивости эмульсий нефти в процессе образования в их среде вторичных гидратов природного газа.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили гидраты природного газа, синтезированные в обратных водонефтяных эмульсиях (ВНЭ).

В качестве органической фазы эмульсий была использована нефть Иреляхского газонефтяного месторождения Республики Саха (Якутия), со следующими характеристиками: плотностью 0,855 г/см³, содержанием (масс. %): парафинов – 1,47, асфальтенов – 0,45, смол – 12,5. Путем механического смешивания нефти и воды были получены эмульсии обратного типа с содержанием водной фазы от 20 до 80 мас. %.

В качестве газа-гидратообразователя был использован природный газ состава (об. %): CH₄ – 92,87, C₂H₆ – 5,25, C₃H₈ – 1,21, *i*-C₄H₁₀ – 0,12, *n*-C₄H₁₀ – 0,12, N₂ – 0,38, CO₂ – 0,05. Синтез гидратов осуществляли в камерах-ячейках высокого давления, подробная конструкция которой приведена в [7]. Первый цикл синтеза гидратов осуществляли при начальном давлении газа 7,5 МПа путем охлаждения камеры от 293 до 263 К, с шагом 0,1°/мин, и выдержкой при минимальной температуре до окончания гидратообразования, после чего температуру камеры повышали до исходной с шагом 0,1 °/мин.

По окончании первого цикла гидратообразования без извлечения образца эмульсии из камер и без дополнительной их подпитки газом-гидратообразователем, повторяли охлаждение, таким образом, осуществляли второй цикл гидратообразования в эмульсионных средах. Синтез осуществляли для каждого образца ВНЭ не менее трех раз.

Микрофотографии ВНЭ до и после гидратообразования были получены под оптическим микроскопом «Olympus BX 41». Обработка микрофотографий осуществлялась согласно методике, описанной в [8].

Результаты и их обсуждение

На рисунке приведены результаты подсчета среднечисленных диаметров капель водной фазы эмульсий нефти до гидратообразования, а также после первого и второго циклов образования в их среде гидратов природного газа.

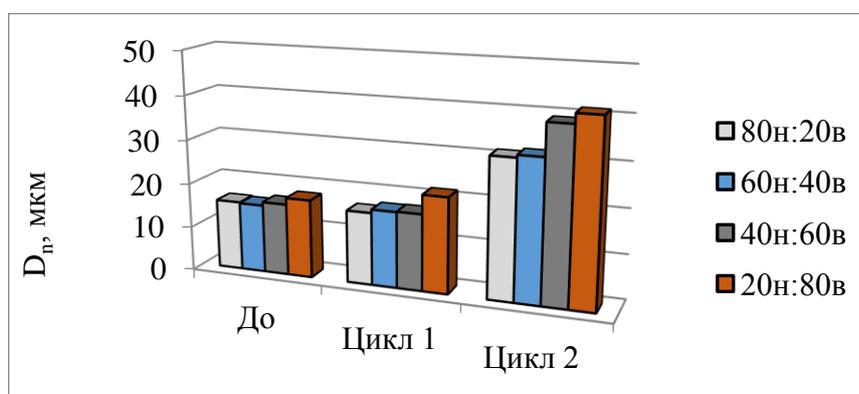


Рис.1. Среднечисленные диаметры капель эмульсий до и после образования в их среде первичных (Цикл 1) и вторичных (Цикл 2) гидратов природного газа

Установлено, что в первом цикле процесса образования гидратов природного газа в среде эмульсий нефти происходит небольшое увеличение средних линейных размеров капель водной фазы эмульсий – тем существеннее, чем выше содержание воды в эмульсии. Далее, во втором цикле синтеза гидратов природного газа в эмульсии нефти происходит существенное увеличение размера капель воды, например, в эмульсии состава 20н:80в среднечисленный диаметр капель увеличивается в два раза.

Таким образом, после первого цикла гидратообразования происходит потеря устойчивости эмульсий нефти, что при повторном гидратообразовании приводит к усиленной коалесценции водных капель эмульсий с увеличением их размеров.

Установлено, что в результате снижения устойчивости эмульсий нефти уже в первом цикле гидратообразования происходит их разделение на непрерывные составные фазы – водную и нефтяную (табл.).

Таблица 1. Разделение исходного количества водной фазы эмульсий нефти через образование гидратов природного газа в Цикле 1 и Цикле 2 и путем вымораживания эмульсий (масс.%)

Содержание воды в ВНЭ, масс.%	Цикл 1	Цикл 2	Вымораживание
20	65	65	-
40	87	90	42
60	97	98	85
80	97	99	96

Установлено, что разделение ВНЭ на две фазы с помощью как гидратообразования, так и вымораживания, протекает полнее в эмульсиях с высоким содержанием водной фазы. Показано, что в эмульсиях с низкой обводненностью (20 мас.%) разделение на фазы происходит только после гидратообразования, возможно, за счет дополнительного эффекта газа при разложении газогидрата в эмульсии нефти в конце первого цикла гидратообразования.

Видно (табл.), что в результате второго цикла образования гидратов в водонефтяных эмульсиях не происходит существенного роста степени разделения на составные фазы.

Таким образом, в результате первого цикла гидратообразования в эмульсиях нефти происходит потеря их устойчивости, что характеризуется флокуляцией (слипанием) капель воды в устойчивые агрегаты, и их частичной коалесценцией (слиянием в более крупную каплю), с образованием в итоге непрерывной фазы. Далее, в ходе второго цикла образования гидратов природного газа в эмульсиях происходит слияние водных капель, флокулированных друг с другом в агрегаты, оставшихся после первого цикла гидратообразования.

Заключение

Таким образом, проведен дисперсный анализ эмульсий нефти до и после процессов образования в их среде первичных и вторичных гидратов природного газа. Установлено, что процесс образования первичных гидратов эффективно разделяет нефтяные эмульсии на составные фазы, чем метод вымораживания, однако, в результате второго цикла образования гидратов в эмульсиях дальнейшего роста фазового разделения не происходит. Показано, что в ходе образования вторичных гидратов природного газа происходит увеличение среднего диаметра капель водной фазы эмульсий в 2-2,5 раза, по сравнению с размерами капель после первого цикла гидратообразования.

Результаты исследований могут быть полезны при разработке технологий совместной транспортировки эмульсий нефти и газа с последующим их разделением и обезвоживанием нефтяного сырья.

Работа выполнена в рамках Госзаказа №0377-2016-003, при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Саха (Якутия) (Проект № 18-45-140035).

Список литературы

1. Sloan E.D, Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3d Ed. - NY: CRC Press, 2008. – 684 p.
2. Koryakina V.V., Ivanova I.K., Semenov M.E., Rozhin I.I., Fedorova A.F., Shits E.Yu. Specific features of the growth, composition, and content of natural gas hydrates synthesized in inverted oil emulsions // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. vol. 90. Issue 8. P. 1258-1264. – DOI:10.1134/S1070427217080110.
3. Stoporev A.S., Manakov A.Y., Altunina L.K., Bogoslovskii A. V., Strelets L. A., Aladko E. Ya. Dependence of the rate of formation and the P-T stability field of methane hydrate suspensions in crude oils upon oil composition // Petroleum Chemistry. 2014. 54. P. 171-176. DOI: 10.1134/S0965544114030104.
4. Semenov M. E., Manakov A. Yu., Shitz E. Yu., Stoporev A. S., Altunina L. K., Strelets L. A., Misyura S. Ya., Nakoryakov V. E. DSC and thermal imaging studies of methane hydrate formation and dissociation in water emulsions in crude oils // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2015. 119(1). P. 757-767. - DOI: 10.1007/s10973-014-4203-7
5. Yuri F. Makogon, Stephen A. Holditch. Kinetics and morphology of secondary gas hydrates – experimental results // Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates, June 12-16, 2005. Trondheim, Norway. – 7 p.
6. Семенов М.Е., Шиц Е.Ю. Изучение процесса получения гидратов метана в статических условиях // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2012. №5. С. 457-467.
7. Semenov M.E., Kalacheva L.P., Shits E.Yu., Rozhin I.I. Natural gas hydrate decomposition in the presence of methanol // Chemistry for Sustainable Development. 2010. 18. P. 147-151.
8. Гаврилова Н. Н. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: Учебное пособие. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. - 52 с.

УДК 553.981.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ МЕТАНА В МОДЕЛЬНОЙ ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

Портнягин А.С., Корякина В.В.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

На сегодня исследования газогидратов имеют широкий охват, начиная от наблюдений за гидратами газов в природе, заканчивая математическим моделированием процессов гидратообразования и разложения на молекулярном уровне, среди которых отдельным блоком можно выделить экспериментальное изучение гидратов природных газов в лабораторных установках, имитирующих природные условия их образования и существования.

С точки зрения полученной информации, раскрывающей закономерности процессов формирования гидратов в природе, наиболее ценными являются результаты, описывающие этот процесс в поровом пространстве как наиболее распространенной среды гидратонакопления в зоне вечной мерзлоты и морском шельфе. Этим вопросам посвящено множество работ [1-8]. Однако, изучению взаимосвязи кинетики образования гидратов с их морфологическими характеристиками в литературе очень мало.

Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение кинетики образования и ее влияние на морфологические особенности формируемых гидратов метана в модельной пористой среде.

Синтез гидратов осуществляли в специально разработанной установке, основные элементы которой приведены на рисунке 1.

Рост и накопление гидратов производили в камере высокого давления (1), которая представляла собой герметичную металлическую емкость объемом 3675 см^3 цилиндрической формы. Внутри камеры был расположен дополнительный контейнер с перфорированной трубкой из нержавеющей стали (2), которая предназначалась для распределения потока газа внутри гидратообразующей среды. Линия подачи газа состояла из баллона с газом-гидратообразователем (3), ресивера (4), электроклапана (6) и контактного манометра (7), подключенных к источнику питания (5), предназначенных для нивелирования расхода газа. Линия отвода газа состояла из манометра (8), предназначенного для контроля над давлением внутри камеры, газового редуктора (9), для понижения давления газа на выходе из камеры до 10 кПа и газового счетчика (10) для измерения объема газа профильтрованного через гидратообразующую среду.

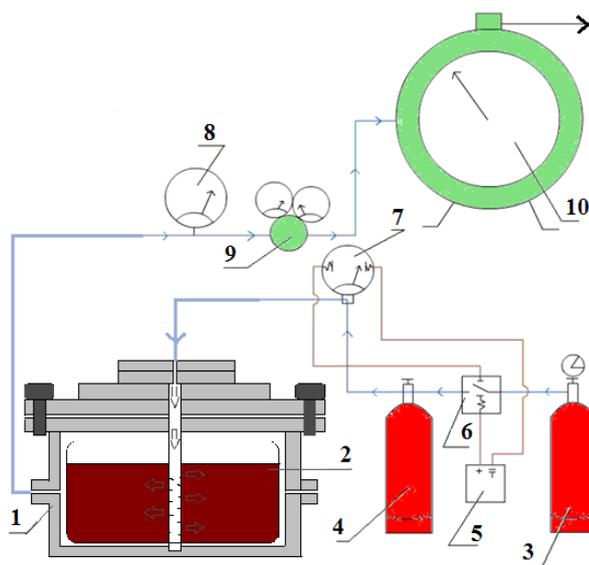


Рис.1. Схема установки для наработки гидратов газа в камере высокого давления

В качестве газа-гидратообразователя был использован метан (99,98 об.%). В качестве гидратообразующей среды выступала модельная система, состоящая из слоя донных отложений м.Лаптевых толщиной 5-6 см, и верхнего слоя из просеянного речного песка толщиной 3-4 см, таким образом масса модельной системы составляла 2,4 кг. Всю модельную систему пропитывали дистиллированной водой в количестве 30 мас.%. В герметизированную камеру, через перфорированную трубку нагнетали газ-гидратообразователь из баллона под давлением, до достижения значения давления синтеза, после чего камеру охлаждали в холодильнике-инкубаторе: температура выдерживалась при -4°C , при начальном давлении в 45 атм и при -2°C при начальном давлении газа в 90 атм.

Также для сравнительного анализа были проведены эксперименты по синтезу гидратов метана из дистиллированной воды: при этом температура выдерживалась при $+4^{\circ}\text{C}$, а начальное давление составляло 85-90 атм.

На основании данных по изменению давления в камерах синтеза при гидратообразовании были построены кривые степени превращения газа в гидрат (α) согласно соотношению:

$$\alpha_i = \frac{P_i}{P_0} \quad (1)$$

α_i – текущее значение степени превращения газа в гидрат,

P_i – текущее давление газа в ходе гидратообразования,

P_0 – давление газа до гидратообразования.

Кривые степени превращения были обработаны согласно уравнению Ерофеева-Колмогорова-Аврами, используемого для описания формальной кинетики топочимических реакций [9]:

$$\alpha_i = 1 - e^{-kt^n} \quad (2)$$

где t – время,

n – показатель Аврами, характеризующий природу зародышеобразования и роста кристалла,

k – кинетический фактор, пропорциональный константе реакции K согласно формуле Саковича [10]:

$$K = nk^{1/n} \quad (3).$$

Экспериментально показатель Аврами и кинетическую константу находят путем построения логарифмической анаморфозы, представляющей собой прямую линию, получаемую из уравнения (2) путем двойного логарифмирования:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln K + n \ln t \quad (4)$$

Экспериментально установлено, что в результате синтеза гидрата метана в свободном объеме из 1000 см^3 дистиллированной воды и при начальном давлении газа в $8,5 \text{ МПа}$ образующийся гидрат имеет рыхлую, нейрподобную морфологию (рис.2). Известно, что подобные структуры образуются в результате роста гидратов из газовой фазы, либо при наросте гидратных кристаллов друг на друга путем подпитки зон роста водой при ее осмотическом подъеме.



Рис.2. Фотографии гидрата метана, полученного из дистиллированной воды объемом 1000 см^3 и начальном давлении $8,5 \text{ МПа}$

Кривая изменения давления в камере представлена на рисунке 3 (рис.3, а) на которой можно выделить несколько интервалов: I – интервал падения давления по причине охлаждения газа, II – интервал падения давления за счет гидратообразования, III – интервал стабилизации давления в камере из-за достижения системой равновесия. Видно, что процесс гидратообразования происходит непосредственно после охлаждения газа без какого-либо индукционного периода, и длится около 4 суток, после которого рост гидратов замедляется и прекращается.

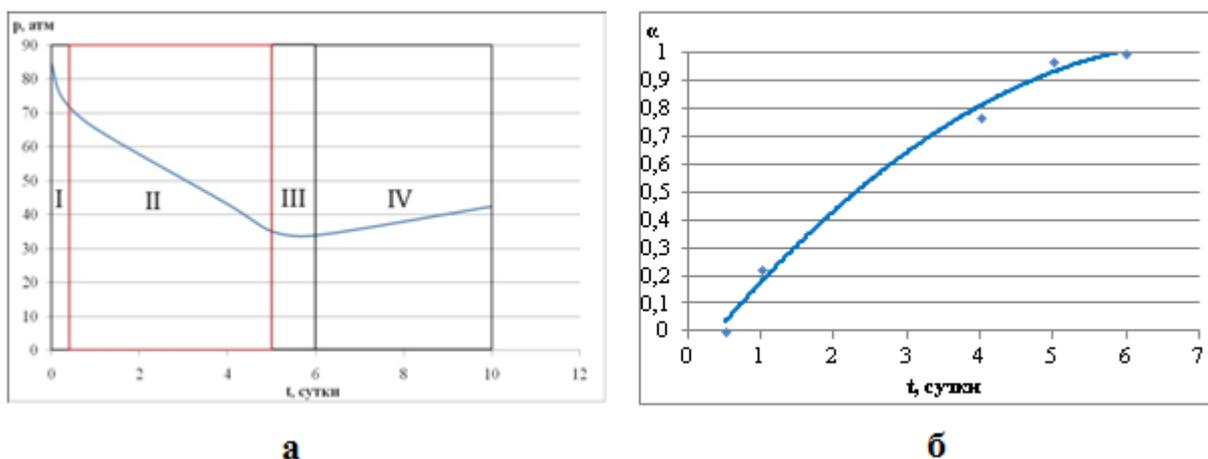


Рис.3. Синтез гидратов метана из дистиллированной воды объемом 1000 см^3 и начальном давлении $8,5 \text{ МПа}$: а) Кривая изменения давления в камере, интервалы: I – охлаждения газа, II – роста гидрата, III – прекращения роста гидрата, IV – разложения гидрата; б) кривая степени конвертации в гидрат

Путем анализа кривой падения давления метана в камере была построена кинетическая кривая степени конвертации газа в гидрат (рис.3, б). Установлено, что кривая степени конвертации метана в гидрат имеет параболическую форму с периодом полупревращения около 2,3 суток, при этом полное превращение метана в гидрат достигается на 6 суток.

На следующем этапе исследований были получены гидраты метана в пористой среде, эксперимент был проведен при двух различных значениях начального давления газа: 45 атм и 90 атм.

Установлено, что при начальном давлении метана в 4,5 МПа, кривые падения давления газа (рис.6, а) имеют иной характер в отличие от кривых синтеза гидрата метана в свободном объеме. Так, на кривой падения давления (рис.6, б) помимо периодов охлаждения газа (I), роста гидрата (II) и прекращения гидратообразования (III) присутствуют два дополнительных периода – растворения газа в грунтовой воде до насыщения (IV) и последующий за ним индукционный период (IV'), при котором не происходит заметных изменений.

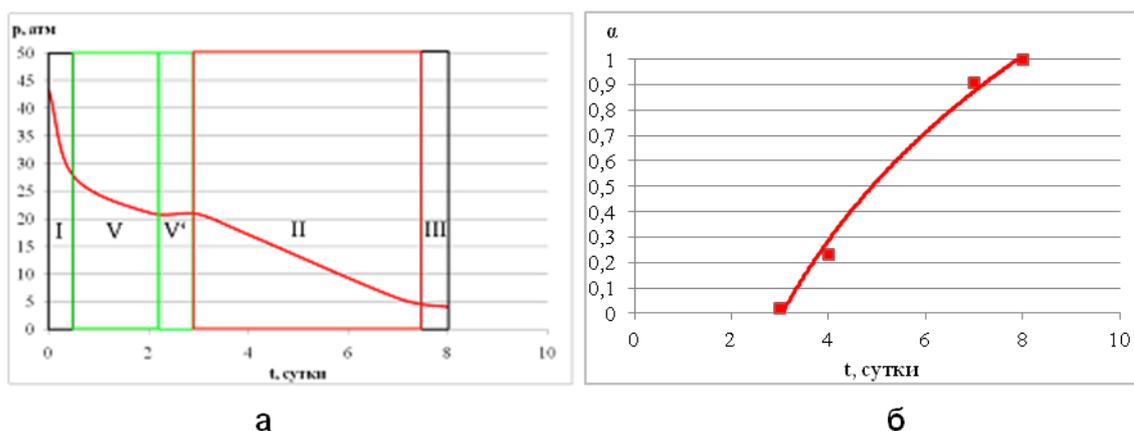


Рис.6. Синтез гидратов метана в грунте с водонасыщенностью 30 мас.% и начальном давлении 45 атм: а) Кривая изменения давления в камере, интервалы: I – охлаждения газа, II – роста гидрата, III – прекращения гидратообразования, V – насыщение грунтовой воды газом, V' – индукционный период; б) кривая степени конвертации в гидрат

Показано, что процесс гидратообразования начинается на третьи сутки синтеза, при этом половина всего количества гидрата метана образуется на 5 сутки, а полное превращение достигается на 8 сутки (рис.6, б).



Рис.7. Фотографии гидрата метана, синтезированного в грунте с водонасыщенностью 30 мас.% и начальном давлении 45 атм

При синтезе гидрата метана в пористой среде большая часть гидрата сформирована на поверхности грунта (Рис. 7), и представляет собой пористую, снегообразную массу, в самом же песчаном грунте наблюдаются мелкие вкрапления гидратных кристаллов белого цвета, которые распределены в грунте равномерно, кроме того, на дне грунта также зафиксирована плотная белая линза гидрата метана.

При синтезе гидрата в пористой среде при начальном давлении метана 90 атм гидратообразование происходит на третьи сутки и продолжается по 11 сутки (рис. 8, а), половина всего количества гидрата метана при этом синтезируется на 6 сутки (рис.8, б).

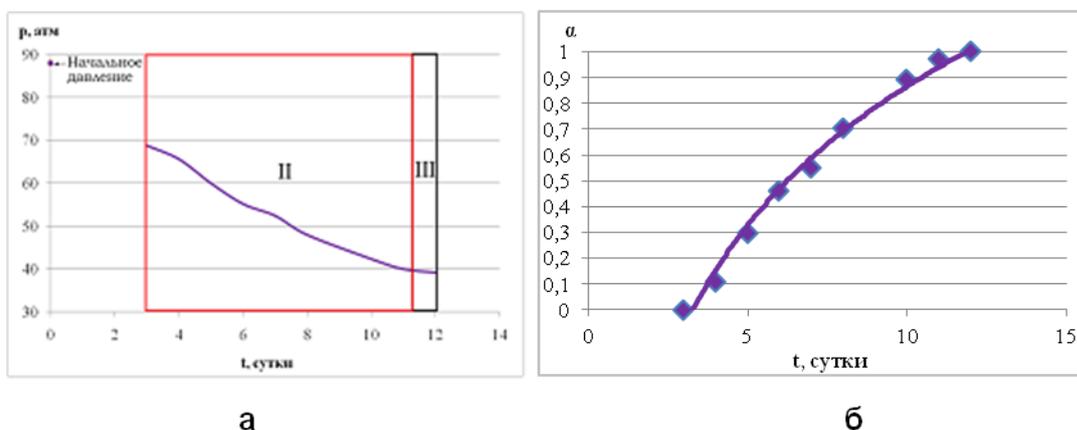


Рис.8. Синтез гидратов метана в грунте с водонасыщенностью 30 мас.% и начальном давлении 90 атм: а) Кривая изменения давления в камере, интервалы: II – роста гидрата, III – прекращения гидратообразования; б) кривая степени конвертации в гидрат

Установлено, что при этом гидрат формируется преимущественно внутри грунта в виде крупных плотных скоплений и жил (рис.9).



Рис.9. Фотографии гидрата метана, синтезированного в грунте с водонасыщенностью 30 мас.% и начальном давлении 90 атм

По полученным кривым степени конвертации гидратов метана в дистиллированной воде и пористой среде были рассчитаны кинетические показатели гидратообразования в дистиллированной воде и влажных донных отложениях м. Лаптевых с прослойкой крупнозернистого песка (табл. 1).

Таблица 1. Кинетические показатели гидратообразования и морфология гидратов метана, полученных в дистиллированной воде и во влажных донных отложениях м. Лаптевых с прослойкой крупнозернистого песка (n – показатель Аврами, K – константа скорости процесса гидратообразования)

Среда получения	n /механизм	K , сут ⁻¹	Морфология
Дистиллированная вода	0,9/диффузионно-кинетический	0,4	Плотная, монолитная
Влажный грунт	5,5/высоко-кинетический	0,9	Снегообразная на поверхности грунта, вкрапления
	2,1/кинетический	0,5	Плотная на поверхности грунта, жилы

Видно, что в дистиллированной воде процесс образования гидрата метана протекает с относительно низкими значениями показателя n , близкими к единице (0,9), что свидетельствует о протекании процесса кристаллизации гидрата метана в кинетической области с высоким вкладом диффузионной составляющей. Наличие песка повышает показатель n в 2-5 раз, а константы скорости в 2-2,5 раза, что свидетельствует об усложнении механизма процесса гидратообразования с его интенсификацией, вероятно, за счет наличия дополнительных центров кристаллизации в виде частиц песка.

Установлено, что в случае протекания реакции в высоко-кинетической области образуются гидраты с рыхлой, инейобразной, снегоподобной морфологией, а чем ниже показатель n ,

тем плотнее формируемая гидратом морфология. Установлено, что процесс формирования плотной монокристаллической структуры гидрата метана характеризуется низкими значениями скорости гидратообразования.

Заключение

Таким образом, проведены исследования кинетики образования и морфологии гидратов метана, полученных в дистиллированной воде и модельной системе из донных отложений м.Лаптевых в камере высокого давления. Показано, что существует корреляция между кинетическими показателями процесса гидратообразования и морфологией полученных синтетических гидратов метана. Установлено, что гидраты со снежоподобной морфологией формируются в случае протекания реакции гидратообразования в высоко-кинетической области, а чем ниже показатель Аврамы реакции n , тем плотнее формируемая гидратом морфология. Установлено, что формирование плотных, монокристаллических гидратов метана характеризуется низкими значениями скорости гидратообразования.

Работа выполнена в рамках госзаказа Министерства науки и высшего образования РФ №0377-2018-0002 и/или при финансовой поддержке РФФИ и Правительства РС (Я) в рамках научного проекта №18-45-140035 р_а.

Список литературы

1. Kvenvolden K.A. Gas Hydrates Geological Perspective and Global Change // K.A. Kvenvolden - Reviews of Geophysics. – 1993. - Vol.31. - No.2. - P. 173-187.
2. Advances in the Study of Gas Hydrates. Ed. by C.E. Taylor and J.T. Kwan. Springer Science + Business Media, Inc. New York, Kluwer Academic Publishers, 2004. 254 p.
3. Чувилин Е.М. Исследование формирования мерзлых гидратосодержащих пород / Е.М. Чувилин, Е.В. Козлова - Криосфера Земли. – 2005. - Т. IX. - №1. - С.73-80.
4. Манаков А.Ю. Лабораторное моделирование гидратообразования в горных породах (обзор) / А.Ю. Манаков, А.Д. Дучков - Геология и геофизика. – 2017. - Т. 58. - №2. - С.290-307.
5. Chuvilin E.M. Experimental study of gas hydrate formation in porous media. In: Hutter K., Wang Y., Beer H. (eds) / E.M. Chuvilin, V.S. Yakushev, E.V. Perlova - Advances in Cold-Region Thermal Engineering and Sciences. Lecture Notes in Physics. – Springer, Berlin, Heidelberg. - 1999. - Vol. 533.
6. Livio Ruffine. Exploring methane-hydrate formation and dissociation in geologic materials through laboratory experiments: Kinetic behavior and morphology/ Livio Ruffine – Fuel. – 2015. - Vol. 141. - P. 173-184
7. Бык С.Ш. Газовые гидраты. / С.Ш. Бык, Ю.Ф. Макогон, В.И. Фомина - М.: Недра. - 1980. - 296 с.

8. Rempel A.W. Formation and Accumulation of Gas Hydrate in Porous Media / A.W. Rempel, B.A. Buffett - Journal of Geophysical Research. – 1997. - Vol.102. - No.B5. - P. 10,151-10,164.
9. Avrami M. Kinetics of Phase Change / M. Avrami J. - Chem. Phys., 1939; 7: 1103–1112.
10. Рожовский А.Ю. Кинетика топохимических реакций. / А.Ю. Рожовский -М.: Химия. - 1974.

УДК 661.91

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ГИДРАТОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ИЗ ЛЬДА

Евсеев Х.Х., Семенов М.Е.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Исследование газогидратов является одним из перспективных технологических направлений развития мировой газовой промышленности. Изучение особенностей механизма их формирования, морфологии, знание условий образования и разложения гидратов природного газа (ГПГ) обеспечат принципиально новый качественный уровень методов транспортировки и хранения углеводородного сырья.

В настоящее время, в нефтегазовой промышленности ведутся разработки в области использования свойств газовых гидратов для транспортировки и хранения природного газа в виде гидрата [1]. Не смотря на наличие действующих технологий производства газовых гидратов в промышленных масштабах, до сих пор остается нерешенной задача получения крупных плотных кусков газогидрата готового к хранению и транспортировке непосредственно в самом реакторе [2]. Как показал анализ литературы, наиболее эффективным способом перевода газа в гидратное состояние в реакторах является метод термоциклирования, причем в этом процессе используется мелкодисперсный лед [3-5]. Однако получение, подготовка мелкодисперсных частиц льда трудоемкий процесс, а получаемые из них частицы синтетических гидратов продукт нестабильный и быстроразлагающийся [6].

В связи с этим, актуальностью исследования является поиск более простого и одновременно эффективного способа получения крупных кусков гидратов в самом реакторе с использованием формованного льда ($\varnothing=30$ мм).

Таким образом, целью работы является определение дисперсности гидратов природного газа, полученных из формованного льда при термоциклировании системы.

Методика получения образцов гидратов природного газа подробно описана в работах [7, 8]. Так ранее было установлено [8], что гидрат накапливается на дне реактора в виде порошка и слоистого нароста, которые имеют наиболее высокие значения удельного газосодержания

природного газа. В связи с этим встал вопрос уточнения размерности полученных ГПГ после извлечения из реактора.

Ситовой анализ проводился ручным способом. Для определения дисперсности полученных гидратов использовались сертифицированные сита с размером ячеек от 0,4 мм до 3,2 мм производства ООО "Вибротехник" (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика сит

Размерность сит, мм

20 ÷ 3,2

3,2 ÷ 2,5

2,5 ÷ 1,6

1,6 ÷ 1,25

1,25 ÷ 0,7

0,7 ÷ 0,4



Известно, что гидраты при атмосферном давлении и при положительных температурах по Цельсию начинают разлагаться, поэтому до определения их дисперсности необходимо охлаждать сита для предотвращения слипания и уменьшения степени разложения гидратов. Поэтому с целью исключения агрегации частиц, предварительное охлаждение сита осуществлялось при температуре -10°C . После просеивания гидраты помещаются в чистый, предварительно взвешенный приемник, сито очищается с обеих сторон мягкой щеткой и легким ударом в сторону приемника удаляются частицы гидрата, застрявшие в ячейках сетки. В конце просеивания каждая фракция взвешивается с точностью $\pm 0,003/0,006$ г.

Для уточнения сходимости экспериментальных данных были проведены 3 серии экспериментов с одновременным синтезом в четырех идентичных камерах-реакторах [7, 8]. Далее в работе представлены средние значения экспериментальных данных в каждой серии.

На рисунке 1 показаны фотографии различных фракций ГПГ после разделения ситовым анализом.



Рис.1. Фотографии различных фракций ГПГ

На основании ситового анализа было рассчитано массовое распределение гидратов природного газа по фракциям. Экспериментальные данные дисперсности синтезированных ГПГ приведены в таблице 2.

Таблица 2. Дисперсность синтезированных ГПГ

Размерность сита, мм	Масса гидрата, г				Среднее значение, г	%
	Камера 1	Камера 2	Камера 3	Камера 4		
20÷3,2	66,85	68,15	70,00	62,08	66,77	74,2
3,2÷2,5	6,22	3,96	6,30	6,91	5,84	6,5
2,5÷1,6	10,36	5,46	8,60	7,23	7,91	8,8
1,6÷1,25	3,72	3,56	3,10	2,79	3,29	3,7
1,25÷0,7	6,74	6,47	4,60	4,94	5,69	6,3
0,7÷0,4	1,10	0,30	0,20	0,57	0,54	0,6

Установлено, что из формованного льда при термоциклировании системы до 74% ГПГ формируются в виде крупных кусков (табл. 2), что удобно для выгрузки и транспортировки готового гидрата в виде сухого груза.

На рисунке 2 показано сравнение синтезированных ГПГ, полученных в проточном реакторе Японской установки [1] в виде таблеток (20 мм) и гидратов, полученных в рамках данного исследования в реакторе закрытого типа в виде кусков размерностью от 3,2 мм до 20 мм.



Рис. 2. Синтезированные ГПГ: 1 – таблетки гидратов из Японской установки [1]; 2 – куски гидратов из реактора закрытого типа

Таким образом, установлено, что в реакторах закрытого типа из формованного льда и природного газа методом термоциклирования системы можно получать готовые гидраты в виде сухого груза (кусков) удобных для хранения и транспортировки в условиях холодных регионов России.

Таким образом, проведенное исследование показало возможность получения крупных кусков ГПГ в самом реакторе из формованного льда методом термоциклирования.

Работа выполнена в рамках госзаказа Министерства науки и высшего образования РФ №0377-2018-0002 (проект № IX.131.4.5) и при финансовой поддержке РФФИ и Правительства РС (Я) в рамках научного проекта №18-45-140035 p_a.

Список литературы

1. Nakai S. Development of natural gas hydrate (NGH) supply chain / Proceedings of the 25th world gas conferences, Kuala Lumpur, Malaysia, June 4-8, 2012.
2. Якушев В.С., Квон В.Г., Герасимов Ю.А., Истомин В.А. Современное состояние газогидратных технологий // Обзорная информация. – М.: ООО «ИРЦ Газпром». - 2008. – 88 с.
3. Barrer R.M., Ruzicka D.I. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. P. 2. Formation and properties of hydrates // Trans. Faraday Soc., 1962. -Vol. 58. – Pp. 2239-2252.
4. Chuvilin E.M., Perlova E.V., Makhonina N.A., Yakushev V.S. Research of hydrate and ice formation in soils during cyclic fluctuations of temperature / Ground Freezing-2000. - Balkema Rotterdam, - 2000. - Pp. 9–14.
5. Wright J.E., Chuvilin E.M., Dallimore S.R., Yakushev V.S., Nixon F.M. Laboratory characterization of methane hydrate formation and dissociation in sands at temperature range 10°C to –5°C // Open file Report. Geological Survey of Canada. - Geological Survey of Canada, Ottawa, - 1997.
6. Yakushev, V.S. Gas-hydrates self-preservation effect / V.S. Yakushev, V.A. Istomin // Physics and Chemistry of Ice. Sapporo: Hokkaido Univ. Press. – 1992. – P. 136–140.

7. Семенов М.Е., Портнягин А.С., Шиц Е.Ю. Получение синтетических гидратов природного газа из льда в закрытых реакторах при термоциклировании // Наука и образование, 2017. – №3. – С. 76-81.

8. Семенов М.Е., Шиц Е.Ю., Портнягин А.С. Способ получения гидратов природного газа и разработка на его основе концептуальной технологической схемы процесса их производства // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, 2016. - №3 – С. 53-58.

УДК 553.981:622.279.72

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ И СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ В ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЕ СКВАЖИН ЧАЯНДИНСКОГО НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Калачева Л.П.¹, Рожин И.И.¹, Сивцев А.И.²

¹Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

²ООО «Таас-Юрях Нефтегазодобыча», г. Якутск

Введение. Чайандинское нефтегазоконденсатное месторождение (НГКМ) является базовым объектом для формирования Якутского центра газодобычи и ресурсной базой для газопровода «Сила Сибири» (наряду с Ковыктинским месторождением в Иркутской области). В настоящее время запасы газа по Чайандинскому НГКМ, приуроченные терригенным отложениям венда, составляют порядка 1,45 трлн. м³ по категориям С₁ и С₂. Также, в месторождении имеются запасы нефти в объеме свыше 90 млн. т по категориям С₁ и С₂. Газ месторождения имеет сложный компонентный состав, в том числе содержит значительные объемы гелия.

Чаяндинское НГКМ в тектоническом плане приурочено к наиболее приподнятой части Непско-Пеледуйского свода – структуры 1 порядка Непско-Ботуобинской антеклизы (НБА). Месторождение располагается на северо-восточном склоне этого свода и приурочено к зоне выклинивания и фациального замещения вверх по восстанию вендских терригенных горизонтов (сверху-вниз): ботуобинского, хамакинского и талахского. Схематический разрез продуктивных горизонтов Чайандинского НГКМ представлен на рис. 1.

Осадочный чехол Непско-Ботуобинской антеклизы преимущественно представлен галогенно-карбонатными отложениями. Терригенные отложения приурочены нижней части разреза осадочного чехла в основном на юго-восточной части антеклизы. В пределах Чайандинского НГКМ в терригенной части венда выделяются (сверху-вниз) следующие горизонты [1-3]:

Ботуобинский горизонт в плане представляет собой песчаную линзу весьма прихотливой формы, вытянутую в северо-восточном направлении. Горизонт экранируется ангидритовыми доломитами бюкской свиты венда. Мощность ботуобинского горизонта изменяется от 0 до 28 м, глубины его залегания – от 1540 до 1970 м. К горизонту приурочена нефтегазовая залежь,

высота которой составляет 330 м. Эффективные мощности газонасыщенных коллекторов колеблются от 0,4 до 21,4 м, нефтенасыщенных – от 4,4 до 20,8 м. Нефтяная оторочка распространена только в пределах Чаяндинской моноклинали. Открытая пористость пород-коллекторов ботубобинского горизонта $12\div 22\%$, газопроницаемость – $0,16\div 1,4$ мкм². Максимальные дебиты газа около 600 тыс. м³/сут., нефти – около 60 м³/сут. в вертикальных скважинах. Пластовые давления: в пределах Озерной площади 13,14 МПа, в пределах Чаяндинской моноклинали – до 13,9 МПа. Пластовая температура составляет 9 °С.

Хамакинский горизонт отделяется от ботубобинского горизонта $20\div 55$ м пачкой аргиллитов и алевролитов с тонкими прослоями доломитов. Глубины залегания горизонта в пределах месторождения составляют $1370\div 1850$ м. К горизонту приурочена газоконденсатная залежь литологического типа с высотой около 430 м. Эффективные мощности в пределах месторождения изменяются от первых метров до 35 м. Горизонт характеризуется невыдержанностью фильтрационно-емкостных свойств пород-коллекторов по латерали. Открытая пористость пород-коллекторов не превышает 21% (преобладают значения $8\div 12\%$), а газопроницаемость достигает $0,871$ мкм². Максимальные дебиты газа около 400 тыс. м³/сут. в вертикальных скважинах. Пластовые давления в хамакинском горизонте составляют $11,95\div 13,33$ МПа, пластовые температуры не превышают 13 °С.

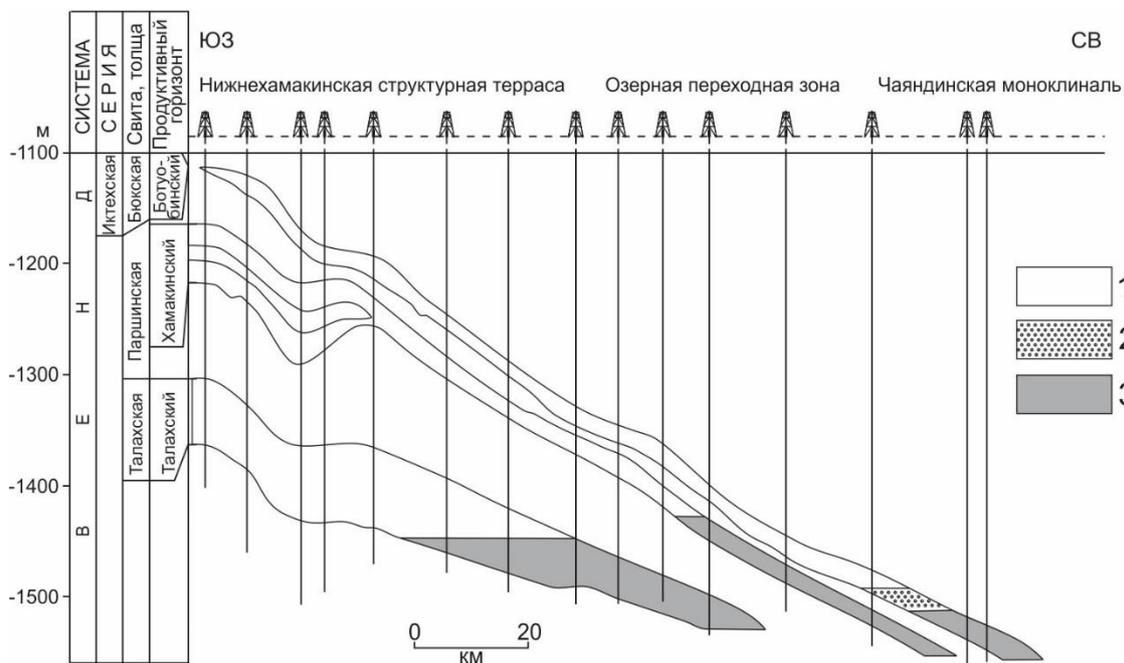


Рис. 1. Схематический разрез продуктивных горизонтов Чаяндинского НГКМ [1]
Условные обозначения: 1 – газ, 2 – нефть, 3 – вода.

Мощность талахского горизонта – $29\div 73$ м. Глубина залегания горизонта в пределах ловушки $1620\div 1770$ м. К горизонту приурочена газоконденсатная залежь литологического типа, высота которой составляет 120 м. Эффективные газонасыщенные мощности изменяются от 5

до 45 м. Открытая пористость пород-коллекторов не превышает 20% (преобладают значения 8÷11%), газопроницаемость не более 0,12 мкм². Максимальные дебиты газа около 200 тыс. м³/сут. в вертикальных скважинах. Пластовое давление 12 МПа, пластовая температура 15 °С.

При проектной производительности газопровода «Сила Сибири» в 61 млрд. м³ газа в год из Чайнинского НГКМ планируется добывать порядка 30 млрд. м³ газа в год. Вместе с тем дополнительными ограничениями добычи газа, при имеющихся термобарических условиях разреза, могут стать угрозы гидратообразования и солеотложения в призабойных зонах пласта, в эксплуатационных скважинах, особенно в газоводяных зонах залежей. Для борьбы с гидратообразованием в стволы скважин и в призабойную зону пласта вводят метанол. Однако одним из осложнений при использовании метанола в качестве ингибитора гидратообразования является кристаллизация солей при смешении водометанольных растворов с высокоминерализованными пластовыми водами.

На основе имеющихся геолого-промысловых данных и физико-химических свойств пластовых флюидов ботубинского продуктивного горизонта попытаемся оценить вероятность гидратообразования и солеотложения с целью разработки рекомендаций по снижению рисков добычи газа.

Определение равновесных условий гидратообразования

Пластовые условия Чайнинского НГКМ соответствуют условиям гидратообразования в призабойной зоне – температура пласта ниже равновесной при заданном давлении. Однако наличие засоленных пластовых вод, вероятно, способствует тому, что гидратонасыщенность призабойной зоны будет незначительной.

Пластовая вода Чайнинского НГКМ относится к хлоридно-кальциевому типу [4], общая минерализация которой может достигать до 397 г/л [5]. Условия гидратообразования природного газа в случае отсутствия растворенных в пластовой воде солей были рассчитаны по методике Слоана [6], где используется уравнение состояния Редлиха-Квонга. Затем для учета минерализации пластовой воды вычисленная равновесная кривая пересчитывается по методике, предложенной в работе [7], что позволяет путем сравнения с конкретными пластовыми условиями определить возможность образования гидратов в призабойной зоне. При пересчете снижение (сдвиг) температуры начала гидратообразования при фиксированных давлениях природного газа для рассолов хлоридно-кальциевого типа определялось зависимостью вида:

$$\Delta T = \frac{55M}{\rho} = \frac{55\omega}{100},$$

где M – общая минерализация (в кг/м³), ρ – плотность (в кг/м³), зависящие от концентрации ω пластовой воды.

На рис. 2 представлены результаты расчета термобарических условий гидратообразования для пластового газа Чаяндинского НГКМ (1990 г., скважина №3215, интервал 1841÷1854 м, ботуобинский горизонт) следующего состава (об. %): CH_4 – 85,55, C_2H_6 – 4,57, C_3H_8 – 1,43, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ – 0,54, C_5H_{12+} – 0,42, CO_2 – 0,11, N_2 – 6,88, He – 0,44, H_2 – 0,06. На этом рисунке штрихпунктирная кривая соответствует равновесным условиям гидратообразования при отсутствии растворенных в пластовой воде солей. С увеличением минерализации растворов хлорида кальция повышаются равновесные давления при заданной температуре и понижаются температуры гидратообразования при заданном давлении.

Точка пересечения пунктирных прямых соответствует пластовому условию (13,247 МПа и 282,15 К). Видно, что при концентрациях соли в пластовой воде ниже 19% возможно образование гидратов.

В табл. 2 представлены результаты расчетов состава гидратов при температуре пласта 282,15 К Чаяндинского НГКМ в зависимости от концентрации растворов хлорида кальция. Так как пластовый газ содержит более 0,2% об. пропана, а содержание этана более 0,6% об., в хлоркальциевом растворе будут образовываться гидраты со структурой КС-II [8]. Исходный природный газ по классификации Высоцкого [9] относится к полужирным, так как коэффициент жирности (отношение суммы гомологов метана к содержанию метана) равен 8,14%. Состав газа в гидратах пластового газа Чаяндинского НГКМ зависит от степени минерализации пластовой воды. При пластовой температуре с увеличением минерализации растет равновесное давление гидратообразования. С увеличением равновесного давления гидратообразования в твердой фазе наблюдается концентрирование пропана и бутанов, что приводит к повышению коэффициента жирности гидратного газа до 6,5 раз по сравнению с пластовым газом. Газы, содержащиеся в гидратах, относятся к жирным и высокожирным газам, которые являются ценным сырьем для нефтегазохимической промышленности.

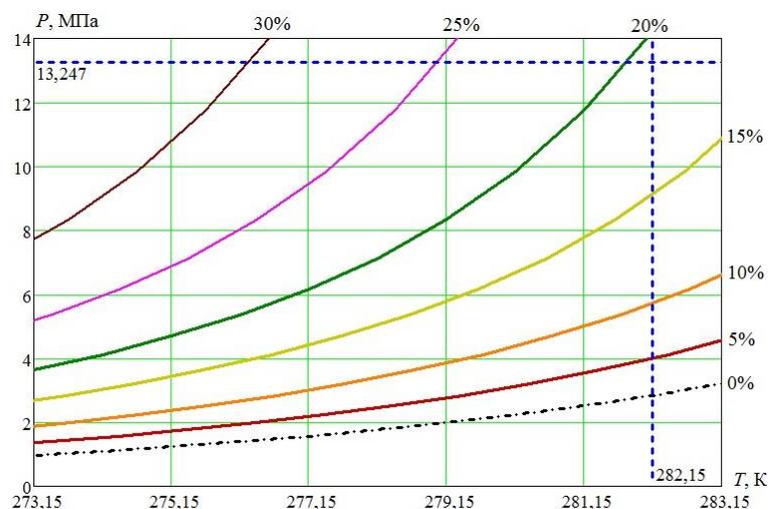


Рис. 2. Равновесные условия гидратообразования природного газа в зависимости от концентрации растворов хлорида кальция

Таблица 2. Состав пластового газа Чайядинского НГКМ и его гидратов в зависимости от концентрации растворов хлорида кальция

Компонент	Природный газ	Газ в гидрате						
		0	5%	10%	15%	20%	25%	30%
$T_{пл}, K$		282,15						
$P_{равн}, MPa$	13,247*	3,017	3,676	4,982	8,589	25,37	73,89	169,9
Метан	85,55	64,24	65,20	66,56	69,14	75,18	74,75	68,37
Этан	4,57	4,44	4,44	4,49	4,78	5,07	4,46	2,98
Пропан	1,43	24,8	24,05	22,96	20,70	14,91	14,94	19,6
Изобутан	0,16	3,95	3,74	3,41	2,71	1,49	1,79	4,50
Н-бутан	0,38	0,93	0,87	0,79	0,6	0,3	0,35	0,93
C5+	0,42	0	0	0	0	0	0	0
Углекислый газ	0,11	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03	0,02
Азот	6,88	1,59	1,65	1,75	2,01	3,02	3,68	3,60
Водород	0,06	0	0	0	0	0	0	0
гелий	0,44	0	0	0	0	0	0	0
Коэффициент жирности, %	8,14	53,11	50,77	47,55	41,64	28,96	28,82	40,97

*Пластовое давление

Солеотложение при вводе водометанольных растворов в пласт с высокой минерализацией вод

Несмотря на высокую минерализацию пластовой воды количество солей бывает недостаточным для ингибирования гидратообразования. Поэтому для предотвращения образования гидратов в призабойной зоне, в стволах скважин на северных месторождениях обычно закачивают метанол и его растворы. Влияние термодинамических ингибиторов на условия гидратообразования обычно оценивают сопоставлением равновесных условий систем «газ – водный раствор ингибитора – гидрат» и «газ – вода – гидрат».

В качестве аналитической зависимости для снижения (сдвига) температуры начала гидратообразования в присутствии водометанольного раствора (ВМР) использована термодинамически обоснованная зависимость вида [7]

$$\Delta T = -A \ln \left(\frac{100 - X}{100 - 0,4378X} \right),$$

где X – концентрация метанола в водном растворе, масс. %; A – эмпирический подгоночный коэффициент, зависящий от давления газа, его состава и структуры образующихся гидратов.

Для природных газов чисто газовых и газоконденсатных месторождений Севера России, т.е. для газов, образующих гидраты кубической структуры II, рекомендуется следующая зависимость [7]:

$$A = 81 - 0,33X + 0,01X(p - 7,5),$$

которая применима при $X < 80$ масс. %.

На рис. 3 аналогично рис. 2 показано, как меняются равновесные условия гидратообразования для Чаяндинского месторождения в зависимости от концентрации ВМР. Видно, что при концентрациях ВМР больше 22% гидраты не будут образовываться.

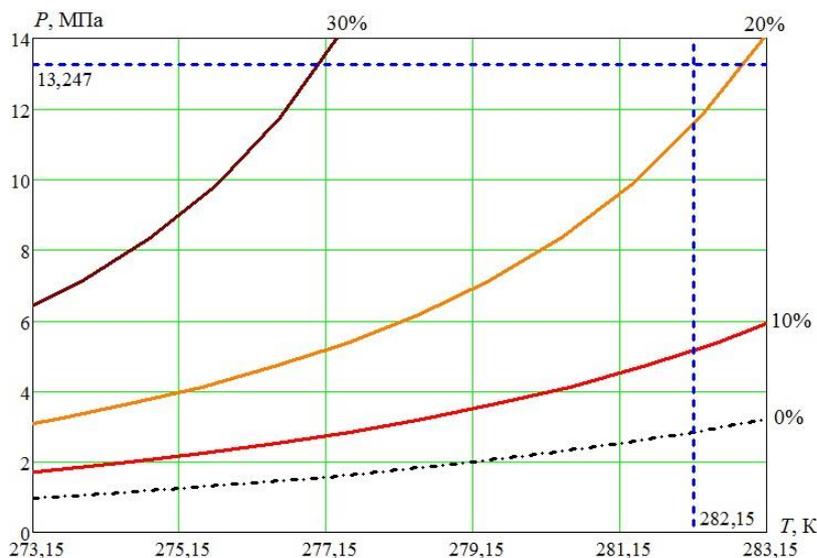


Рис. 3. Равновесные условия гидратообразования природного газа в зависимости от концентрации ВМР

При смешении ВМР с пластовыми водами концентрация солей в смеси «пластовая вода – ВМР» будет зависеть от содержания метанола. Основными компонентами пластовой воды Чаяндинского НГКМ являются хлориды кальция и натрия. С повышением концентрации метанола в ВМР растворимость солей уменьшается (табл. 4) [10, 11]. Следовательно, при высокой минерализации пластовой воды закачка метанола приводит к снижению растворимости солей в ВМР. При этом избыточное количество соли может выпадать в виде осадка.

Таблица 4. Растворимость хлоридов кальция и натрия в ВМР

Концентрация метанола в ВМР, % масс.		30	40	50	60	70	80	90	100
Растворимость г/на 100 г ВМР	CaCl ₂	17,8	16,5	15,2	13,9	12,5	11,2	9,9	8,3
	NaCl	19,2	14,8	11,3	7,8	5,2	3,3	2,1	1,31

В табл. 5 приведены значения активностей воды и метанола при смешении ВМР с пластовыми водами, рассчитанные по уравнениям Ван-Лаара [7]:

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^\infty \left[1 + \frac{\gamma_1^\infty}{\gamma_2^\infty} \left(\frac{1-x}{x} \right) \right]^{-2}; \quad (1)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty \left[1 + \frac{\gamma_2^\infty}{\gamma_1^\infty} \left(\frac{x}{1-x} \right) \right]^{-2}; \quad (2)$$

где γ_1 – коэффициент активности воды, γ_2 – коэффициент активности метанола, x – мольная доля метанола в растворе.

Пределные коэффициенты активности γ_1^∞ и γ_2^∞ в диапазоне температур 243÷320 К могут быть определены по следующим зависимостям [7]:

$$\ln\gamma_1^\infty = 2,4 - \frac{530}{T}; \ln\gamma_2^\infty = 2,2 - \frac{500}{T}.(3)$$

Здесь в качестве модели пластовой воды взят раствор хлорида кальция – основного компонента пластовой воды Чаяндинского НГКМ (табл. 5). При этом концентрация модельной воды принималась равной минерализации пластовой воды. А содержание метанола 85-95% масс. в водных растворах соответствует практике предупреждения гидратообразования в скважинах и на установках промысловой обработки газа на всех северных месторождениях.

Таблица 5. Изменение массовой концентрации метанола при смешении с раствором хлорида кальция и возможность солеотложения на Чаяндинском НГКМ

Концентрация исходного раствора метанола, % масс.	Масса раствора CH_3OH , кг	Масса раствора CaCl_2 , кг	ω (CH_3OH) в смеси, % масс.	Активность компонентов смеси		Масса осадка, г
				воды, a_1	CH_3OH , a_2	
85	5	0,1	83,83	0,3310	0,7728	0
	5	0,5	79,45	0,3902	0,7239	0
	5	5	50,04	0,6739	0,4402	217,5
	5	10	35,45	0,7805	0,3099	958,6
90	5	0,1	88,76	0,2533	0,8326	0
	5	0,5	84,12	0,3268	0,7762	0
	5	5	52,98	0,6506	0,4669	251,1
	5	10	37,54	0,7660	0,3284	992,3
95	5	0,1	93,69	0,1591	0,8993	0
	5	0,5	88,80	0,2527	0,8331	0
	5	5	55,92	0,6266	0,4937	284,6
	5	10	39,62	0,7513	0,3469	1025,8

Установлено, что при смешении с хлоридно-кальциевыми пластовыми водами уменьшается массовое содержание метанола в ВМР (табл. 5). При отсутствии или небольшом поступлении пластовой воды на забой скважины антигидратная активность метанола практически сохраняется, так как наблюдается небольшое изменение активности воды после смешения по сравнению с исходным ВМР. При одинаковом соотношении воды и ингибитора или при увеличении объема выносимых пластовых вод происходит отложение солей. На Чаяндинском НГКМ данный процесс начинается при подаче объемов метанола, сопоставимых с объемами пластовой воды. Следовательно, высокая минерализация пластовой воды приводит к солеотложению уже при небольших ее объемах, при этом увеличивается масса выпадающего из смеси осадка.

Выводы. Невысокие дебиты газодобывающих скважин, обусловленные небольшими толщинами продуктивных горизонтов Чаяндинского НГКМ, предполагают бурение большого количества эксплуатационных скважин для достижения запланированных объемов добычи. Наряду с этим, общая охлажденность разреза и низкие начальные пластовые давления накладывают дополнительные ограничения при добыче газа в виде гидратообразования и солеотложения.

Проведенные исследования показали, что равновесные кривые гидратообразования в хлоридно-кальциевых и водометанольных растворах смещены в область более высоких давлений и низких температур. На основании этих кривых определены минимальные концентрации раствора хлорида кальция и ВМР, препятствующие гидратообразованию при характерной пластовой температуре Чаяндинского НГКМ, состав пластового газа которого практически не изменяется для разных горизонтов. Образование гидратов в минерализованных растворах приводит к концентрированию в клатратной фазе углеводородов C_2-C_4 и к увеличению коэффициента жирности газов.

Показано, что смешение высокоминерализованных пластовых вод с ВМР может привести к солеотложению в призабойной зоне скважин. Этого можно избежать, используя ВМР пониженной концентрации.

Сопоставимость геолого-промысловых данных и физико-химических свойств пластовых флюидов талахского и хамакинского продуктивных горизонтов с ботуобинским продуктивным горизонтом позволяет предположить аналогичное поведение равновесных кривых гидратообразования и близкие концентрации ВМР для предотвращения солеотложения.

Методы и результаты проведенных исследований могут быть использованы при составлении технологическим схем разработки всех месторождений Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области.

Список литературы

1. Сафронов А.Ф. Геология нефти и газа [Текст]. – Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2000. – 166 с.
2. Сафронов А.Ф. Геолого-экономические аспекты развития нефтегазового комплекса Республики Саха (Якутия) [Текст] / А.Ф. Сафронов, Т.А. Сафронов. – Якутск: Изд-во ЯНЦ СО РАН, 2008. – 184 с.
3. Геология и нефтегазовый потенциал юго-запада Якутии: реалии и перспективы [Текст] / Ситников В.С., Бурова И.А., Кушмар И.А., Баженова Т.К., Бурова И.А., Семенов В.П., Шибина Т.Д., Шостак К.В., Яшенкова Л.К. // Под ред. В.С. Ситникова и О.М. Прищепы. – СПб.: ФГУП «ВНИГРИ», 2014 – 436 с.
4. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР [Текст]: справочник / Под ред. Л.М. Зорькина. – М.: Недра, 1989. – 382 с.

5. Троицкий В.М. Физическое моделирование процессов гидратообразования в режиме фильтрации природного газа в поровой среде Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения [Текст] / В.М. Троицкий, А.Ф. Соколов, В.А. Истомин, С.Г. Рассохин, В.П. Ваньков, А.В. Мизин, А.Е. Алеманов // Вести газовой науки. – №4 (24). – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – С. 99-109.
6. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases [Text] / E.D. Sloan, C.A. Koh. – Boca Raton: Taylor&Francis Group/CRC Press, 2008. – 720 p.
7. Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа [Текст]: монография / В.А. Истомин, В.Г. Квон. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. – 509 с.
8. Истомин В.А. Газовые гидраты в природных условиях [Текст]: монография / В.А. Истомин, В.С. Якушев. – М.: Недра, 1992. – 236 с.
9. Природный газ. Метан [Текст]: справочник / С.Ю. Пирогов, Л.А. Акулов, М.В. Ведерников, Н.Г. Кириллов, И.В. Наумчик, И.В. Соколова, А.П. Софьин. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 848 с.
10. Коган В.Б. Справочник по растворимости [Текст]. В 3 ч. Том II. Тройные и многокомпонентные системы. Книга 2 // В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963. – 1122 с.
11. Справочник химика [Текст]. В 7 ч. Том 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. / Под ред. Б.П. Никольского, В.А. Рабиновича. 2-е изд. – М.-Л.: Химия, 1965. – 1005 с.

УДК 622.279.3:543.275.1

ВЛАГОСОДЕРЖАНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЕ ПЛАСТА

Бондарев Э.А., Рожин И.И., Аргунова К.К.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

В недавней публикации авторов [1] описаны особенности добычи природного газа в Арктической зоне России, которые необходимо учитывать при математическом моделировании соответствующих технологических процессов. В ней же были приведены многочисленные примеры расчета образования газовых гидратов в скважинах и магистральных газопроводах. Настоящая работа призвана дополнить статью [1] анализом динамики температуры и давления в призабойной зоне газовых скважин и оценкой влияния этих технологических параметров на влагосодержание добываемого газа. Актуальность решения такой задачи определяется тем воздействием, которое оказывает пластовая вода на гидратообразование в призабойной зоне,

а также необходимостью осушки газа перед его подачей в магистральный газопровод. Кроме того, при существующей практике закачки в скважины метанола или других ингибиторов для предотвращения гидратообразования непосредственно в газоносном пласте необходимо предварительно вычислять расход этого реагента.

В пластах–коллекторах газовых и газоконденсатных месторождений газ контактирует с остаточной пластовой водой, либо с краевыми и подстилающими водами и, следовательно, содержит пары воды. В условиях термодинамического равновесия их максимальное количество зависит от давления, температуры и состава газа [2 - 6]. Оно называется влагосодержанием W и в термодинамике определяется как отношение массы водяного пара $m_{\text{H}_2\text{O}}$ к массе сухого газа $m_{\text{г}}$. В инженерных расчетах из-за подражания переводным справочникам США в России под влагосодержанием понимается отношение массы водяных паров к приведенному к стандартным условиям объему сухого газа W с размерностью кг/1000 м³.

Аналитические зависимости влагосодержания природных газов W от давления p и температуры T являются модификациями формулы Бюкачека [7]:

$$W = \frac{A(T)}{p} + B(T), \quad (1)$$

где A – коэффициент, равный влагоемкости (влагосодержание в условиях насыщения) идеального газа при нормальном атмосферном давлении, B – поправка на неидеальность природного газа, зависящая от состава газа [3, 5].

Остановим свой выбор на соотношениях, предложенных в монографиях [2, 3] как наиболее употребительных:

$$WG(p, T) = 10^{-3} \left(\frac{0,457}{p} \exp(0,0735(T - 273,15) - 0,00027(T - 273,15)^2) \right) + 0,0418 \exp(0,054(T - 273,15) - 0,0002(T - 273,15)^2), \quad (2)$$

$$WB(p, T) = 0,016 \cdot 10^{-3} \left(\frac{0,1 ps(T)}{p} \cdot 47482 + 10^{\frac{17133}{T} + 6,694} \right), \quad (3)$$

где $ps(T) = 0,0061038 \exp(0,0735(T - 273,15) - 0,00027(T - 273,15)^2)$ – давление водяных паров над чистой водой. Во всех этих формулах давление задается в МПа.

Эти соотношения рекомендуется использовать для природных газов с относительной плотностью по воздуху 0,6. Их идентичность демонстрируется на рис. 1. В дальнейших расчетах использовалась формула (3), так как ее легко модифицировать в случае, когда надо вычислять давление паров воды в газовой фазе, равновесной с гидратом. При этом вместо функции

$p_s(T)$ следует воспользоваться соответствующим эмпирическим соотношением, в качестве которого нами выбрана формула, предложенная в [3]:

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^h(p, T) = \exp\left(29,396 - \frac{6234,874}{T} - 0,1593 \ln(p)\right). \quad (4)$$

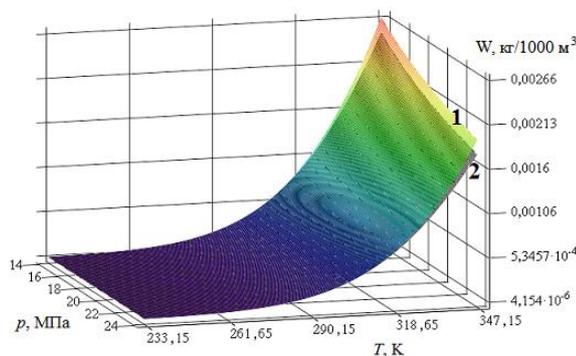


Рис. 1. Зависимость влагосодержания природного газа от температуры и давления:
поверхность 1 – по формуле (3), поверхность 2 – по формуле (2)

Влагосодержание, согласно соотношению (3), является функцией давления и температуры. Следовательно, чтобы определить характер его распределения в призабойной зоне пласта необходимо решить задачу неізотермической фильтрации реального газа при соответствующих граничных и начальных условиях.

Для математического описания отбора газа через одиночную скважину, расположенную в центре круговой залежи, воспользуемся системой уравнений, описывающей неізотермическую фильтрацию реального газа в пористой среде, в которой перенос энергии за счет теплопроводности считается пренебрежимо малым по сравнению с конвективным переносом [8 - 10]. В работе [11] показано, что с точки зрения технологии добычи режим отбора с постоянным давлением на забое скважины наиболее благоприятен, т.к. он обеспечивает более равномерное распределение давления по сравнению с режимом постоянного дебита. Тем самым на забое скважины задается постоянное давление газа, а на контуре питания задаются условия, моделирующие отсутствие потоков фильтрующегося газа и тепла, то есть описывается водонапорный режим отбора газа. В начальный момент времени давление и температура считаются постоянными. В качестве уравнения состояния принимается уравнение Латонова-Гуревича [12], критические давление и температура газовой смеси определяются по правилу Кейя [13].

Расчеты выполнялись при следующих значениях параметров, соответствующих двум месторождениям Республики Саха (Якутия):

1) Средне-Вилюйскому ГКМ – газовая постоянная $R = 449,4$ Дж/(кг·К); начальное пластовое давление $p_0 = 24$ МПа; начальная пластовая температура $T_0 = 323$ К; давление газа на

забое скважины $p_b = 14$ МПа; критическое давление $p_c = 4,6596$ МПа; критическая температура $T_c = 205,022$ К; $c_p/R = 5,118$; $c_r/mp_0 = 1,234$ 1/К; $a = 7,009$ К и $b = 178,28$ К – константы для вычисления равновесной температуры гидратообразования найдены путем аппроксимации кривой термодинамического равновесия, определяемой по методике Слоана [14] при известном составе газа (объемные доли), %: $\text{CH}_4 - 90,34$, $\text{C}_2\text{H}_6 - 4,98$, $\text{C}_3\text{H}_8 - 1,74$, $i\text{C}_4\text{H}_{10} - 0,22$, $n\text{C}_4\text{H}_{10} - 0,41$, $\text{C}_5\text{H}_{12+} - 1,55$, $\text{CO}_2 - 0,28$, $\text{N}_2 - 0,48$; плотность газа по воздуху – 0,634. Здесь приняты обозначения: c_p – удельная теплоемкость газа при постоянном давлении, c_r – объемная теплоемкость газонасыщенной пористой среды, m – пористость.

2) Отраднинскому ГКМ – $R = 438,3$ Дж/(кг·К); $p_0 = 18,835$ МПа; $T_0 = 286,35$ К; $p_b = 16,87$ МПа; $p_c = 4,471$ МПа; $T_c = 195,376$ К; $c_p/R = 5,248$; $c_r/mp_0 = 3,539$ 1/К; $a = 6,635$ К; $b = 182,951$ К; состав газа (объемные доли), %: $\text{CH}_4 - 83,15$, $\text{C}_2\text{H}_6 - 4,16$, $\text{C}_3\text{H}_8 - 1,48$, $i\text{C}_4\text{H}_{10} - 0,17$, $n\text{C}_4\text{H}_{10} - 0,50$, $i\text{C}_5\text{H}_{12} - 0,12$, $n\text{C}_5\text{H}_{12} - 0,17$, $\text{C}_6\text{H}_{14} - 0,17$, $\text{C}_7\text{H}_{16+} - 0,28$, $\text{CO}_2 - 0,07$, $\text{N}_2 - 9,50$, $\text{H}_2 - 0,02$, $\text{He} - 0,21$; плотность газа по воздуху – 0,685.

Видно, что при примерно равной глубине продуктивного горизонта состав природного газа, а также пластовые условия этих месторождений существенно различны. Температура гидратообразования, вычисленная по формуле $T_h = a \ln p + b$, при заданных забойных давлениях (24 МПа и 18,835 МПа) составляет 293,6 К и 293,4 К для Средне-Вилюйского и Отраднинского месторождений, соответственно. То есть во втором случае отбор газа будет сопровождаться образованием гидратов в призабойной зоне, т.к. начальная температура пласта (286,35 К) ниже равновесной температуры гидратообразования. Отметим также, что для указанных значений относительной плотности газов поправочный коэффициент к формулам (2) и (3) равен 0,99, т.е. его можно не учитывать в последующих расчетах.

Анализ результатов вычислений начнем со Средне-Вилюйского месторождения. Предварительно заметим, что для указанных значений входных данных длительность переходных процессов изменения давления и температуры составляет несколько часов, поэтому здесь приводятся результаты расчетов, соответствующих этому периоду. На рис. 2 представлены зависимости давления и температуры газа от времени и радиальной координаты.

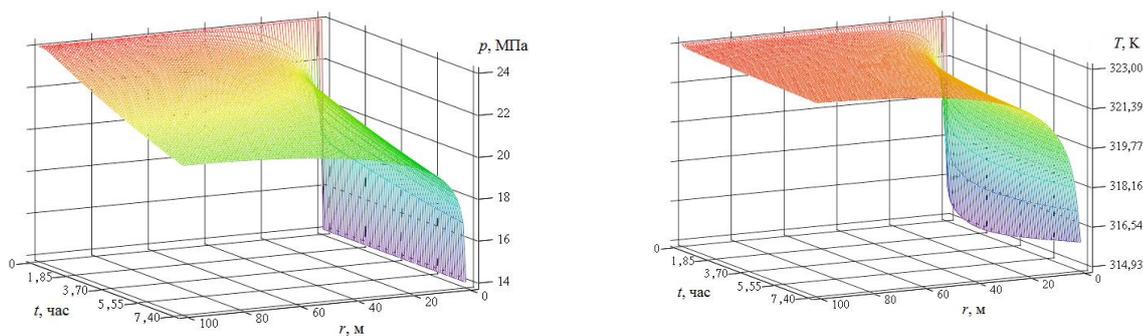


Рис. 2. Динамика распределения давления (слева) и температуры (справа) в пласте для Средне-Вилуйского месторождения

Эти данные были использованы для вычисления аналогичной зависимости влагосодержания газа по формуле

$$w(r,t) = \frac{W(p,T)}{\rho(p,T)}.$$

Результаты вычислений представлены на рис. 3. Видно, что весовая доля паров воды в газе очень невелика, а форма поверхности $w(r,t)$ практически идентична поверхности $T(r,t)$. Следовательно, в случае контакта газа с водой его влагосодержание, в основном определяется характером изменения температуры. Однако, не следует забывать, что эти изменения зависят от интенсивности отбора газа, т.е. от изменения давления, от которого в свою очередь зависят и интенсивность конвективного переноса тепла, и степень охлаждения газа за счет дросселирования.

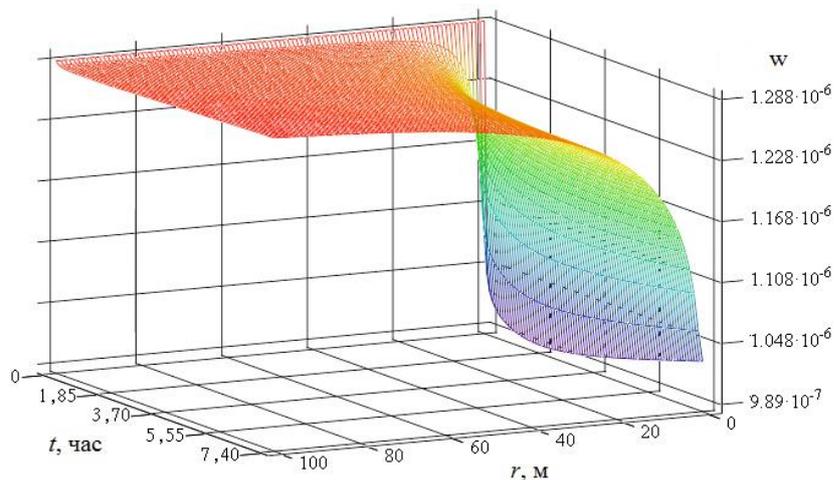


Рис. 3. Динамика распределения влагосодержания газа в пласте для Средне-Вилуйского месторождения

Соответствующий анализ для Отраднинского месторождения дал следующие результаты. Здесь начальная температура газа ниже равновесной температуры образования гидратов. Следовательно, в формуле (3) выражение для давления водяных паров над чистой водой сле-

дует заменить на формулу (4), определяющую давление паров воды над гидратом. В этом случае, несмотря на качественное сходство зависимостей давления и температуры от координаты и времени с предыдущим примером (рис. 4), форма поверхности $w(r,t)$ существенно иная, а весовая доля влаги в газе близка по величине к предыдущему результату только в непосредственной близости к забою скважины, а затем резко уменьшается почти до нуля (см. рис. 5).

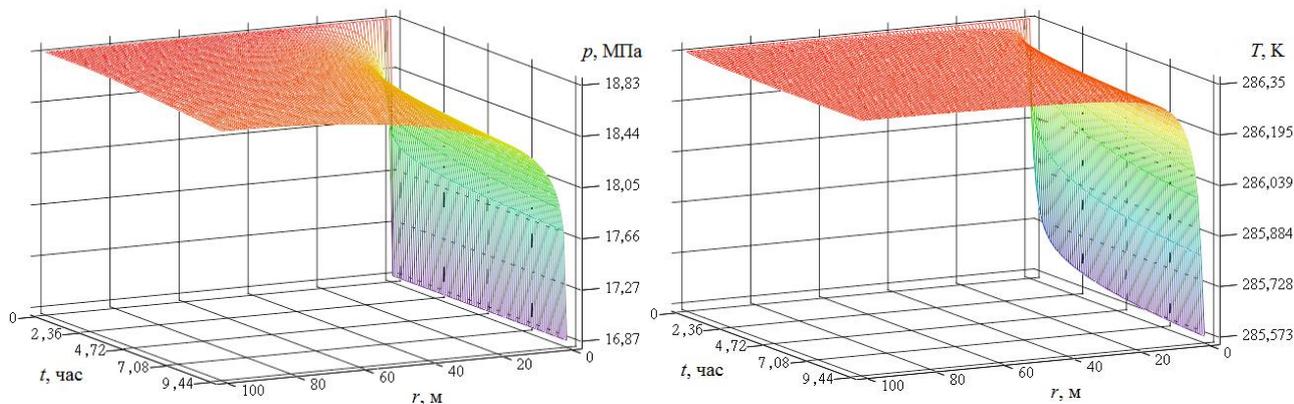


Рис. 4. Динамика распределения давления (слева) и температуры (справа) в пласте для Отраднинского месторождения

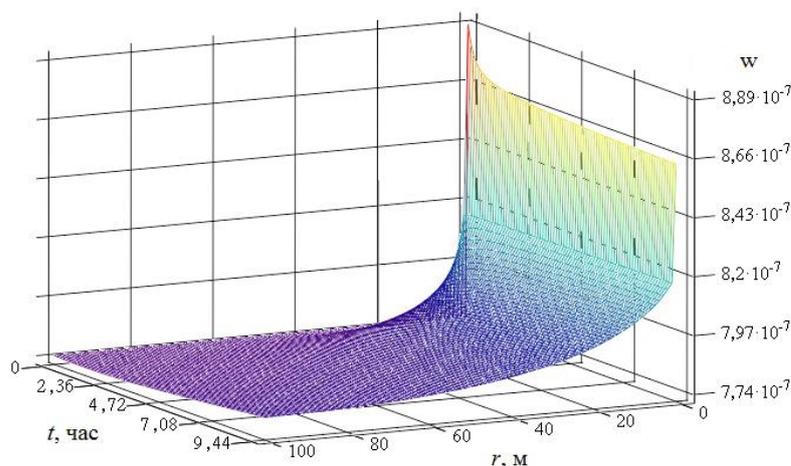


Рис. 5. Динамика распределения влагосодержания газа в пласте для Отраднинского месторождения

В вычислительном эксперименте показано, что если пластовая температура существенно превышает равновесную температуру гидратообразования, то распределение влагосодержания в призабойной зоне будет практически идентично распределению температуры. В противном случае газ будет содержать пары воды только вблизи забоя скважины, а далее влагосодержание будет практически равно нулю. Роль давления и в том и в другом случае проявляется через интенсивность отбора газа, от которого в свою очередь зависят и интенсивность конвективного переноса тепла, и степень охлаждения газа за счет дросселирования.

Работа выполнена в рамках госзаказа Министерства науки и высшего образования РФ №0377-2018-0002 (проект № IX.131.4.5).

Список литературы

1. Бондарев Э.А., Рожин И.И., Аргунова К.К. Особенности математического моделирования систем добычи и транспорта природного газа в арктической зоне России // Записки Горного института. – 2017. – Т. 228. – С. 705-716. – DOI: 10.25515/PMI.2017.6.705.
2. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
3. Гухман Л.М. Подготовка газа северных газовых месторождений к дальнему транспорту. – Л.: Недра, 1980. – 161 с.
4. Дегтярев Б.В., Бухгалтер Э.Б. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в северных районах. – М.: Недра, 1976. – 197 с.
5. Коротаев Ю.П., Кулиев А.М., Мусаев Р.М. Борьба с гидратами при транспорте природных газов. – М.: Недра, 1973. – 136 с.
6. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде: Справочное пособие. – М.: Недра, 1991. – 167 с.
7. Bukacek R.F. Equilibrium moisture content of natural gases // Research Bulletin. Institute of Gas Technology, Chicago, USA. – 1955. – Vol. 8, N 11. – P. 20.
8. Бондарев Э.А., Аргунова К.К., Рожин И.И. Плоскопараллельная неизотермическая фильтрация газа: роль теплопереноса // Инженерно-физический журнал, 2009. – Т. 82. № 6. – С. 1059-1065.
9. Бондарев Э.А., Васильев В.И., Воеводин А.Ф., Павлов Н.Н., Шадрин А.П. Термогидродинамика систем добычи и транспорта газа – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1988. – 272 с.
10. Bondarev E.A., Argunova K.K., Rozhin I.I. Plane-parallel nonisothermal gas filtration: the role of thermodynamics // Journal of Engineering Thermophysics, 2009. – Vol. 18, N2. – P. 168-176. – DOI: 10.1134/S1810232809020088.
11. Николаев В.Е. Численный анализ взаимодействия тепловых и гидродинамических процессов при фильтрации газа: Дис... канд. физ.-мат. наук / Якутский государственный университет им. М.К. Аммосова. Якутск, 2000. – 109 с.
12. Латонов В.В., Гуревич Г.Р. Расчет коэффициента сжимаемости природных газов. // Газовая промышленность, 1969. – №2. – С. 7-9.
13. Kay W.B. Density of hydrocarbon gases and vapors at high temperature and pressures // Industrial & Engineering Chemistry Research, 1936. – Vol. 28. – P. 1014-1019.
14. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. Boca Raton: Taylor & Francis Group/CRC Press, 2008. – 720 p.

УДК 553.981, 535.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНОЛА В РАСТВОРАХ ИНГИБИТОРА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

Калачева Л.П., Аргунова К.К., Соловьева С.А.

*Институт проблем нефти и газа СО РАН - обособленное подразделение
ФГБУН ФИЦ ЯНЦ СО РАН*

Введение. Месторождения Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции (ЛТ НГП) характеризуются низкими пластовыми температурами и давлениями, что обуславливает образование гидратов в пластах-коллекторах и колоннах скважин [1, 2]. На этих месторождениях для борьбы с гидратообразованием используют метод закачки метанола и его растворов в скважины [2, 3]. Метанол относится к традиционным термодинамическим ингибиторам, которые смещают трехфазное равновесие «газ – вода – гидрат» в сторону низких температур [4–6]. В связи с увеличением стоимости производства и транспортировки метанола на месторождениях Крайнего Севера существует практика многократного использования ингибитора путем его регенерации. Однако ингибитор до и после его очистки содержит соли пластовой воды, которые изменяют плотность раствора, поэтому использование ареометрического метода для определения содержания метанола в ВМР является недостаточно точным. В качестве более точного метода может быть использована спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Объекты и методы исследования. В работе использованы пробы возвратного водометанольного раствора (пробы № 13, 14 и 15), отобранные с геологического сепаратора при трех разных (допустимом, рабочем и оптимальном) режимах работы скважины № 314-3 Отраднинского ГКМ. Количественное определение содержания неорганических ионов в пробах проводили по стандартным методикам. Плотности проб ВМР были определены ареометрическим методом [7].

Регистрацию спектров проводили на КР-спектрометре SENTERRA Raman Microscope Spectrometer R 200-L (Bruker, Германия) с использованием программы OPUS. Возбуждение спектров КР света осуществлялось излучением аргонового лазера с длиной волны 532 нм. Спектры КР были сняты в диапазоне 400–4000 см⁻¹ со спектральным разрешением 4 см⁻¹, время накопления одного спектра 10 с. Количественная оценка содержания метанола в пробе проводилась с помощью программного алгоритма Quant 1. Для построения калибровочной кривой были приготовлены стандартные растворы с содержанием метанола 60–90 % масс. с шагом 5 %.

Результаты и их обсуждение. В пробах ВМР содержатся неорганические соли пластовой воды, выносимой со скважины. Водные фазы всех проб по классификации Сулина относятся к хлоридно-кальциевому генетическому типу с преобладающим содержанием ионов натрия и хлора (таблица 1).

Таблица 1. Плотность и содержание ионов в пробах ВМР

№ пробы	13	14	15
Плотность, г/мл	0.854	0.878	0.883
Содержание метанола, % масс.	77.67	67.54	65.29
Катионы			
Калий K^+	26.23	58.68	136.94
Натрий Na^+	1745.04	2276.50	5104.98
Литий Li^+	6.06	6.26	3.37
Магний Mg^{2+}	109.09	154.22	246.32
Стронций Sr^{2+}	2.56	0.00	7.15
Кальций Ca^{2+}	356.92	559.97	849.39
<i>Сумма катионов, мг/л</i>	<i>2245.91</i>	<i>3055.64</i>	<i>6348.15</i>
Анионы			
Хлориды Cl^-	3127.37	4074.02	9232.26
Нитриты NO_2^-	4.83	10.53	17.25
Сульфаты SO_4^{2-}	5.02	10.02	13.46
Нитраты NO_3^-	1.23	0.00	4.63
Фториды F^-	23.39	28.60	6.52
Фосфаты PO_4^{3-}	4.92	0.00	10.10
Гидрокарбонаты HCO_3^-	119.00	581.20	264.30
<i>Сумма анионов, мг/л</i>	<i>3285.77</i>	<i>4704.47</i>	<i>9548.54</i>
<i>Сумма ионов, мг/л</i>	<i>5531.67</i>	<i>7760.02</i>	<i>15896.54</i>
Генетический тип воды	Хлоридно-кальциевый, подгруппа натриевая		

С увеличением минерализации растворов повышаются плотности растворов ВМР, а содержание в них метанола уменьшается. Для выявления влияния неорганических солей на определение содержания метанола в пробах ВМР был использован метод КР-спектроскопии.

На рисунке 1 приведены КР-спектры проб ВМР №13(кривая 1), №14 (кривая 2) и №15 (кривая 3). В пробах ВМР содержатся сложные ионы (нитраты, сульфаты, фосфаты), которые имеют собственные колебательные линии в области $500-1700\text{ см}^{-1}$ [8–10]. Видно, что полосы валентных колебаний связи $C-O$ в области частот $1000-1100\text{ см}^{-1}$ перекрывают полосы сложных ионов, так как интенсивности их полос небольшие из-за низкой концентрации этих ионов (табл. 1). В спектрах проб ВМР наблюдается изменение формы и положения полосы валентных колебаний OH -групп в области $3100-3600\text{ см}^{-1}$. Такое изменение происходит из-за содержания в пробах ВМР простых ионов (Cl^- , F^- , B^- , Na^+ , K^+ и т. д.), не имеющих собственных колебательных линий [11, 12]. Поэтому, для количественного определения содержания ингибитора в пробах ВМР были выбраны полосы валентных колебаний CH -групп молекул метанола, интенсивность которых монотонно увеличивается с ростом концентрации спирта.

Для построения калибровочной кривой интенсивности полос валентных колебаний CN -групп в области частот $2750\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ были сопоставлены с реальными величинами концентраций приготовленных стандартных растворов. Полученная зависимость аппроксимируется линейной функцией (коэффициент корреляции 0.991), представленной на рис. 3, где x – реальное значение концентрации метанола, y – показание прибора. Затем по интенсивности полос валентных колебаний CN -групп в области частот $2750\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ были найдены концентрации метанола в пробах ВМР.

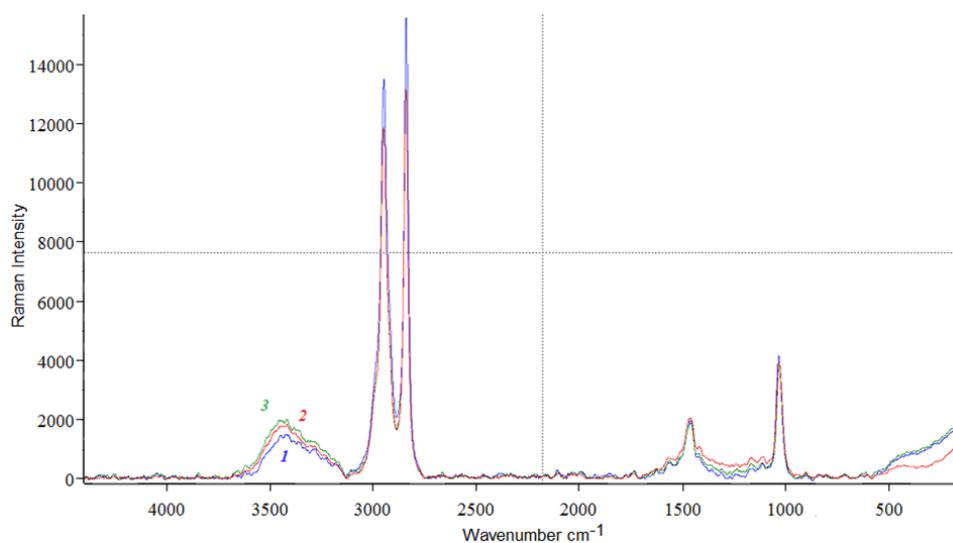


Рис. 1. КР-спектры проб ВМР №13 (кривая 1), №14 (кривая 2) и №15 (кривая 3)

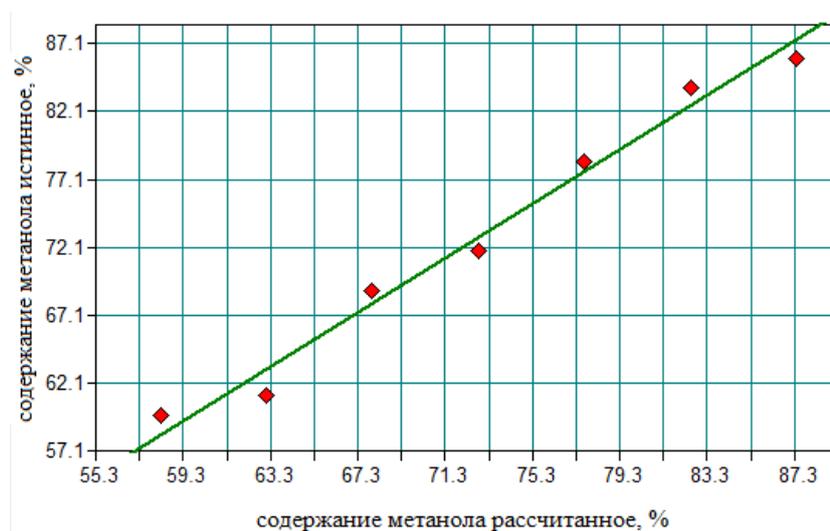


Рис. 2. Калибровочная кривая

В таблице 2 приведены результаты определения массовых концентраций метанола в пробах ВМР, полученные ареометрическим методом и на основании КР-спектров.

В пробах ВМР с увеличением минерализации повышаются плотности растворов и понижается содержание метанола (таблица 2). Концентрации метанола, найденные по КР-спектрам, выше, чем определенные ареометрическим методом. Видимо, наличие в пробах ВМР

растворенных солей приводит к завышению плотности и, следовательно, к занижению содержания метанола. Концентрации метанола, найденные по интенсивности полос валентных колебаний связи $C-O$ в области частот $1000-1100\text{ см}^{-1}$ выше таковых, определенных по интенсивности полос валентных колебаний CH -групп в области частот $2750-3100\text{ см}^{-1}$. Это, видимо, связано с увеличением интенсивности полосы связи $C-O$ за счет перекрывания (наложения) пиков сложных ионов с пиками метанола в этой области.

Таблица 2. Содержание метанола в пробах ВМР

№ пробы	13	14	15
Минерализация, мг/л	5531.67	7760.00	15896.54
Плотность ВМР, г/мл	0.854	0.878	0.883
Массовая доля метанола, % масс			
Определение ареометрическим методом	77.67	67.54	65.29
Определение по интенсивности полос валентных колебаний CH -групп в области частот $2750-3100\text{ см}^{-1}$	83.12	79.11	79.15
Определение по интенсивности полос валентных колебаний CO -групп в области частот $1000-1100\text{ см}^{-1}$	84.39	81.95	82.26

Выводы. Наличие растворенных солей в пробах возвратных ВМР приводит к занижению концентрации метанола при определении его содержания ареометрическим методом. Это влечет за собой перерасход ингибитора и повышение расходов газодобывающих компаний на закупку и транспортировку метанола. Поэтому, есть необходимость в использовании дополнительно других аналитических методов для более точного определения содержания метанола в пробах ВМР. Как показано в настоящей работе одним из таких методов может являться спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Литература

1. Сафронов А.Ф. Геолого-экономические аспекты развития нефтегазового комплекса Республики Саха (Якутия) [Текст] / А.Ф. Сафронов, Т.А. Сафронов. – Якутск: Изд-во ЯНЦ СО РАН, 2008. – 184 с.
2. Истомин В.А. Технологии предупреждения гидратообразования в промысловых системах: проблемы и перспективы [Текст] / В.А. Истомин, Р.М. Минигулов, Д.Н. Грицишин, В.Г. Квон // Газохимия, 2009, № 6, С. 32-40.
3. Ланчаков Г.А. Опыт применения технологий предупреждения гидратообразования на северных газовых и газоконденсатных месторождениях России [Текст] / Г.А. Ланчаков, В.А. Ставицкий, Н.А. Цветков, И.В. Колинченко, А.Р. Хафизов, Р.Р. Юнусов, В.А. Истомин, Д.Н. Грицишин // Проблемы освоения месторождений Уренгойского комплекса: Сборник научных трудов / ООО «Газпром добыча Уренгой». – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2008, С. 109-121.

4. Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа [Текст] / В.А.Истомин, В.Г. Квон – М.: ООО ИРЦ Газпром, 2004, 509 с.
5. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases [Текст] / E.D. Sloan, C.A. Koh. – Boca Raton: Taylor&Francis Group/CRC Press, 2008, 720 p.
6. Кэрролл Дж. Гидраты природного газа [Текст]. – М.: ЗАО Премиум Инжиниринг, 2007, 316 с.
7. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности [Текст]. – М.: Стандартиформ, 2006, 36 с.
8. Kauffmann T.H. Inorganic salts diluted in water probed by Raman spectrometry: Data processing and performance evaluation [Текст] / T.H. Kauffmann, M.D. Fontana // Sensors and Actuators B, 2015, vol. 209. pp. 154–161.
9. Rudolph W.W. Raman and Infrared Spectroscopic Investigation on Aqueous Alkali Metal Phosphate Solutions and Density Functional Theory Calculations of Phosphate-Water Clusters [Текст] / W.W. Rudolph, G. Irmer // Appl. Spectroscopy, 2007, vol. 61, No 12, pp. 274A–292A.
10. Ben Mabrouk K. Raman study of cation effect on sulfate vibration modes in solid state and in aqueous solutions [Текст] / K. Ben Mabrouk, T.H. Kauffmann, H. Aroui, M.D. Fontana // Journal of Raman Spectroscopy, Wiley, 2013, vol. 11, No 44, pp. 1603-1608.
11. Dolenko T. A. Valence band of liquid water Raman scattering: some peculiarities and applications in the diagnostics of water media [Текст] / T. A. Dolenko, I.V. Churina, V.V. Fadeev, S.M. Glushkov// J. Raman Spectroscopy, 2000, vol. 31, pp. 863-870.
12. Rull F., De Saja J. A. Effect of electrolyte concentration on the Raman spectra of water in aqueous solutions [Текст] / F. Rull, J.A. De Saja // J. Raman Spectroscopy, 1986, vol. 17, No 2, pp. 167-172.

СЕКЦИЯ II. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

УДК 504.5:665.6(571.5)

ПРИМЕНЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

Попова Н.И.¹, Глянцева Ю.С.¹, Ерофеевская Л.А.¹, Легантьева В.А.²

¹Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

²Северо-Восточный федеральный университет, г. Якутск

В настоящее время при ликвидации нефтяного загрязнения почв в практике очистных работ широко используются биотехнологии с применением биопрепаратов (БП), основу которых оставляют микроорганизмы-нефтедеструкторы [1–6].

В данной работе представлены результаты проведения биологической очистки мерзлотных почв, загрязненных сырой нефтью, с применением БП на основе углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ). Экспериментальные работы проводились на территории одной из нефтебаз, расположенной на юге-востоке Центральной Якутии. Загрязнение территории нефтебазы произошло в результате аварийного разлива сырой нефти в 2007 г. Материалами для исследований послужили пробы почв, отобранные с экспериментальных участков в летний сезон (июль–август, 2018 г.) до проведения биологической очистки (июль) и после (август). В качестве УОМ был использован штамм микроскопического почвенного гриба *Penicillium*, выделенный из проб почв с арктической территории (о. Самойловский, дельта реки Лена, 72.37704°N; 126.48022°E). В качестве контроля исследованы фоновые пробы почв, отобранные на значительном расстоянии от нефтебазы. Схема постановки эксперимента приведена в таблице 1.

Содержание остаточной нефти в почвах определяли методом холодной экстракции хлороформом по выходу хлороформенного экстракта (ХЭ). Процессы трансформации нефтезагрязнения изучались с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии. Проведены микробиологические исследования.

Содержание углеводородсодержащих соединений в фоновой пробе почвы составило 232 мг/кг (табл. 1). Исходное содержание нефти на опытных участках 1 и 2 до проведения биологической очистки в пробах составило 44705 мг/кг и 1051 мг/кг соответственно. Различие в значениях исходного содержания нефти в почве обусловлено неравномерностью распределения загрязнения и сроком давности загрязнения. Согласно классификации В.М. Гольдберга [7], уровень загрязнения проб характеризуется, как высокий и умеренный. Через месяц после

внесения БП остаточное содержание нефти во всех пробах уменьшилось. Степень деструкции на участке 1 составила 59.89 %, а на 2 – 13.22 %.

Таблица 1. Динамика изменения остаточного содержания нефти в почвах

№ экспериментального участка	Схема эксперимента	Выход экстракта, (мг/кг)		Степень деструкции, %	$D'_v = \frac{D_v}{D_{1460}}$			
		до внес. БП (июль)	после внес. БП (август)		D'_{1170}		D'_{1700}	
					до внес. БП	после внес. БП	до внес. БП	после внес. БП
1	Суспензия грибов, иммобилизованная на органические гранулы	44705	17927	59.89	0.0978	0.1488	0.0994	0.1961
2	Суспензия грибов на водной основе	1051	912	13.22	0.1497	0.2042	0.2060	0.4261
Фон	Фоновая чистая почва	232	–	–	–	–	–	–

Оценка загрязнения почв нефтью проводилась путем сравнения с природным фоном. Снижение концентрации нефти также сопровождалось изменением структурно-группового состава почвенных экстрактов. На рис. 1 представлены ИК-спектры ХЭ проб почв до внесения БП и спектр экстракта фоновой пробы.

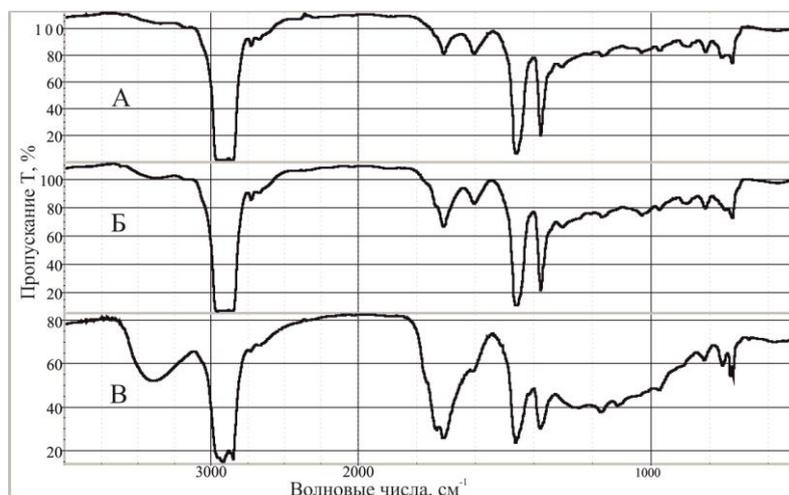


Рис. 1. ИК-спектры ХЭ исходных проб почв с экспериментальных участков 1 (А) и 2 (Б) и ХЭ фоновой пробы (В)

По данным ИК-Фурье спектроскопии в химической структуре экстракта фоновой пробы преобладают полосы поглощения (п.п), указывающие на высокое количество кислородсодержащих групп и связей (1700–1740, 1170 и 3300 см^{-1}). Характер ИК-спектров исходных загрязненных проб однотипен. В спектрах наблюдается доминирование п.п. углеводородных структур (1460 и 1600 см^{-1}).

Протекание процессов окисления на экспериментальных участках после очистки можно оценить по изменению относительных коэффициентов поглощения кислородсодержащих групп по отношению к углеводородным. Увеличение относительных коэффициентов поглощения карбонильных групп (D_{1700}^I) и эфирных связей (D_{1170}^I) в ИК-спектрах почвенных экстрактов после внесения БП подтверждает протекание процессов биологического окисления (табл. 1).

Из таблицы 2 видно, что процесс накопления гетеротрофов проходил активнее в почве участка с более высокой концентрацией нефтезагрязнения. Вероятно, причиной интенсификации развития микроорганизмов здесь послужило внесение в участок органического сорбента-носителя, на который были иммобилизованы УОМ. Внесение в почву органического сорбента-носителя привело также к активированию азотфиксации и накоплению УОМ в опытном участке (табл. 2).

Обработка почв БП на основе органических гранул позволила снизить фитотоксичность почвы на опытном участке, в сравнении с опытом, где применяли жидкую форму БП. В качестве тест-растения использовали семена овса обыкновенного (лат. *Avéna satíva*) и редьки масличной (лат. *Raphanus oleifera*). В биотестировании редька масличная проявила большую чувствительность к нефтезагрязнению (табл. 3).

Таблица 2. Результаты микробиологических исследований

Показатель	№ экспериментального участка					
	1		2		Фон	
Время отбора проб	июль	август	июль	август	июль	август
Численность гетеротрофных микроорганизмов в почвах						
Общее количество гетеротрофов:						
- бактерии	$5.3 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^{10}$	$9.5 \cdot 10^8$	$1.6 \cdot 10^9$	$1.8 \cdot 10^9$	$7.0 \cdot 10^9$
- грибы	$3.5 \cdot 10^3$	$4.1 \cdot 10^8$	$2.2 \cdot 10^3$	$6.2 \cdot 10^6$	$2.5 \cdot 10^3$	$6.6 \cdot 10^4$
(клеток/г сухой почвы)						
Активность азотфиксации и накопления УОМ в почвах						
Активность <i>Azotobacter</i> , (%)	4.0	25.0	8.0	8.0	25.0	40.0
Общее количество УОМ, (клеток/г сухой почвы)	$2.1 \cdot 10^3$	$2.1 \cdot 10^7$	$0.4 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^5$	$0.2 \cdot 10^3$	$0.4 \cdot 10^3$
Характеристика почвенной среды						
рН актуальная	8.81	8.93	9.15	9.12	8.97	8.93
Влажность абсолютная, (%)	22.40	5.50	14.50	11.90	16.20	18.80

Таблица 3. Результаты биотестирования почв

Показатель	№ экспериментального участка						Контроль всхожести семян
	1		2		Фон		
	июль	август	июль	август	июль	август	
Всхожесть <i>Avéna satíva</i> , (%)	16.0	48.0	24.0	32.0	88.0	92.0	96.0
Всхожесть <i>Raphanus oleifera</i> , (%)	12.0	40.0	16.0	24.0	92.0	92.0	96.0

Причиной недостаточной активности жидкой формы БП явилась сильнощелочная реакция почвенной среды и недостаточная влажность почвы. Известно, что грибные формы микроорганизмов предпочитают влажные (не менее 60 %) и подкисленные (рН 5.0–5.5) субстраты (табл. 2).

Таким образом, результаты эксперимента по очистке нефтезагрязненных почв нефтебазы показали возможность применения биологического способа очистки. Максимальная степень деструкции нефтезагрязнения установлена на участке 1, почвы которого обрабатывались БП на основе мицелиального штамма УОМ из рода *Penicillium*, иммобилизованных на органические гранулы. О протекании процессов окислительной деструкции свидетельствуют результаты структурно-группового состава ХЭ проб почв, в химической структуре которых установлено преобладание кислородсодержащих групп и связей над углеводородными структурами.

Внесение БП в нефтезагрязненную почву позволило усилить фиксацию азота почвенными бактериями, повысить микробиологическую активность нарушенных земель, существенно снизить фитотоксичность и концентрацию нефтепродуктов до 60 % за 1 месяц в засушливых условиях и сильнощелочной почвенной среде.

Список литературы

1. Taskaev A.I., Makarova M.Yu., Zaikin I.A. **Ecology and Industry of Russia, 2004**, vol. 1, pp. 19-23.
2. Рогозина Е.А., Калимуллина Г.М. Динамика утилизации нефтяного загрязнения почвы биопрепаратами серии «Нафтокс» // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2008. - №1. – С. 1-12.
3. Рогозина Е.А. Результаты лабораторного моделирования процессов микробиологического преобразования органического вещества современных пресноводных осадков // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. - №3. – С. 1-11.
4. Das N., Chandran P. Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview, *Biotechnology research international*, 2011, vol. 2011, pp. 1-13.
5. Van Hamme J.D., Singh A., Ward O.P. Recent advances in petroleum microbiology, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 2003, vol. 67, pp. 503-549.
6. April T.M., Foght J.M., Currah R.S. Hydrocarbon-degrading filamentous fungi isolated from flare pit soils in northern and western Canada, *Canadian Journal of Microbiology*, 2000, vol. 46, pp. 38-49.
7. Гольдберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И., Казеннов С.М., Ковалевский Ю.В., Путилина В.С. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. – Москва: Наука, 2001. – 94 с

**СЕКЦИЯ III. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НАДЕЖНОСТИ И РЕСУРСА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
ОБОРУДОВАНИЯ ДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ КРАЙНЕГО СЕВЕРА**

УДК 678.742:534.2.

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

Исакова Т.А., Петрова П.Н.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Известно, что совершенствование технологии получения полимерного композиционного материала (ПКМ) в направлении повышения уровня внешнего энергетического воздействия и активации компонентов позволяет достичь значительного повышения механических и трибо-технических свойств ПКМ. В данной работе приведены результаты по разработке технологий на основе высокоэнергетических воздействий на стадии совмещения компонентов композита, основанные на использовании методов механохимической активации компонентов и ультразвукового воздействия, приводящие к улучшению деформационно-прочностных и трибологических свойств композитов на основе политетрафторэтилена.

Объектами исследования являются политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт-4, марка ПН) и композиты на его основе. Наполнителем выбраны природные цеолиты Кемпендяйского месторождения Республики Саха (Якутия): алюмосиликатные минералы, обладающие высокой адсорбционной активностью и молекулярно-ситовыми свойствами. Полимерными модификаторами наполнителей послужили ультрадисперсный политетрафторэтилен УПТФЭ [1] (ТУ 2229-004-02698192-2002) и фторопласт марки Ф-4 НТД-2 (ТУ 2213-015-13693708-2004). Фторопласт марки Ф-4 НТД-2 является низкомолекулярным тонкодисперсным фторопластом-4 с размером частиц 5-30 мкм, представляющий собой продукт полимеризации тетрафторэтилена.

С целью закрепления частиц УПТФЭ на поверхности цеолитов и для повышения их совместимости с гидрофобным ПТФЭ разработана технология совместной механоактивации цеолитов с УПТФЭ в планетарной мельнице «Pulverizette 5» фирмы FRITCH. Далее таким образом полученные механопремиксы использовали в качестве комплексного наполнителя ПТФЭ. Совместной механообработке подвергали порошковые композиции с массовым соотношением цеолит:УПТФЭ 1:1 и 2:1, их концентрация в ПКМ соответствовала 1-5 мас.%. Для получения гомогенной структуры ПКМ и устранения процессов агломерации компонентов перед процессом прессования подвергали порошковую композицию к электрофизическому воздействию в ультразвуковой ванне с частотой 35 кГц [2]. Технологии механохимической активации и ультразвуковой обработки являются перспективными методами изменения структурно-

чувствительных свойств наполнителей. При использовании этих методов получают частицы с различной степенью дефективностью структуры и энергетическими уровнями поверхности, что в свою очередь способствует повышению структурной активности наполнителей по отношению к полимерной матрице [3]. Деформационно-прочностные и триботехнические свойства ПКМ на основе ПТФЭ и модифицированного УПТФЭ цеолита приведены в таблице 1.

Таблица 1. Деформационно-прочностные и триботехнические свойства ПКМ на основе ПТФЭ и модифицированного УПТФЭ цеолита

№	Состав композита	Масс. соотношение цеолит:УПТФЭ	УЗ, мин	σ , МПа	ε , %	E , МПа	I , мг/час
1	ПТФЭ	-	-	19	310	469	92,7
2	ПТФЭ+1мас.% (цеолит-УПТФЭ)	1:1	-	19	247	494	10,0
3		2:1	-	20	280	498	4,4
4	ПТФЭ +2мас.% (цеолит-УПТФЭ)	1:1	-	22	311	503	5,2
5		2:1	-	23	374	546	0,6
6		1:2	-	19	281	503	8,8
7	ПТФЭ+2 мас.% цеолита	-	-	22	350	-	2,2
8	ПТФЭ +5мас.% (цеолит-УПТФЭ)	1:1	-	19	245	578	0,9
9		2:1	-	20	251	617	0,1
10	ПТФЭ+5 мас.% цеолита	-	-	20	330	-	0,6
11	ПТФЭ+5 мас.% (цеолит:УПТФЭ)	1:1	20	24	358	565	0,4
12		2:1	20	22	378	625	0,1

По критерию повышения деформационно-прочностных и триботехнических характеристик ПКМ выявлена оптимальная концентрация механокомпозитов на основе цеолита и УПТФЭ, соответствующая 2-5 мас.%. При этом показано, что оптимальными свойствами обладают ПКМ с содержанием комбинированного наполнителя, полученного совместной активацией компонентов при массовом соотношении цеолит : УПТФЭ = 2:1. Технология получения механокомпозитов на основе минерального и полимерного наполнителей с последующим введением такого комбинированного модификатора в полимерную матрицу позволяет снизить скорость массового изнашивания в 900 раз при улучшении деформационно-прочностных характеристик ПКМ на 10-20%. При дополнительном воздействии ультразвука на композит с содержанием комплексного наполнителя наблюдается повышение деформационно-прочностных характеристик на 20-50% и износостойкости в 2-3 раза по сравнению с композитами, полученные без воздействия УЗ. Показано, что воздействие ультразвука на композиты приводит к повышению степени кристалличности и снижению размеров кристаллитов ПКМ. Это связано тем, что ультразвуковое воздействие является своеобразным катализатором изменения

структуры аморфно-кристаллического полимера в результате повышения подвижности структуры и связанные с этими процессами увеличение степени кристалличности, залечивание дефектных областей полимера, что положительно отражается на деформационно-прочностные и триботехнические характеристики ПКМ.

Для модифицирования поверхности и стабилизации частиц активированных цеолитов, частицы наполнителя подвергали к УЗ-воздействию в растворе ПАВ. В качестве ПАВ использовали стеарат натрия. Известно [4] диспергирование твердых веществ под воздействием ультразвуковых волн применяют для получения высокодисперсных и однородных суспензий в дисперсионной среде. Для диспергирования наиболее эффективно может быть применено измельчение порошков с жидкостями или поверхностно-активными веществами (ПАВ). Присутствие ПАВ оказывает двойное действие. С одной стороны, оно выполняет функцию стабилизатора и модификатора поверхности получаемых частиц, а с другой – изменяет акустические параметры дисперсионной среды, тем самым влияя на условия возникновения кавитации. Время воздействия кавитационных ударов в среде ПАВ на наполнитель составляла 20 мин.

В дальнейших исследованиях, модифицированные таким образом цеолиты использовали в качестве наполнителя ПКМ на основе ПТФЭ и Ф-4НТД-2, обработанных УЗ в течение 20 мин. Результаты деформационно-прочностных и триботехнических характеристик ПКМ приведены на табл. 2.

Таблица 2. Зависимость свойств ПКМ от способа активации полимерной смеси и наполнителя

Композиция	Воздействие УЗ на полимерную смесь, мин	Воздействие УЗ в среде ПАВ на цеолит, мин	σ_p , МПа	ε_p , %	I, мг/ч
ПТФЭ	-	-	19	310	92,7
ПТФЭ + 2 мас. % Ф-4 НТД-2 + 1 мас. % цеолита	20	-	20	380	2,7
ПТФЭ + 2 мас. % Ф-4 НТД-2 + 2 мас. % цеолита	20	-	17	470	1,7
ПТФЭ + 2 мас. % Ф-4 НТД-2 + 1 мас. % цеолита	20	20	19	430	4,92
ПТФЭ + 2 мас. % Ф-4 НТД-2 + 2 мас. % цеолита	20	20	15	530	1,88

Установлено, что УЗ-воздействие наполнителя и полимерной смеси приводит, прежде всего, к повышению эластичности многокомпонентного материала на 70 % по сравнению с исходным полимером и на 40% по сравнению с композитом, изготовленного по стандартной технологии. Необычным фактом, является то, что при повышении концентрации активирован-

ного цеолита наблюдается повышение пластичности композита. Известно [5], что при введении наполнителей в полимеры деформационные свойства композитов ухудшаются. При использовании в качестве матрицы термопластичных полимеров исследователи зачастую сталкиваются с проблемой охрупчивания дисперсно-наполненных композитов – резкого снижения деформации при разрыве, утрате пластичных свойств. В связи с этим, определение основных факторов, способствующих или препятствующих проявлению этого негативного эффекта, является актуальной задачей материаловедения.

Из литературных источников [5, 6] и ранее проведенных исследований влияния концентрации наполнителя на свойства ПТФЭ известно, что деформационно-прочностные показатели, особенно значение относительного удлинения при разрыве, снижаются с повышением концентрации наполнителя в полимерной матрице. Введение в полимерную смесь цеолитов, подвергнутых кавитационно-гидродинамическому эффекту в среде стеарата натрия, приводит к еще большему повышению значений относительного удлинения при разрыве при некотором снижении прочности и износостойкости композита. Относительное удлинение повышается до 70 %, как у и обработанных ультразвуковому воздействию композитов на основе фторполимерной смеси. При этом наблюдается снижение скорости массового изнашивания по сравнению с этими композитами до 50 раз, что дает предпосылки использования состава разработанных композитов для изготовления деталей уплотнительного назначения.

Таким образом, показано, что дополнительное воздействие ультразвуком на порошковую композицию позволяет реализовать синергетический эффект повышения показателей служебных характеристик ПКМ (прочности, эластичности и износостойкости). Установлено, что ультразвуковое воздействие на композит приводит к проявлению у них способности к вынужденной эластичности и большим удлинениям при разрыве, что свидетельствует о повышении ударной прочности разработанных ПКМ.

Список литературы

1. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др. Металлополимерные нанокompозиты (получение, свойства, применение).- Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 260 с.
2. Кикучи Е. «Ультразвуковые преобразователи», - М.: «МИР», 1972. – 424 с.
3. Негров Д.А., Путинцев В.Ю., Хусаенова Э.И., Закирова Д.Д., Жижин Ф.С. Влияние ультразвуковых колебаний на изменение свойств модифицированного политетрафторэтилена // Сборник материалов VII Международной научно-технической конференции Техника и технологии машиностроения, 2018, с.130-134.
4. Голямина И.П. «Ультразвук. Маленькая энциклопедия», – М.: «Советская энциклопедия», 1979. – 400 с.

5. Липатов Ю.С. и др. «Физико-химические свойства и структура полимеров». – Киев: «Наука Думка», 1977. – 148 с.

6. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. – Т.1. Киев: Академперіодика, 2001.- 588 с.

УДК 678.742

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДНОГО ШУНГИТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ ПРОПИЛЕНОКСИДНОГО КАУЧУКА И УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Портнягина В.В., Петрова Н.Н.

ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»

Крайний Север является регионом, для которого характерны экстремально низкие температуры (до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) в зимнее время и температурные перепады с большой амплитудой (до $30\text{ }^{\circ}\text{C}$) в осенне-весенний период. Эти факторы весьма неблагоприятно воздействуют на технику Севера, в частности, на эластомерные уплотнительные детали, что значительно снижает срок их службы [1]. Поэтому эластомерные материалы, используемые в технике, эксплуатируемой в северных регионах, должны иметь высокую морозостойкость, высокий уровень прочностных свойств; повышенные релаксационные свойства, стойкость в агрессивных средах; высокие триботехнические характеристики. Достичь в одном материале такого сочетания свойств невозможно, т.к. они являются взаимозависимыми. При решении баланса между этими свойствами важную роль играет правильный выбор эластомерной матрицы и модифицирующих наполнителей резиновых смесей.

Пропиленоксидный каучук (СКПО) является перспективным уплотнительным материалом для арктического применения. Его отличительные свойства – уникальная морозостойкость, озоно- и термостойкость [2,3]. Для удовлетворения требований, предъявляемых к уплотнительным резинам техники Севера, необходимо повысить способность к эластическому восстановлению после снятия нагрузки (ОДС), износо- и маслостойкость. Для этого резины на основе СКПО совмещали с ультрадисперсным политетрафторэтиленом (УПТФЭ). УПТФЭ имеет низкий коэффициент трения, стойкость к агрессивным средам и высоким температурам. Особое внутреннее строение УПТФЭ обосновывает его повышенную адгезию, а также частичную растворимость в спирте и ацетоне, именно эти свойства дают возможность компонентам смесей полимеров лучше взаимодействовать друг с другом на границе раздела фаз [4]. Также представляет интерес опробование для улучшения свойств и фазовой морфо-

логии композитов, снижению их стоимости за счет замены дорогостоящего технического углерода на природное сырье, а также экологичности производства, в качестве активного наполнителя резин ввести в систему природный шунгит Карельского месторождения.

Уникальные свойства шунгита объясняются его необычной внутренней структурой. Углерод, содержащийся в шунгите, образует матрицу, где равномерно располагаются дис-персные силикаты, средний размер которых составляет 1 мкм. Минеральная и углеродная части шунгита химически не связаны друг с другом, обладают способностью вводиться практически во все полярные и неполярные полимеры, что обусловлено присутствием в со-ставе шунгита компонентов с гидрофильными и гидрофобными свойствами и метастабильностью структуры шунгитового углерода [5,6].

УПТФЭ в резины на основе СКПО вводили от 0,5 до 10 мас.ч. Технические характеристики определяли согласно стандартным методикам (ГОСТ 270-84, ГОСТ 9.029-74, ГОСТ 408-78, ГОСТ 9.030-74). Шунгит Карельского месторождения вводили в количестве 60 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука вместо технического углерода (ТУ).

В результате введения добавок в резиновую смесь были получены следующие значения физико-механических показателей (табл.1):

Таблица 1

Наименование	Условная прочность (f_p), МПа		Относительное удлинение (ϵ_p), %		Модуль при 100% удлинении (f_{100}), МПа	
	ТУ	шунгит	ТУ	шунгит	ТУ	шунгит
СКПО исх.	8,7	8,5	343,6	775	4,5	3,9
СКПО+0,5УПТФЭ	14,7	9,2	569,1	786	4,1	4,1
СКПО+1УПТФЭ	14,6	10,7	553,6	918	4,1	3,9
СКПО+3УПТФЭ	14,8	9,4	527,5	853	4,5	3,9
СКПО+5УПТФЭ	14,9	8,8	573,1	979	4,2	3,2
СКПО+10УПТФЭ	14,0	7,9	514,5	761	4,4	4,0

Анализ полученных физико-механических свойств резин показал, что введение порошка УПТФЭ во всем рассмотренном диапазоне концентраций в смесь на основе СКПО приводит к значительному увеличению значений. В случае композиции, содержащей 5 мас.ч. УПТФЭ, увеличилась на 30 %, на 33%. Видно, что введение порошка УПТФЭ способствует развитию высокоэластической деформации, жесткость системы снижается при добавлении фторполимерной добавки. Для определения работоспособности резин в период длительной эксплуатации были исследованы физико-механические характеристики данных резин после воздействия термического старения (в течение 3 суток при температуре 125 °С). Показано, что резиновых смесей после термического старения снижается на 40 %, но данные значения удовлетворяют требованиям, предъявляемым к резинам уплотнительного назначения.

Исследования физико-механических свойств резин, содержащих УПТФЭ, наполнителем которых является шунгит, свидетельствуют о снижении на 27% по сравнению с резинами, содержащими в качестве наполнителя ТУ (табл.1). В то время как использование шунгита в малых дозировках улучшает резины до 27 %, относительное удлинение – до 18% (табл.2). Наилучшие показатели условной прочности показали образцы резин, содержащие от 0,5-1 мас. ч. УПТФЭ.

Введение УПТФЭ в резиновую смесь (наполнитель ТУ) не приводит к значительным изменениям остаточной деформации сжатия ОДС (рис.1,а). Увеличение значений ОДС до термостарения составляет лишь 3%, после термостарения – 7%. Результаты ОДС резин на основе СКПО и УПТФЭ, наполненных природным шунгитом приведены на рис. 1,б. Введение ультрадисперсного фторполимера приводит к снижению способности к эластическому восстановлению резин до 18%. Смеси, содержащие малые дозировки от 0,5 до 1 мас.ч. УПТФЭ, наполненные шунгитом, имеют наилучшие показатели ОДС.

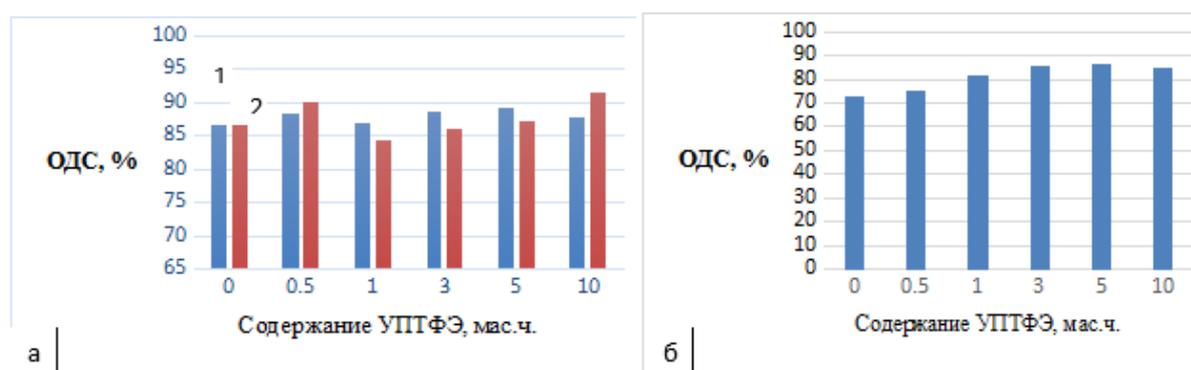


Рис.1. Диаграмма остаточной деформации сжатия смеси СКПО с различным содержанием УПТФЭ а) наполнитель ТУ (1 -до и 2 - после термостарения), б) наполнитель шунгит

Введение УПТФЭ в композиты приводит к снижению объемного износа до 10 % как в композициях с ТУ, так и с шунгитом. Наименьшими показателями объемного износа обладают образцы с содержанием УПТФЭ 3 и 10 м.ч. в обоих случаях. Также отмечено, что износостойкость резин с наполнителем ТУ ниже на 14%, чем износостойкость резин с наполнителем шунгит (на 14%).

Значение твердости резиновой смеси с ТУ увеличивается после термостарения, и, чем больше концентрация УПТФЭ, тем этот показатель выше. Наибольший показатель твердости показал образец с содержанием 10 м.ч. УПТФЭ.

Исследования степени набухания резин проводили в различных средах – нефти Талаканского и Иреляхского месторождений, а также в авиационных маслах марок МС-8П, СМ-4,5 и МС-20. На диаграмме (рис. 3а) видно, что все композиции имеют удовлетворительные значения маслостойкости для уплотнительных резин за исключением набухания в среде нефти (значения Q превышают 20%). Наименьшей степенью набухания обладают композиции, содержащие 10 мас.ч. полимерной добавки в среде масла МС-8П.

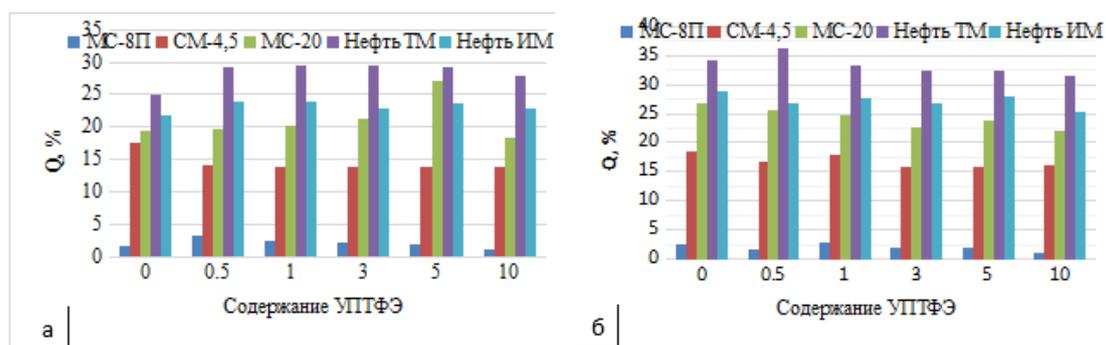
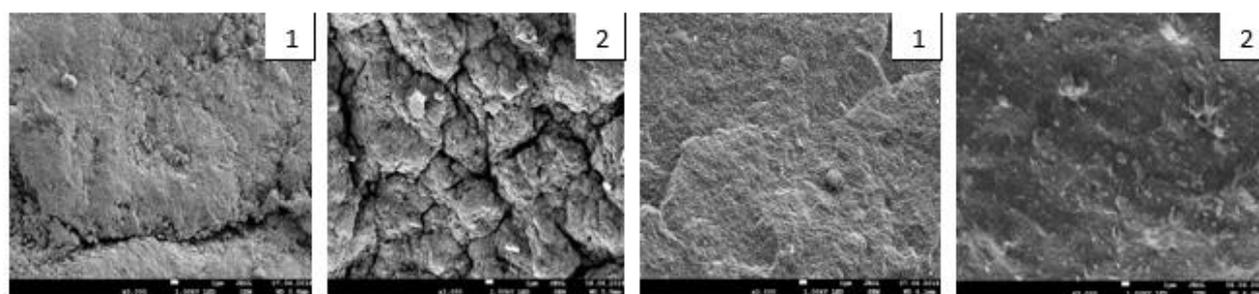


Рис.3. Диаграмма степени набухания смеси СКПО с различным содержанием УПТФЭ в среде масел MS-8П, SM-4,5, MS-20 и нефти ТМ – Талаканского месторождения и ИМ – Иреляхского месторождения: 1) до термостарения, 2) после термостарения

Аналогичный характер изменения показателя степени набухания наблюдается после воздействия агрессивной среды на образцы резин после термического старения. При этом степень набухания немного превышает значения Q , чем до термостарения (рис. 3б).

Исследование значений коэффициента морозостойкости резин при -20°C и -50°C показали, что введение фторполимера снижает показатель сохранения эластических свойств при более низкой температуре. Среднее значение K_m при -20°C составляет 0,7, а K_m при -50°C – 0,3. В целом, значения K_m во всем рассматриваемом диапазоне концентраций не опускаются ниже предела допустимых значений (0,2).

Исследование поверхности образцов показало, что резины, наполнителем которых является ТУ, имеют более сглаженную структуру, чем резины, наполнителем которых является природный шунгит (рис. 4). В композициях с природным шунгитом наблюдаются более рыхлые мелкие структурные элементы. При увеличении содержания УПТФЭ от 1 до 5 мас.ч. значительных изменений не наблюдается, однако, также заметно некоторое увеличение структурных элементов.



Поверхность резин

Объем резин

Рис. 4. Электронные микрофотографии поверхностной структуры и объема образцов при увеличении $\times 3000$ резин на основе СКПО с содержанием 1 м.ч. УПТФЭ: 1) наполнитель – ТУ, 2) наполнитель – шунгит

При сравнении электронных микрофотографий объема композиций СКПО и УПТФЭ, содержащих в качестве наполнителя ТУ и шунгит, видно, что на сколах присутствуют включения частиц как УПТФЭ, так и шунгита размером до 10 мкм, которые распределены доста-

точно равномерно в эластомерной матрице. При увеличении содержания наполнителей количество частиц увеличивается. Внутренняя структура резин, наполнителем которых является шунгит, имеет более выраженную структуру за счет присутствия, по-видимому, силикатов и оксидов металлов, что связано с многокомпонентным составом природного шунгита. Размер этих частиц достигает 10 мкм.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что при введении малых доз шунгита (0,5-1 мас.ч) происходит улучшение свойств, что связано с важной структурной особенностью шунгита, а именно, наличием развитой внутренней поверхности (наличие как внутренних, так и межглобулярных пор), хорошим диспергированием в смеси и преобразованием структуры эластомерного материала в присутствии ультрадисперсных частиц минерала. Комплексное улучшение свойств композиций при введении шунгита связано с протеканием адсорбционных процессов между матрицей и поверхностью наполнителя, его биполярностью.

Оптимальными составами резин для применения в качестве уплотнительных деталей техники Севера (шланги, амортизаторы, прокладки) следует признать композиции на основе пропиленоксидного каучука, содержащего 0,5 – 1 мас. ч. ультрадисперсного политетрафторэтилена. При этом в качестве активного наполнителя для снижения стоимости за счет замены дорогостоящего технического углерода рекомендуется использовать природный шунгит.

Литература:

1. Ишков А.М., Кузьминов М.А., Зудов Г.Ю. Теория и практика надежности техники в условиях Севера / Отв. ред. В.П. Ларионов. – Якутск: ЯФ ГУ «Изд-во СО РАН», 2004. – 313 с.
2. Вишницкий А.С., Чубарова Г.В. и др. Свойства пропиленоксидных каучуков и области их использования // Каучук и резина. -2000.-№4.-1820 с.
3. Говорова О.А., Морозов Ю.Л., Баженов Ю.П. и др. Пропиленоксидный каучук // Каучук и резина. -1999.-№2.-1820 с.
4. Бузник В.М., Цветников А.К., Шикунев Б.Ю., Польшкин В.В. Размеры и форма частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена, полученного термогазодинамическим способом. Перспективные материалы. 2002. № 2. С. 89–72.
5. Ковалевский В. В. Структурное состояние шунгитового углерода // Журн. неорганической химии. — 1994. — Т. 39, № 1. — С. 31—35.
6. В. А. Соколова, Ю. К. Калинина, Е. Ф. Дюккеева. Шунгиты — новое углеродистое сырьё. - Петрозаводск, «Карелия», 1984, 182 с.

УДК 678.742

**РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА,
СОДЕРЖАЩИЕ ПРИРОДНЫЙ ШУНГИТ КАРЕЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ***Портнягина В.В., Петрова Н.Н.**ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»,**ИПНГ СО РАН*

Минеральные наполнители находят широкое применение в рецептурах эластомерных материалов для производства резиновых изделий различного назначения. В последние годы возрос интерес к применению минерального природного наполнителя шунгита, который применяется как наполнитель резин, катализатор, сорбент, сырье для приготовления уникальных по своим свойствам строительных, огнеупорных, кислотоупорных материалов [1]. Данный минерал находит применение в металлургии, строительстве, различных отраслях химической промышленности, сельском хозяйстве, медицине, экологии и других отраслях промышленности.

Шунгит представляет собой особую природную полиморфную модификацию углерода, которая занимает промежуточное положение между графитом, стеклоуглеродом и фуллеренами [2,3]. Интерес к использованию шунгита в качестве наполнителя резин вызван наличием в его составе некристаллического углерода и диоксида кремния – двух компонентов, по химической природе близких к наиболее используемым наполнителям – техническому углероду и диоксиду кремния (белая сажа). Минеральная и углеродная части шунгита химически не связаны друг с другом, они не разделяются даже при диспергировании минерала до размеров ~1 мкм, обладают способностью вводиться практически во все полярные и неполярные полимеры, что обусловлено присутствием в составе шунгита компонентов с гидрофильными и гидрофобными свойствами и метастабильностью структуры шунгитового углерода; а также возможностью изменения поверхностных свойств и структуры шунгита при химической модификации, распространенностью и неглубоким залеганием шунгитовых пород [4,5].

В работах [6,7] по модификации резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного и бутадиен-стирольного каучуков шунгитом выявлены следующие эффекты: возможность замены шунгитом белой сажи, технического углерода, улучшение технологических свойств, улучшение способности резиновых смесей к переработке. Шунгитонаполненные резины обладают улучшенными динамическими свойствами и другими свойствами.

В данной работе, учитывая положительный опыт использования шунгитов для наполнения резин, природным шунгитом Карельского месторождения были наполнены резины уплотнительного назначения марки В-14 на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18 (ОСТ

88 0.026.201-80). Данный эластомер находит широкое применение в производстве уплотнительных деталей (кольца, манжеты, сальники и т.д.) для эксплуатации в районах Крайнего Севера, где преобладают экстремально низкие температуры (до -60°C) воздуха в зимнее время, а в осенне-весенний период - температурные перепады с амплитудой до 30°C . БНКС-18 работоспособен до -50°C и обеспечивает удовлетворительный уровень маслостойкости. Однако, в ряде наших работ с помощью проведения натуральных испытаний установлено, что в агрессивных средах происходит вымывание пластификаторов, обеспечивающих необходимый уровень низкотемпературных характеристик. Таким образом, производство резиновых изделий на основе БНКС-18 ставит задачу поиска новых путей интенсификации технологических процессов и улучшения эксплуатационных характеристик, в частности, морозостойкости материала.

Дозировка шунгита в резиновых смесях составляла от 0,5 до 5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Наполнитель был введен в неактивированном состоянии, а также после активации в течение 1 и 3 минут в активаторе S-2.

Порошок шунгита до и после механоактивации был рассмотрен на оптическом микроскопе «Olympus BX 41». Установлено, что шунгит имеет сложный микрогетерогенный состав. Содержит, по-видимому, в основном тонкодисперсные фазы углерода и диоксида кремния, при этом шунгитовый углерод образует матрицу, в которой равномерно распределены зерна силикатных минералов с размером 0,5-50 мкм. При активации порошка шунгита в течение 1 мин размеры частиц шунгита снижаются и составляют в среднем 0,5-20 мкм, при активации в течение 3 мин – от 0,5 до 10 мкм.

Данные метода рентгеновской дифракции (рис. 1) свидетельствуют о значительном снижении степени совершенства кристаллической структуры шунгита после 3-х минутной активации (снижается интенсивность отдельных отражений, а слабые исчезают), происходит увеличение содержания аморфной фракции после обработки (области углов 44-45 град.). На рентгенограмме идентифицируется кварц (26-27 град), минералы типа слюд (мусковит).

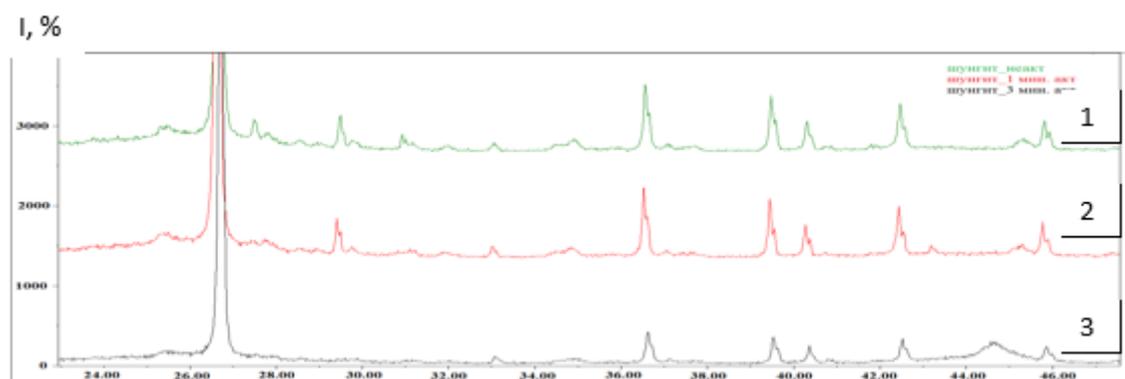


Рис. 1. Рентгенограммы шунгита 1) исх., 2) акт.1 мин, 3) акт.3 мин.

Введение природного шунгита в резины на основе БНКС-18 привело к увеличению услов-

ной прочности при растяжении (F_R) на 11 %, некоторому повышению модуля при 100% удлинении (f_{100}). Значение относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) при содержании шунгита 0,5 мас.ч. увеличивается на 12 % (табл. 1). Механохимическая обработка минерала как в течение 1 мин, так и 3 мин. способствует большему улучшению физико-механических показателей.

Таблица 1

Материал	f_{100} , МПа	F_R , МПа	ϵ_p , %
В-14 исх	7,3±0,4	14,4±0,3	230±2
В-14+0,5 масс.ч Ш неакт.	6,4±0,3	15,1±0,1	259±1
В-14+1 масс.ч Ш неакт.	7,1±0,1	15,9±0,2	238±3
В-14+3 масс.ч Ш неакт.	7,2±0,1	15,7±0,2	240±2
В-14+5 масс.ч Ш неакт.	7,2±0,2	15,9±0,2	241±2
В-14+0,5 масс.ч Ш акт 1 мин.	6,7±0,2	16,4±0,3	258±2
В-14+1 масс.ч Ш акт 1 мин	7,1±0,2	16,1±0,1	246±3
В-14+3 масс.ч Ш акт 1 мин	6,9±0,3	15,4±0,3	234±1
В-14+5 масс.ч Ш акт 1 мин	7,8±0,1	15,8±0,4	230±3
В-14+0,5 масс.ч Ш акт 3 мин	6,7±0,1	16,3±0,3	251±3
В-14+1 масс.ч Ш акт 3 мин	7,1±0,3	16,6±0,1	241±4
В-14+3 масс.ч Ш акт 3 мин	7,5±0,1	16,1±0,3	238±2
В-14+5 масс.ч Ш акт 3 мин	7,4±0,2	16,1±0,2	234±3

На рис. 2,а представлена зависимость степени набухания от содержания шунгита в смеси. Наименьшей степенью набухания обладает резина, содержащая 3 мас.ч. шунгита, активированного в течение 1 мин. Следует отметить, общую тенденцию к стойкости модифицированных резин в среде нефти активированным шунгитом. ОДС (рис.2,б) при введении неактивированного минерального наполнителя снижается по мере увеличения содержания наполнителя в смеси. Наилучший результат получен при дозировке 1 и 5 мас.ч. неактивированного шунгита. В случае композиций, наполненных шунгитом после механообработки наилучший результат достигается при малых содержаниях шунгита (0,5 мас.ч.).

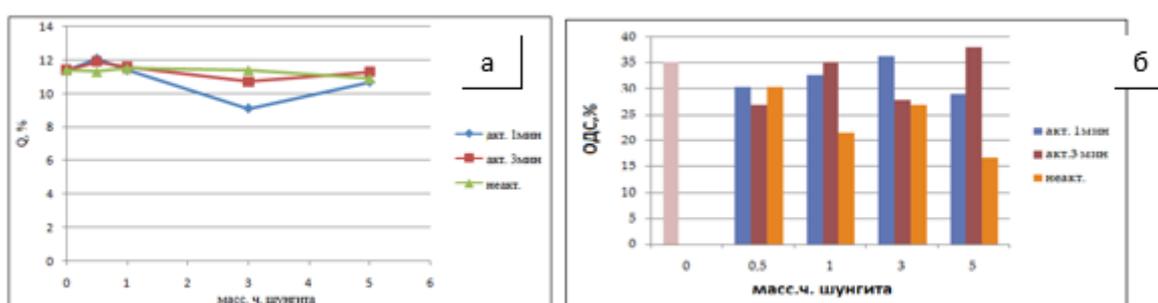


Рис.2. Зависимость степени набухания (а) и остаточной деформации сжатия (б) резин на основе БНКС-18 от содержания шунгита

Влияние введения шунгита на значения объемного износа неоднозначное (рис.3,а). Наилучший результат получен для композиций, содержащих 0,5-1 мас.ч. неактивированного шунгита. Активация наполнителя несколько ухудшает износостойкость модифицированных резин. Определение показателя сохранения эластических свойств при -50 °С (рис.3,б)

показало, что во всем рассмотренном диапазоне концентраций шунгита значительных изменений не происходит, но следует отметить, наиболее высокие значения показателя при наполнении резин активированным шунгитом в течение 3 мин.

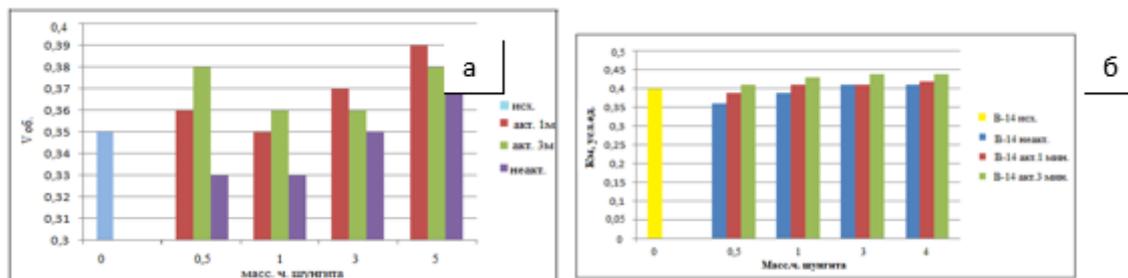


Рис.3. Зависимость объемного износа (а) и К_м при -50 °С (б) резин на основе БНКС-18 от содержания шунгита.

На приведенных микрофотографиях (рис.4.) видна зависимость размера и формы частиц наполнителя от продолжительности механоактивации. На рис.4 (б) зафиксирована сферическая частица шунгита размером 30 мкм, на рис. 4 (в) видно, что частицы имеют кристаллическую форму размером 10 мкм (рис.4, в). При продолжительности активации 3 мин, структура структурных элементов в резиновой смеси имеет насыщенную (размытую) форму (рис. 4, г). Из этого следует, что комплексное улучшение свойств композиций при введении неактивированного шунгита связано с протеканием адсорбционных процессов между матрицей и поверхностью наполнителя, его биполярностью. Улучшение свойств при введении активированного материала в течение 3 мин – образованием более упорядоченной структуры композита за счет меньшего размера частиц наполнителя и насыщенной (развитой) поверхностью структурных элементов, распределенных достаточно равномерно в каучуковой матрице.

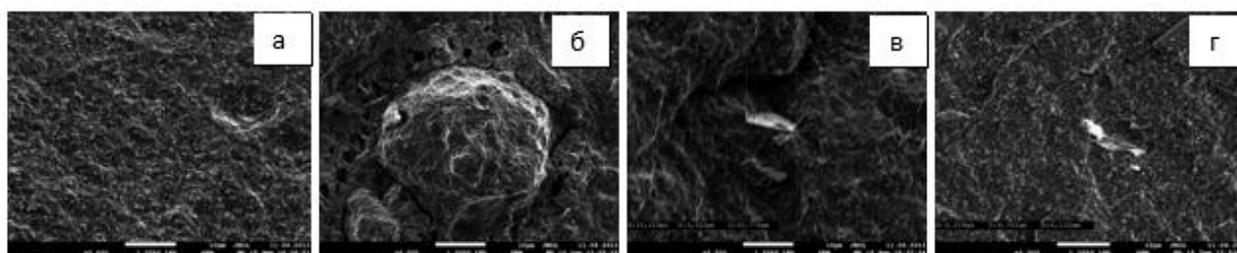


Рис.4. Электронные микрофотографии образцов резин на основе БНКС-18 исх. (а), БНКС-18 и 5 мас.ч. неакт. шунгита (б), БНКС-18 и 5 мас.ч. шунгита, акт. 1 мин (в), БНКС-18 и 5 мас.ч. шунгита, акт. 3 мин (г) при увеличении x2000

Исследование данных композиций методом ДСК показало, что по сравнению с ненаполненной резиной В-14 в системе происходит сдвиг температуры стеклования на 2 °С в сторону низких температур в случае введения неактивированного шунгита и активированного 1 мин, а при том же содержании наполнителя, но активированного в течение 3 мин сдвиг составляет 5 °С. Материал в присутствии ультрадисперсного шунгита имеет большую подвижность макромолекул при нагревании. Изменяются условия протекания релаксационных процессов и, соответственно, наблюдаем некоторое повышение температуры стеклования.

На основании проведенных исследований оптимальным составом резин для применения в качестве уплотнительных деталей техники Севера следует признать композицию на основе резины В-14, содержащей 5 мас.ч. неактивированного шунгита. В случае повышенных требований резинового материала к стойкости в углеводородных средах, можно использовать композицию, наполненную 3 мас.ч. шунгита, активированного в течение 1 мин.

Учитывая положительное влияние шунгита на свойства резины В-14, представляет большой интерес опробование минерала в смесях на основе других перспективных каучуков для применения в качестве уплотнительных изделий техники Крайнего Севера.

Литература:

1. Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры — Петрозаводск: Карелия, 2002. — 150 с.
2. Зайденберг А. З., Ковалевский В. В., Рожкова Н. Н., Туполев А. Г. О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода //Журн. Физ. химии. — 1996. — Т. 70, № 1. —С. 107—110.,
3. Ковалевский В. В. Структурное состояние шунгитового углерода // Журн. неорган. химии. — 1994. — Т. 39, № 1. — С. 31—35.,
4. Рафиенко В. А. Технология переработки шунгитовых пород. М.: ГЕОС, 2008. — 214 с.
5. О. Т. Шаганов, В. В. Янов, Л. А. Зенитова. Исследование поведения полиэтилена, наполненного шунгитом в условиях климатических воздействий //Вестник технологического университета. 2016. Т.19, №15, с. 113-116.
6. Пройчева А.Г., Морозов Ю.Л., Резниченко С.В. и др. О направлениях применения шунгита в производстве резинотехнических изделий // Каучук и резина. -2007.-№2.-22 с.
7. Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Освоение новых шунгитовых наполнителей в производстве РТИ // Каучук и резина. -2008.-№4.-26 с.

УДК 621.763

ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ СТРУКТУРУ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Шадрин Н.В.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

В работе представлено исследование изменения поверхностной структуры бутадиен-нитрильной резины БНКС-18, модифицированной наполнителями различной природы методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [1-2]. В качестве наполнителей эластомерной матрицы рассмотрены сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с

механоактивированным цеолитом в качестве компатибилизатора, полые корундовые микросферы и одностенные углеродные нанотрубки. Также методом АСМ представлена визуализация структурных перестроек и отслоение наполнителей от эластомерной матрицы, которое в большинстве случаев является определяющим фактором при разрушении композита, при одноосном растяжении. Для этого использовано устройство [3] совместимое с АСМ Ntegra Prima (рис. 1).

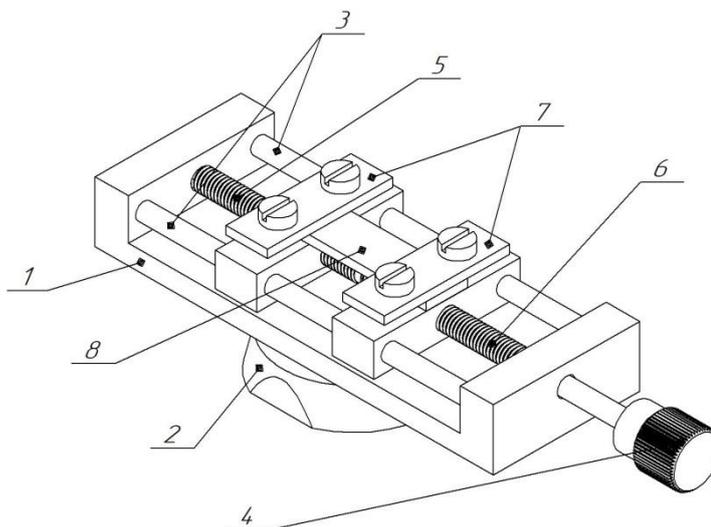


Рис.1. Схематическое изображение устройства для исследования материалов в деформированных состояниях методом АСМ

Исследование композитов на основе БНКС-18 и СВМПЭ в присутствии активированного природного цеолита показали, что введение цеолита, преимущественно локализованного на частицах СВМПЭ и на границе раздела полимерных фаз, приводит к интенсификации взаимодействия на границе раздела фаз и образованию межфазных слоев. Результаты исследования влияния СВМПЭ в присутствии активированного цеолита на технические свойства БНКС-18 представлены в работе [4].

БНКС-18 и СВМПЭ являются термодинамически несовместимыми полимерами. Поэтому, в изготовленных композитах, СВМПЭ находится в виде микрообъемов (размер частиц 20-30 мкм) в непрерывной фазе БНКС-18. Исследование участков границы БНКС-18/СВМПЭ при различных степенях деформации показало, что при увеличении растяжения увеличивается разрыв между ними. Установлено, что для образцов композитов, изготовленных без активированного цеолита средняя начальная глубина разрыва между СВМПЭ и БНКС-18 в 3-4 раза больше, чем у образца с активированным цеолитом. Также установлено, что у образцов с активированным цеолитом интенсивность образования микротрещин намного ниже, чем у образцов без цеолита, что опять же свидетельствует об образовании более развитой межфазной границы при использовании компатибилизатора.

Исследование образцов БНКС-18 с полыми корундовыми микросферами показало, что микросферы имеют развитую поверхность с множеством дефектов в виде микронеровностей и испещренностей. Взаимодействие микросфер с эластомерной матрицей в большей степени определяется физической адсорбцией макромолекул каучука на поверхность микросфер. Под действием механического растягивающего напряжения, помимо элементарных актов структурных изменений в эластомерной матрице (движение дислокаций и других низкоразмерных дефектов), происходит отслаивание полых корундовых микросфер от матрицы. Отслоение наполнителя от эластомерной матрицы вносит существенный вклад в механическое поведение композита, в частности в формирование гистерезисных потерь. Для исследования процесса отслаивания, после каждого растяжения на 25%, на топографиях поверхности измерялась средняя глубина образующегося микроразрыва (рис. 2).

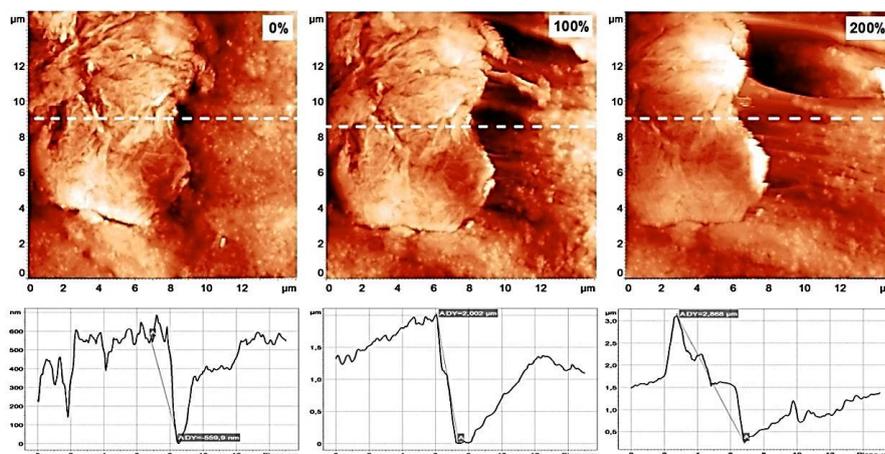


Рис.2. АСМ изображения рельефа поверхности и профилограммы зоны межфазных взаимодействий между БНКС-18 и ПКМ при различных степенях одноосного растяжения.

В результате исследования зон межфазных взаимодействий матрицы и наполнителя, можно предложить следующий механизм отслаивания микросфер от эластомерной матрицы БНКС-18 с выделением трех стадий деформирования:

Первая стадия – ненарушенная сплошная система, которая сохраняется примерно до 25%-ной деформации. В процессе перемешивания резиновой смеси и вулканизации, часть макромолекул бутадиен-нитрильного каучука адсорбируются на твердой поверхности микросфер и оказываются неподвижными. В результате этого, у твердой поверхности микросфер образовывается слой каучука с пониженной подвижностью.

Вторая стадия – образование микроразрывов. Начиная примерно с 25%-ной деформации, между резиной и микросферой, образуются и линейно увеличиваются до 150%-ной деформации микроразрывы. Чем ближе сегмент адсорбированной макромолекулы к твердой поверхности, тем меньшим количеством степеней свобод он обладает и соответственно подвижность макромолекул уменьшается. Микроразрывы начинают появляться в области границы

перехода от более подвижных к менее подвижным макромолекулам. Установлено, что в данной системе, микротрещины образуются примерно на расстоянии 0,5-1 мкм от микросфер. Наименьшая глубина измеренного в процессе исследования методом АСМ микроразрыва равна 0,2...0,4 мкм, наибольшая – 4...4,2 мкм. В основном, глубина образующихся микроразрывов составляет от 0,5 до 2,5 мкм. При этом, стоит отметить, что начиная примерно с 25%-ной деформации, вдоль оси растяжения, начинают появляться тяжёлые фибриллярного образования, которые с одной стороны закреплены к поверхности микросферы.

Третья стадия – неизменность глубины микроразрывов. Начиная примерно со 150%-ной деформации, глубина образуемых микроразрывов перестает увеличиваться. Так как образование фибриллярных тяжёлых – это результат ориентирования макромолекул, можно предположить, что при 150%-ной деформации степень ориентированности макромолекул доходит до определенного уровня и происходит смещение фибрилл в сторону поверхности материала, что компенсирует глубину образуемых микроразрывов. Образование фибриллярных тяжёлых позволяет сохранить неразрывность между наполнителем и эластомерной матрицей.

Исследование БНКС-18 наполненной одностенными углеродными нанотрубками Tuball(ООО «OCSiAl», г. Новосибирск) показало, что у БНКС18+5м.ч.Tuball наблюдается более плотная упаковка макромолекул каучука и частиц углеродных наполнителей (черные точки) по сравнению с исходным БНКС18 (рис. 3). Также видно, что при деформации, углеродные частицы начинают вытесняться наружу, увеличиваясь в направлении растяжения. Показано, что для БНКС-18, макромолекулярная упаковка каучука начинает деформироваться при 50% деформации, а у БНКС18+5м.ч.Tuball – такая деформация наблюдается при 30%, что согласовывается с теорией о разрушении трехмерных сетчатых структур. Результаты исследования влияния одностенных углеродных нанотрубок на технические свойства БНКС-18 представлены в работе [5].

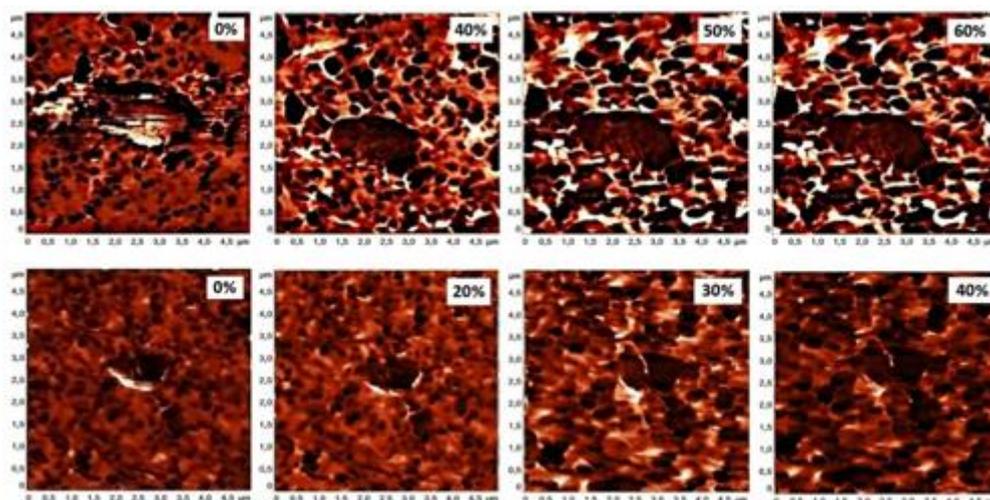


Рис. 3. Изображение фазового контраста БНКС-18 (верхний ряд) и БНКС18+5м.ч. Tuball (нижний ряд) при деформации. Ось вытяжки горизонтальна.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что атомно-силовая микроскопия, является эффективным инструментом для исследования не только поверхностной структуры полимерных композиционных материалов, но также для изучения процессов происходящих при деформации материала. Визуализация структурных перестроек, механизмов разрушения (отслоение наполнителей, отдельных ингредиентов и т.д.) происходящих при деформации, позволяет объяснить многие изменения в механических свойствах, получаемых при наполнении полимеров.

Список литературы

1. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии - Нижний Новгород: Техносфера, 2004, с. 144.
2. Алексеев А.М., Быков В.А., Бузин А.И., Саунин С.А. Применение методов мультимодовой СЗМ в исследованиях полимеров. Электронный ресурс www.ntmdt.ru.
3. Шадрин Н.В., Устройство для исследования материалов в деформированных состояниях методом атомно-силовой микроскопии. Патент РФ №2521267, 29.04.14, бюл. № 18.
4. Shadrinov N.V., Sokolova M.D., Okhlopko A.A., Lee Jungkeun, Jeong Dae-Yong, Shim Ee Le, Cho Jin-Ho Enhancement of Compatibility Between Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Particles and Butadiene–Nitrile Rubber Matrix with Nanoscale Ceramic Particles and Characterization of Evolving Layer // Bulletin of the Korean Chemical Society V.34, №12, 2013, p. 3762-3766.
5. Шадрин Н.В., Халдеева А.Р., Павлова Л.В. Влияние одностенных углеродных нанотрубок на механические и деформационные свойства бутадиен-нитрильной резины // Перспективные материалы, №6, 2017, с. 50-59.

УДК 621.763

ВЛИЯНИЕ ДИФЕНИЛГУАНИДИНА НА АДГЕЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ЭЛАСТОМЕРАМИ

*Дьяконов А.А.¹, Шадрин Н.В.^{1,2}, Соколова М.Д.², Федоров А.Л.^{1,2}, Слепцова С.А.¹,
Охлопкова А.А.^{1,2}, Джин Хо Чо¹*

¹Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск

²Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

В работе представлена разработка двухслойного материала на основе эластомера и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), сочетающего в себе свойства двух разных материалов. Приведены результаты исследования влиянияДФГ на адгезионное взаимодействие между СВМПЭ марки GUR-4113 со средней молекулярной массой 3,9 млн. г/моль и

эластомерами на основе бутадиен-нитрильного (БНКС-18), изопренового (СКИ-3) и бутадиен-стирольного (СКС-30) каучуков [1-2].

Исследования проведены на резиновых смесях на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30 следующего состава (масс.ч.): каучук – 100,0; технический углерод N774– 50,0; сера – 2,0; ускоритель вулканизации (каптакс) – 1,5; активаторы: ZnO – 5,0; стеариновая кислота – 2,0.

Известно [3], что СВМПЭ и резины на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30 являются термодинамически несовместимыми полимерами. Однако, благодаря тому, что в процессе совместного горячего прессования, при котором происходит вулканизация резин, под воздействием высокой температуры (от 143°C до 180°C) и давления, СВМПЭ переходит в аморфное состояние (температура плавления СВМПЭ GUR-4113– от 128°C) и образует прочное адгезионное соединение с эластомером.

Для увеличения адгезии между эластомерами и СВМПЭ в резиновую смесь введен ускоритель вулканизацииДФГ, способствующий образованию полисульфидных связей между макромолекулами каучука и СВМПЭ по ионному механизму [4]. Исследованы следующие концентрацииДФГ: 0,1; 0,2 и 0,3 масс. ч..

Исследование адгезии между СВМПЭ и резинами на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30 показало, что разрушение при расслоении двухслойных образцов, не содержащихДФГ в составе резиновой смеси, происходит по границе раздела фаз между резиной и СВМПЭ, которое свидетельствует о недостаточности адгезии. При введенииДФГ в резиновую смесь разрушение при расслоении двухслойных образцов происходит либо комбинированно, либо по резине. Комбинированное расслоение происходит частично по границе раздела фаз и частично по одному из материалов. Расслаивание по резине происходит в случае, если адгезионное соединение между СВМПЭ с эластомером превышает прочность одного из материалов, и разрушение носит когезионный характер.

На рис. 1 представлена зависимость прочности адгезии между резиной и СВМПЭ от концентрацииДФГ, введенного в состав резиновых смесей на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30.

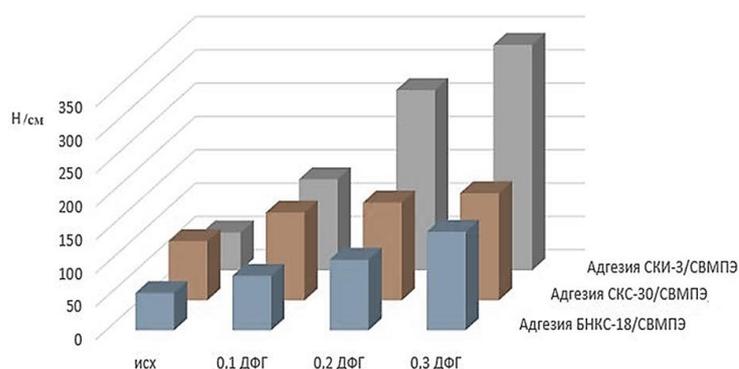


Рис.1. Влияние концентрацииДФГ на адгезионное взаимодействие между СВМПЭ и эластомерами на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30

Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации ДФГ в резиновой смеси происходит увеличение адгезии между каучуками и СВМПЭ. При введении 0,1-0,2 масс.ч. ДФГ расслоение образцов СКС-30 и БНКС-18 от СВМПЭ происходит комбинированно. При введении 0,3 масс. ч. ДФГ расслоение происходит по резине, что свидетельствует о том, что адгезия превышает когезионную прочность материала. Расслоение СВМПЭ от резины на основе СКИ-3 происходит комбинировано при 0,1 масс. ч. ДФГ, с увеличением содержания ДФГ расслоение носит когезионный характер.

Повышение адгезионного взаимодействия между резиной и СВМПЭ при введении в ДФГ эластомерную смесь можно объяснить тем, что в процессе вулканизации, ДФГ вступает в реакцию с элементарной серой. Возможно, высокорекреакционноспособное разорванное серное кольцо вступает в реакцию не только с макромолекулами каучука, но и с макромолекулами СВМПЭ, которые под действием высокого давления и температуры плотно приближаются к эластомерной матрице, т.е. образуют сульфидные связи с макромолекулами каучука с одной стороны, и СВМПЭ - с другой. Повышение концентрации ДФГ приводит к повышению количества сульфидных связей, что приводит к увеличению прочности адгезионного соединения.

Для подтверждения гипотезы об образовании сульфидных соединений между макромолекулами каучука и СВМПЭ исследована структура СВМПЭ вблизи его межфазной границы с эластомерами методом ИК-спектроскопии с помощью НПВО. На рис. 2 приведены ИК-спектры, где видно, что введение ДФГ в резиновую смесь БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30 приводит к изменению получаемых спектров:

- При наличии ДФГ в резиновой смеси исчезают пики при 1710 см^{-1} , которые могут свидетельствовать о наличии несопряженных $\text{C}=\text{C}$ - связей каучуков, а также о наличии валентных колебаний карбонильной группы (α , β непредельные $\text{C}=\text{C}-\text{COOH}$), которые образуются в результате окислительных процессов. Исчезновение данных пиков при введении ДФГ связана с интенсификацией процесса вулканизации, в ходе которого сера в первую очередь разрушает двойные связи;

- Появляются пики при 1658 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\text{C}=\text{N}-\text{O}$ групп (оксимы) [5], которые образуются в результате окисления иминной группы ($\text{C}=\text{N}-\text{H}$), имеющийся в составе молекулы ДФГ [6];

- Появляются пики при 1584 см^{-1} , соответствующие плоским деформационным колебаниям первичных аминов ($-\text{NH}_2$), которые получают в результате таутомерии ДФГ, где иминная группа ($\text{C}=\text{NH}$) превращается в аминную ($\text{C}-\text{NH}_2$) [7].

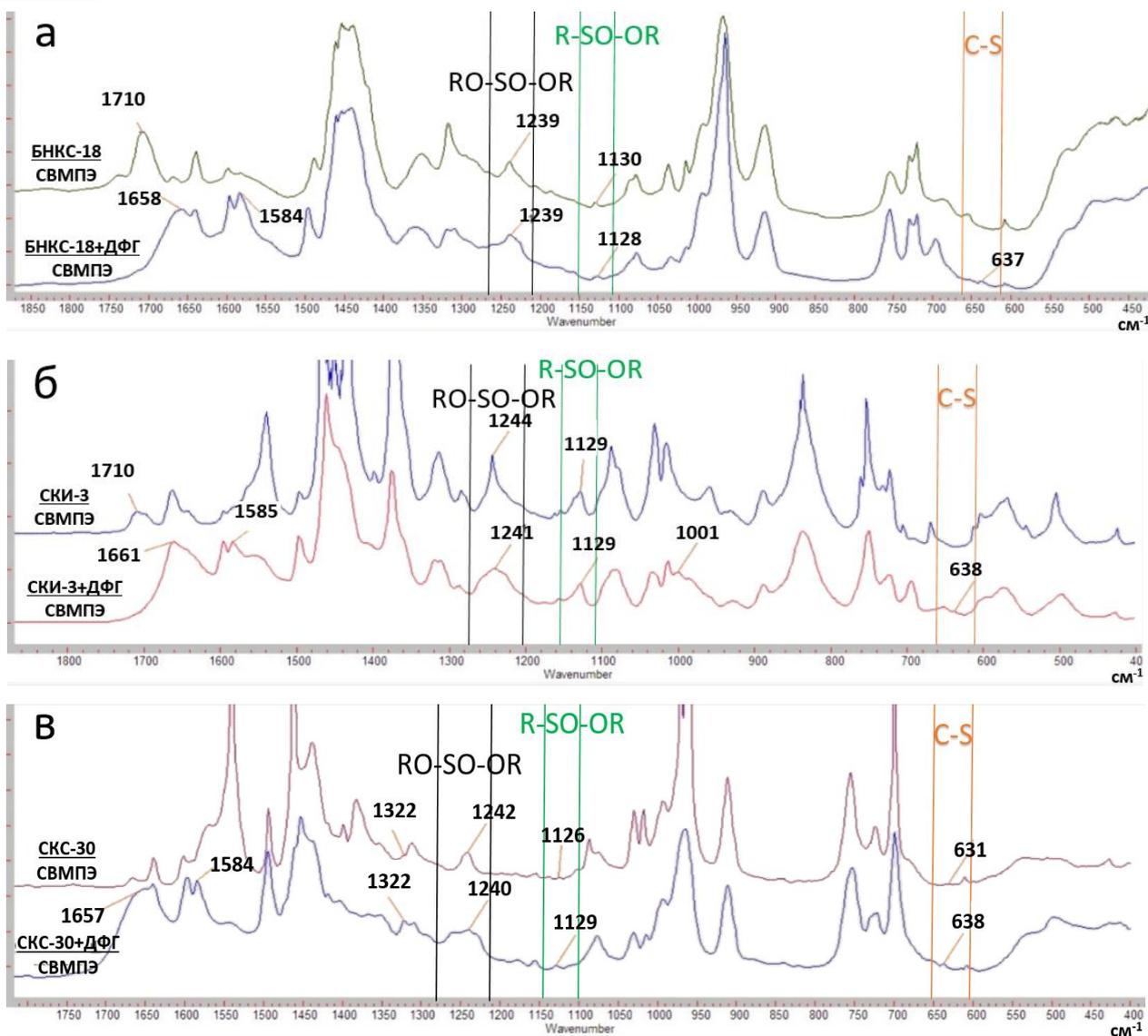


Рис. 2. ИК-спектры образцов резин в области межфазной границы между СВМПЭ и эластомером: а) СВМПЭ/БНКС-18 и СВМПЭ/(БНКС-18+ДФГ); б) СВМПЭ/СКИ-3 и СВМПЭ/(СКИ-3+ДФГ); в) СВМПЭ/СКС-30 и СВМПЭ/(СКС-30+ДФГ)

Однако, основной интерес вызывает то, что при введении ДФГ в резиновую смесь в структуре СВМПЭ вблизи межфазной границы появляются (более сильно проявляются) пики при 630 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям C-S связям и уширяются пики при 1129 см^{-1} и 1240 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям R-SO-OR и RO-SO-OR групп. Появление данных пиков, а также их уширение может свидетельствовать о том, что ДФГ раскрывает серный цикл, и сера более активно вступает во взаимодействие с макромолекулами не только каучука, но и с макромолекулами СВМПЭ, образуя сульфидные группы, которые влияют на прочность адгезионного взаимодействия.

Вывод

В работе установлено, что введение 0,3 масс. ч. ДФГ в резиновую смесь на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКС-30 каучуков приводит к повышению адгезии между слоями. Выявлено, что при введении ДФГ в резиновую смесь, в структуре СВМПЭ вблизи межфазной границы появляются пики, соответствующие валентным колебаниям C-S связей, а также уширяются пики, соответствующие валентным колебаниям R-SO-OR и RO-SO-OR групп. Появление данных пиков и их уширение согласуются с тем утверждением, что ДФГ раскрывает серный цикл, и сера более активно вступает во взаимодействие с макромолекулами не только каучука, но и с макромолекулами СВМПЭ, образуя сульфидные группы, которые влияют на прочность адгезионного взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания МОН РФ № 11.1557/4.6, № 11.7221.2017/6.7

Список литературы

1. Dyakonov A.A., Sokolova M.D., Shadrinov N.V., Sleptsova S.A. Application of protective coatings from ultrahigh-molecular weight polyethylene to butadiene-nitrile rubber//AIP Conference Proceedings 1909, 020037 (2017)
2. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков // Труды ВИАМ. – 2013. – №12.
3. Давыдова М.Л., Шадрин Н.В. Полимер-эластомерные нанокомпозиты на основе бутадиен-нитрильной резины, сверхвысокомолекулярного полиэтилена и природного цеолита // Перспективные материалы. – 2010. – №. 9. – С. 283-288.
4. Карасева Ю.С., Башкатова Т.В., Черезова Е.Н., Хусаинов А.Д. Исследование продуктов взаимодействия полиэтилена с серой в качестве вулканизирующих агентов // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – №5. – С. 57-62.
5. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений - http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf.
6. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений // М.: «Мир». –1965. –216 с.
7. Бочаров В.Н., Бурейко С.Ф., Колль А., Роспенк М. Квантовохимические расчеты структуры молекулы дифенилгуанидина и экспериментальные исследования его таутомерного строения в растворе // Журнал структурной химии. – 1998. –Vol. 39. – № 4-6. – С. 618-625.

УДК 678.742.21

РАЗРАБОТКА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Колесова Е.С., Гоголева О.В., Петрова П.Н.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Одной из глобальных проблем добывающей промышленности является изыскание и применение новых композиционных материалов, взамен широко применяемых на шахтах дерева, металла, бетона, спецжелезобетона, которые во многих случаях себя существенно исчерпали. Так, изделия горно-шахтного оборудования из металла в условиях агрессивной шахтной среды усиленно корродируют, древесина пожароопасна, бетон хрупок, трудоемок в возведении, требует затрат огромных количеств цемента. Достижения полимерного материаловедения дают возможность вместо этих традиционно применяемых материалов разработать новые композиционные материалы с получением желаемых функциональных свойств и технических требований, позволяющие создать высокопрочные ориентированные структуры, повысить коррозионную стойкость и износостойкость, изменить упругие и другие качества материалов, что ведет к повышению производительности оборудования и улучшению условий труда на предприятиях.

Перспективным по всем техническим параметрам является композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), армированные различными волокнами [1-5]. Весьма эффективно применение таких материалов в качестве элементов крепи в горнодобывающей промышленности за счёт снижения энергозатрат, облегчения условий монтажа и демонтажа горного оборудования, уменьшения материалоёмкости конструкций и т.д. Практика использования анкерной крепи на шахтах России показала, что металлическая анкерная крепь любого типа (распорно-замковая, железобетонная, сталеполимерная и др.) подвержена коррозии, а элементы крепи из лесоматериалов склонны к гниению и возгоранию. Особенно высокие скорости коррозии и гниения (0,3-1,0 мм/год) стержней и в меньшей степени опорных элементов крепи наблюдаются в выработках с относительной влажностью от 85 до 100% и при наличии притоков агрессивных вод из кровли [6]. В связи с этим, использование армированных волокнами полимерных материалов в качестве элементов крепи весьма эффективно, поскольку, помимо снижения материалоёмкости, уменьшения энергозатрат, облегчения доставки и монтажа, такие материалы обладают высокими антикоррозийными свойствами.

Кроме того, значительное распространение получили композиты на основе СВМПЭ для футеровки поверхностей горно-обогащительного, горнодобывающего оборудования, соприкасающихся с агрессивными химическими и высокоабразивными материалами, что существенно

увеличивает сроки службы силовых элементов и узлов конструкций агрегатов, а также межремонтные сроки работы, кроме того, ремонтные работы могут проводиться за меньшее время и могут быть унифицированы. Они заключаются в снятии выработавших ресурс футеровочных плит и установке на их место новых, которые могли бы изготавливаться заранее в заводских условиях по конструкторской документации и лекалам, разрабатываемым для каждого агрегата. При необходимости подгонка отдельных деталей может проводиться «по месту» при монтаже футеровочного покрытия на конкретном агрегате. Механические свойства СВМПЭ обеспечивают такие возможности.

Целью данной работы является разработка полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ и углеродных волокон с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Объекты и методики исследований. В качестве полимерной матрицы использовали СВМПЭ марки Gur-4150 с молекулярной массой 9,2 млн, плотностью 0,95 г/см³, представляющий собой рассыпчатый порошок белого цвета без видимых включений.

В качестве наполнителя полимерной матрицы использовали дискретные углеродные волокна марки «Белум», производства ОАО «Светлогорск Химволокно» (Беларусь). «Белум» — это УВ марки ЛО-1-12Н/40 подвергнутые плазмохимической обработке. Плазмохимическая обработка (ПХО) углеродных материалов в среде фторорганических соединений проводится для получения на поверхности углеродных волокон фторполимерного покрытия толщиной в несколько десятков нанометров. Удельная масса составляет $\approx 1,6$ г/см³, диаметр волокон - 7-10 мкм.

Переработку СВМПЭ и композиций на его основе проводили с использованием технологии горячего прессования при давлении 10 МПа и температуре 180 °С.

Экспериментальные исследования проводили на образцах полимерных материалов и ПКМ в виде прессованных деталей. Предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве, прочность при сжатии определяли по ГОСТ 11262-80 на испытательной машине «UTS-20К».

Триботехнические характеристики (коэффициент трения, скорость линейного и массового изнашивания ПКМ) определяли на универсальном трибометре ИИ-5018 (ГОСТ 11629-75) по схеме «палец-диск», контртело — сталь твёрдостью 45-50 HRC и шероховатостью $R_a - 0,06-0,07$ мкм. Режим трения: нагрузки 200 Н, линейная скорость скольжения 0,5 м/с. Время испытаний - 3 ч. Путь трения - 5,4 км.

Обсуждение результатов. Одной из особенностей частиц СВМПЭ является их низкая поверхностная энергия (~ 33 мДж/м²), что обуславливает слабое межфазное взаимодействие на границе раздела между наполнителем и СВМПЭ. В связи с этим, приоритетной задачей при решении проблемы создания конкурентоспособных ПКМ на основе СВМПЭ является поиск

путей усиления межфазного взаимодействия на границе раздела полимер-наполнитель, обеспечивающих максимально возможную реализацию свойств СВМПЭ [7,8].

Углеродные волокна вводили в полимерную матрицу в количестве от 1 до 10 мас.%, при этом установлено, что оптимальными свойствами обладают композиты с содержанием УВ в количестве 5 мас.% [7]. В связи с этим, в дальнейшем сравнение влияния различных технологических приемов получения композитов приведено на композитах с содержанием УВ 5 мас.% (таблица 1). На данном этапе выполнения работы исследованы влияние совместной активации компонентов композита в планетарной мельнице «Пульверизетте-5» на физико-механические и триботехнические свойства.

Таблица 1. Механические характеристики ПКМ в зависимости от технологии получения

Исследуемый материал	ϵ_p , %	σ_p , МПа	E_m , МПа	$\sigma_{сж}$ при 25% деф., МПа	I , мг/ч	f
СВМПЭ (GUR-4150)	280	36,0	810	34,6	0,67	0,33
СВМПЭ+5мас.%Белум (л/см)	290	36,0	863	39,2	0,16	0,37
СВМПЭ+5мас.% Белум (с/акт)	274	41,2	920	42,1	0,12	0,22

Как видно из таблицы, механические свойства композита, полученного стандартным лопастным смешением, остаются на уровне исходного полимера, при этом скорость массового изнашивания повышается в 4,1 раз.

Показано, что при применении технологии совместной механоактивации компонентов композита относительное удлинение при разрыве остается на уровне ненаполненного полимера, в то время как прочность при растяжении и сжатии повышаются на 14-20%, что, вероятно, является следствием уменьшения гибкости макромолекул из-за возникающих связей между частицами наполнителя и макромолекулами полимера. При этом скорость массового изнашивания снижается в 5,5 раз, а коэффициент трения – в 1,5 раз по сравнению с матрицей. Видимо, применение высокоэнергетических приемов обработки компонентов приводит к структурной перестройке макромолекул в поверхностных слоях полимера, что обуславливает увеличение износостойкости композитов. Снижение коэффициента трения композитов можно объяснить уникальным трибологическим свойством углеродных волокон, выступающих в роли твердой смазки.

Заключение. По результатам исследования свойств композитов на основе СВМПЭ выявлена перспективность использования углеродного волокна в качестве модификаторов СВМПЭ для получения полимерных материалов с повышенным комплексом эксплуатационных характеристик. Показано, что при модификации СВМПЭ углеродными волокнами, с применением технологии совместной активации компонентов композита, скорость массового изнашивания снижается до 5,5 раз, при некотором снижении коэффициента трения, и сохранении физико-механических показателей.

Перечисленные свойства позволяют рекомендовать применение разработанных полимерных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и углеродных волокон в механизмах, подверженных высокой степени истирания, например, для изготовления рычагов подвески, опорных катков, осей качения подшипников скольжения, и других деталей для обеспечения этим деталям длительной износостойкости и ударопрочности, высокой теплоустойчивости, низкого веса, стойкости к агрессивным средам, что важно при эксплуатации оборудования, используемого в горнодобывающей и обогащительной промышленности.

Список литературы

1. D.I. Chukov, A.A. Stepashkin, M.V. Gorshenkov, V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin. Surface modification of carbon fibers and its effect on the fiber-matrix interaction of UHMWPE based composites // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2014, Vol. 586, P. 459-463.
2. Maksimkin A.V., Kaloshkin S.D., Kaloshkina M.S., et al. Ultra-high molecular weight polyethylene reinforced with multi-walled carbon nanotubes: Fabrication method and properties // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2012.-V. 536. - P. 538-540.
3. Аммосова О.А., Аргунова А.Г., Ботвин Г.В., Буренина О.Н., Васильев С.В., Васильева М.А., Давыдова М.Л., Данзанова Е.В., Копылов В.Е., Петрова П.Н., Петухова Е.С., Саввинова М.Е., Соколова М.Д., Федоров А.Л., Халдеева А.Р., Христофорова А.А., Шадрин Н.В. Модифицированные полимерные и композиционные материалы для северных условий / *Рос. акад. наук, Сиб. отд.-ние, Ин-т проблем нефти и газа*. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. — 218 с.
4. Wood W.J., Zhong W.H., Maguire R.G. Improved wear and mechanical properties of uhmwpe-carbon nanofiber composites through an optimized paraffin-assisted melt-mixing process // *Composites Part B: Engineering*. 2011. Т. 42, Vol.3. pp. 584-591.
5. Cao S., Liu H., Ge S., Wu G Mechanical and tribological behaviors of UHMWPE composites filled with basalt fibers // *Journal of reinforced plastics and composites*. 2011. vol. 30, no.4. pp. 347-355
6. Чавкин А.И. Выбор средств антикоррозионной защиты металлических анкеров и предварительные результаты их испытаний // *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. Спецвыпуск «Техника и технологии угольных предприятий»* 2005. - С. 87-94.
7. Popov, S.N., Petrova, P.N., Gogoleva, O.V., Sokolova, M.D. Prospects for application of ultra-high molecular weight polyethylene in mines in frigid zones // *Gornyi Zhurnal*. Issue 3, 1 March 2018, Pages 63-66
8. Панин С.В., Корниенко Л.А., Ваннастри С., Пирияев С., Пувадин Т. и др. Влияние механической активации, ионной имплантации и типа наполнителей на формирование пленки переноса при трибосопряжении композитов на основе СВМПЭ. *Механика композитных материалов*. – 2011. – Т. 47, №5. – С. 727-738.

УДК 678.049.92

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И МОРОЗОСТОЙКИХ СВОЙСТВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ДОТФ

Павлова В.В., Федорова А.Ф., Соколова М.Д.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Пластификаторы являются важнейшими компонентами резиновой смеси, которые придают им эластичность, повышают морозостойкость и улучшают технологические свойства. Они должны совмещаться с полимером, иметь низкую летучесть, или малое содержание низкомолекулярной фракции, обладать высокой химической стойкостью и высокой эффективностью пластифицирующего действия. Кроме того, в зависимости от областей применения к пластификаторам предъявляются дополнительные требования: они должны быть бесцветными, лишенными запаха, нетоксичными, стойкими к экстракции водой, маслами, жирами и моющими средствами, а также к действию радиации, света, огня, плесени. И, наконец, пластификаторы должны иметь низкую стоимость [1].

Около 90% производимых пластификаторов относится к группе сложноэфирных пластификаторов. Это производные органических кислот, ортофосфорной кислоты, а также сложные полиэфиры (полиэфирные пластификаторы). Основной объем выпуска принадлежит диэфирным пластификаторам: фталатам, себацатам, адипинам. Затем следуют фосфорсодержащие пластификаторы: арилфосфаты, алкиларилфосфаты, хлоралкилфосфаты. Наименьший объем производства приходится на долю полиэфирных пластификаторов. Доминирующую часть диэфирных пластификаторов составляют эфиры о-фталевой кислоты или фталаты – они занимают более 80% рынка, среди них основными являются три: диоктилфталат (ДОФ), диизононилфталат (ДИНФ) и диизодецилфталат (ДИДФ). Первое место по выпуску и потреблению занимает ДОФ. Хорошо совмещается с каучуками, и обеспечивает необходимые физико-механические и диэлектрические свойства резинам. Однако он имеет повышенную летучесть и ухудшает огнестойкость резин. Морозостойкость резин обеспечивается лишь до -40°C [2]. В настоящее время применение ДОФ в Европе снижено в связи с негативным влиянием на организм человека.

В последние годы уделяется особое внимание диоктилтерефталату (ДОТФ), как нетоксичному заменителю ДОФ, что связано с доступностью сырья (терефталевой кислоты и 2-этилгексанола), низкой стоимостью и безвредностью. Кроме того, в качестве источника терефталевой кислоты возможно использование вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ), утилизация которого является насущной экологической проблемой.

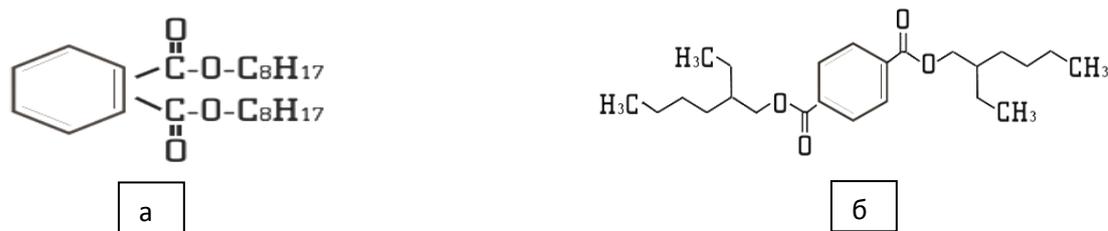


Рис.1. Химическое строение пластификаторов: а – ДОФ, б - ДОТФ

В связи с этим, представляло интерес заменить ДОФ в рецептуре стандартной резиновой смеси на ДОТФ и исследовать его влияние на физико-механические и морозостойкие свойства резин.

В качестве объекта исследования выбран бутадиен-нитрильный каучук марки БНКС-18 АМН. Известно, что правильный выбор типа и марки каучука в значительной мере определяет срок эксплуатации изделия. Так, изделия на основе данного каучука сочетают высокую маслостойкость и удовлетворительную морозостойкость.

Содержание пластификаторов варьировало от 0 до 20 масс.ч на 100 масс.ч каучука.

Таблица 1. Физико-механические и эксплуатационные свойства резин на основе БНКС-18АМН с различным содержанием пластификаторов ДОФ и ДОТФ

Материал	f_{100} , МПа	f_p , МПа	ε_p , %	K_M при -30°C	K_M при -40°C
БНКС-18АМН	4,5	20,0	402	0,22	0,06
БНКС-18АМН +ДОФ 10 м.ч.	1,8	15,2	612	0,37	0,21
БНКС-18АМН +ДОФ 15 м.ч.	1,4	13,4	618	0,42	0,23
БНКС-18АМН +ДОФ 20 м.ч.	1,4	13,0	648	0,44	0,26
БНКС-18АМН +ДОТФ 10 м.ч.	1,7	14,9	629	0,42	0,22
БНКС-18АМН +ДОТФ 15 м.ч.	1,7	14,0	587	0,44	0,23
БНКС-18АМН +ДОТФ 20 м.ч.	1,3	12,2	669	0,51	0,27

f_{100} , МПа – условное напряжение при 100% удлинении; f_p , МПа – условная прочность; ε_p , % - относительное удлинение; K_M – коэффициент морозостойкости; Q , % - степень набухания в среде СЖР-3 при 70°C в течении 72 часов; H , усл.ед. – твердость по Шору А.

Данные таблицы 1 показывают, что пластификаторы ДОФ и ДОТФ обеспечивают необходимые физико-механические свойства резины. С увеличением содержания пластификатора в резинах

наблюдается снижение прочностных показателей. Предполагается [3], что при введении небольших количеств пластификатора возникает упорядоченность молекул, что и вызывает повышение жесткости полимера. Дальнейшее увеличение количества пластификатора не приводит к упорядочению структуры полимера: жесткость уменьшается, прочность снижается. Также, на изменение прочности влияет химическое строение пластификатора (ДОФ и ДОТФ являются структурными изомерами, $M=390,6$ г/моль), что обуславливает меньшую разницу в значениях прочности резин.

Показано, что резины, пластифицированные ДОТФ, имеют более высокие показатели относительного удлинения, чем резины, пластифицированные ДОФ. Так, наибольший показатель относительного удлинения имеет резина с пластификатором ДОТФ в количестве 20 масс.ч.

Одним из основных назначений пластификаторов является улучшение низкотемпературных свойств, которые можно оценить с помощью коэффициента морозостойкости. Так, коэффициент морозостойкости при -30°C и -40°C у резин с пластификаторами значительно выше по сравнению с резиной без содержания пластификатора. Резины, пластифицированные ДОТФ имеют больший коэффициент морозостойкости, чем резины, пластифицированные ДОФ. Возможно, это связано с химическим строением пластификаторов.

Сравнивая результаты исследований, можно сказать, что ДОТФ являясь структурным изомером ДОФ, обеспечивает более высокие физико-механические и низкотемпературные свойства, чем ДОФ и может быть рекомендован для его замены. Тем более, ДОТФ считается наиболее экологичным пластификатором.

Список литературы

1. Тиниус К. Пластификаторы / К. Тиниус. – М.: Химия, - 1964. -91бс.
2. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. Большой справочник резинщика. Ч.2. Резины и резинотехнические изделия. – М.: ООО «Издательский цент «Техинформ» МАИ», 2012. – 648 с.
3. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-механические основы пластификации полимеров. – М.: Химия, 1982. – 224 с.

УДК 691.175:620.17

ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ НУЖД ДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Федоров А. Л., Петрова П. Н.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Введение. Полиоксиметилен (ПОМ), обычно называемый полиацеталь, является одним из основных технических термопластов из-за его высокой прочности, жесткости и химической стойкости [1]. Его используют для изготовления прецизионных деталей, от которых требуются высо-

кая жесткость, низкий коэффициент трения и стабильность размеров. Типичными областями применения ПОМ являются автомобильная, авиационная и электронная промышленности. Особенно привлекательной особенностью ПОМ является его превосходная устойчивость к набуханию или воздействию большинства химических веществ, включая углеводородные растворители, что делает его полезным в топливных системах [2]. Использование ПОМ в отраслях добывающей промышленности подразумевает сохранение материалом первоначальных свойств при контакте с нефтепродуктами. В рамках настоящего исследования были проведены физико-механические испытания образцов из ПОМ, выдержанных в среде бензина АИ-95 в течение различных периодов времени, для оценки степени влияния топлива на свойства материала.

Методы испытаний и материалы. В качестве материала для проведения испытаний был выбран полиоксиметилен марки Kerital F20-03 фирмы Korea Engineering Plastics (Ю. Корея). Данная марка полиоксиметилена является ненаполненной, относится к материалам средней вязкости расплава. Использовали следующую технологию переработки ПОМ в образцы: 1) в экструдер пластикордера Brabender PL-2200 при температуре зон 200°C подаются гранулы до заполнения объема экструдера; 2) после расплавления гранул, расплав полимера быстро нагнетается в форму (форма прямоугольных пластин), температура которой 70-80°C; 3) в форме расплав быстро затвердевает и извлекается из нее, не дожидаясь полного остывания; 4) из полученных пластинок материала вырезаются образцы для испытаний в форме лопаток.

Физико-механические свойства характеризовали относительным удлинением при разрыве, пределом прочности при растяжении и модулем упругости. Относительное удлинение, прочность при растяжении, модуль упругости определяли по ГОСТ 11262-80 на испытательной машине UTS 20K (Германия) при комнатной температуре и скорости перемещения подвижных захватов 50 мм/мин.

Образцы поместили в бензин АИ-95 и периодически изымали необходимое количество из бензина для проведения физико-механических испытаний.

Результаты и обсуждение. Результаты измерения физико-механических характеристик в зависимости от выдержки в бензине представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические характеристики образцов после выдержки в бензине

	Предел текучести, МПа	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение при пределе текучести, %	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, МПа
Исходный	59,6 ± 0,3	56,1 ± 0,9	11,2 ± 0,3	27,9 ± 3,5	2011 ± 35
После 0,5 мес.	56,1 ± 0,7	52,2 ± 0,7	11,3 ± 0,3	30,9 ± 0,9	1835 ± 22
После 1 мес.	58,5 ± 0,1	54,4 ± 0,5	12,3 ± 0,2	34,5 ± 1,2	1888 ± 30
После 2 мес.	59,2 ± 0,2	57,0 ± 0,6	11,3 ± 0,1	23,2 ± 1,7	1973 ± 4

Судя по данным, представленным в таблице 1, можно видеть, что в процессе выдержки образцов в среде бензина значения прочностей и модуля упругости вначале снижаются, а затем постепенно повышаются. Снижение прочности и модуля упругости, а также некоторое повышение относительного удлинения при разрыве в начале экспозиции связано с пластификацией образцов под воздействием бензина. Некоторое снижение твердости также наблюдали авторы в работе [3]. Размягчение образцов они объясняют влиянием компонентов топлив. Компоненты бензина проникая в межмолекулярные цепи вызывают значительно более легкое смещение макромолекулярных цепей относительно друг друга, вследствие чего, происходит снижение модуля упругости и прочности, с одновременным некоторым повышением относительного удлинения при разрыве. Однако, дальнейшее постепенное повышение прочности и модуля упругости объясняется изменением степени кристалличности образцов во время выдержки в бензине [4]. Подобного утверждения придерживаются и авторы [5], согласно которому увеличение жесткости может быть связано со вторичным процессом кристаллизации, которому способствует увеличение свободного объема между молекулами при набухании. К 2 месяцам экспонирования значения прочности и предела текучести возрастают до исходных значений, модуль упругости хоть и повысился, но не до исходного уровня. Вероятно, при дальнейшей выдержке, модуль упругости может достичь исходных значений. Испытания все еще не закончены, в данное время экспонирование в среде бензина продолжается.

Выводы. Показано, что выдержка в среде бензина приводит к некоторому снижению физико-механических характеристик образцов из ПОМ, при этом установлено, что, в зависимости от времени выдержки, происходит постепенное повышение прочности и предела текучести до уровня исходного материала. К 2-м месяцам экспонирования физико-механические показатели установились почти на исходном уровне. Таким образом можно заключить, что ПОМ не сильно подвергается изменениям под действием бензина и изделия из него с успехом могут быть применены в средах, контактирующих с бензином и другими нефтепродуктами.

Список литературы

1. Uthaman, N., Majeed, A., & Pandurangan. (2006). Impact Modification of Polyoxymethylene (POM). *e-Polymers*, 6(1).
2. Aronson, A., Tartakovsky, K., Falkovich, R., Rabaev, M., Gottlieb, M., Kozlovsky, A., & Levi, O. (2017). Failure analysis of aging in polyoxymethylene fuel valves using fractography and thermal-FTIR analysis. *Engineering Failure Analysis*, 79, 988–998.
3. Kass, M. D., Janke, C., Theiss, T., Pawel, S., Baustian, J., Wolf, L., & Koch, W. (2014). Compatibility Assessment of Plastic Infrastructure Materials to Test Fuels Representing Gasoline

Blends Containing Ethanol and Isobutanol. SAE International Journal of Fuels and Lubricants, 7(2), 457–470.

4. Baena, L., Zuleta, E., & Calderón, J. (2018). Evaluation of the Stability of Polymeric Materials Exposed to Palm Biodiesel and Biodiesel–Organic Acid Blends. *Polymers*, 10(5), 511.

5. Thompson, M. S., Northmore-ball, M. D., & Tanner, K. E. (2001). *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 12(10/12), 883–887.

УДК 691.168

АСФАЛЬТОБЕТОН ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА НА КИМБЕРЛИТОВЫХ КАРЬЕРАХ ЯКУТИ

Борисова А.А., Соколова М.Д.

ИПНГ СО РАН, Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Специфичность горных работ в северных и приравненных к ним районах страны заключается в суровом климате (низкие температуры, при их значительных сезонных и суточных перепадах, достигающих до 100 °С по сезонам и до 30 °С в сутки); многолетнемерзлом состоянии горных пород и высокой их абразивности в талом состоянии; высокой интенсивности разработки месторождений, исключительной территориальной разбросанности горных объектов в отсутствии к ним постоянных дорог; большой отдаленности работающих машин от ремонтных баз; низком уровне материальной обеспеченности и технического обслуживания машин из-за оторванности от основных районов страны, исключительно высоких издержках производства в связи с высокой стоимостью живого труда и большими транспортными расходами [1]. На кимберлитовых карьерах Якутии к общим влияющим факторам добавляется ряд уникальных особенностей: преобладание в составе движения карьерных автосамосвалов общей массой до 220 т; незначительная суточная интенсивность движения автосамосвалов (до 50 авт./сутки); неблагоприятные климатические и горно-геологические условия дорожного строительства, характеризующиеся сезонным переувлажнением грунтов и длительностью расчетного периода весенней распутицы (более 1 месяца); наличие грунтов, слагающих основание дорожных одежд с широким спектром варьирования классов, групп, подгрупп, типов, видов и разновидностей; практическое отсутствие в данном регионе горных пород, из которых можно организовать производство щебня; ограниченная ширина и крутые (до 360%) уклоны транспортных коммуникаций; стесненность и обводненность рабочей зоны, близость к взрываемым блокам; увеличение прочностных показателей пород по глубине залегания; недостаточная эффективность мер по проветриванию и вентиляции, и как следствие, сильная загазованность рабочей зоны [2-4].

В этих условиях повышение качества транспортных коммуникаций является одним из главных инструментов обеспечения безопасности персонала и эффективного функционирования оборудования. Для достижения наилучших результатов по продуктивности транспортировки горной массы на ответственных участках дорог кимберлитовых карьеров, целесообразно проектировать дороги с модифицированным асфальтобетонным покрытием, мало меняющим прочность и устойчивость под воздействием погодно-климатических факторов, дающим возможность их ремонта, содержания, и поддержания высоких транспортно-эксплуатационных качеств покрытия.

В представленной работе для модификации асфальтобетона применяли резиновую крошку и природный цеолит. В Республике Саха (Якутия) имеются богатые месторождения цеолитов, причем они располагаются в районах интенсивной горной разработки алмазных месторождений. Резинобитумную композицию готовили путем первоначального смешения резиновой крошки (7% от массы вяжущего) и цеолита (2% от массы резиновой крошки) в лопастном смесителе, а затем модификацией битума.

Результаты исследований показали (табл. 1), что все испытанные образцы соответствуют требованиям ГОСТ 9128-2013 «Смеси асфальтобетонные, полимерасфальтобетонные, асфальтобетон, полимерасфальтобетон для автомобильных дорог и аэродромов. Технические условия». Образцы на основе модифицированного резинобитума характеризуются улучшенными, по сравнению с базовым асфальтобетоном, физико-механическими характеристиками.

Таблица 1 – Физико-механические свойства модифицированного асфальтобетона

показатель	ГОСТ 9128-2013	Базовый асфальтобетон	Модифицированный асфальтобетон
$R_{сж0}$, МПа	<10,0	8,12	8,57
$R_{сж20}$, МПа	2,2	4,25	5,59
$R_{сж50}$, МПа	0,9	1,55	2,44
R_p , МПа	2,5-6,0	3,83	3,96
$R_{сж}^B$, МПа	–	4,30	6,14
ρ_m , г/см ³	–	2,19	2,27
$V_{пор}^M$, %	14-19	17,16	17,06
$V_{пор}^0$, %	2,5-5,0	4,20	3,31
W , %	1,5÷4,0	3,62	2,38
K_B	>0,90	1,01	1,10
$K_{50/0}$	–	0,19	0,28
$K_{50/20}$	–	0,36	0,44

где $R_{сж0,20,50}$ – предел прочности при сжатии, при 0, 20, 50 °С соответственно; R_p – предел прочности на растяжение при расколе; $R_{сж}^B$ – предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов; ρ_m – плотность; $V_{пор}^M$ – пористость минеральной части; $V_{пор}^0$ – остаточная пористость; W – водонасыщение; K_B – коэффициент водостойкости; $K_{50/0}$ – коэффициент температурной чувствительности; $K_{50/20}$ – коэффициент теплостойкости

Модификация битума сопровождается эффектом прироста прочности: при 50°C – на 35%, при 20 °C – на 24%. Разность между остаточной пористостью и водонасыщением, которая характеризует объем замкнутых пор в смесях [5] модифицированных композитов, на 20-38% выше, чем в случае применения исходного битума, что следует из таблицы 2. Показатель коррелирует с данными водонасыщения (ниже исходного на 34%) и водостойкостью асфальтобетонов (выше исходного на 8%).

Большую информацию позволяет получить анализ коэффициентов температурной чувствительности R_{50}/R_0 и теплостойкости R_{50}/R_{20} . Модифицированный асфальтобетон менее чувствителен к температурным перепадам и более теплостойкий. Улучшение свойств композитов, содержащих активированный модификатор можно объяснить тем, что минеральная часть модификатора битума (цеолит) после механоактивации, характеризуется наличием новых поверхностей, свободных радикалов, изменением структуры поверхностных слоев частиц [6]. Такой высокоактивный материал может выступать в качестве заполнителя микропор в асфальтобетоне, позволяя реализовать при этом высокоэластические свойства резины.

Важным критерием выбора материала является оценка его морозостойкости, т.к. Республика Саха (Якутия) характеризуется резко-континентальным климатом, высокой солнечной активностью в летний период и низкими температурами в зимний. Результаты исследований морозостойкости базового и модифицированного асфальтобетона показали, что у образцов, после 25 циклов замораживания и оттаивания прочность при сжатии снижается на величину не более 15% от первоначальной. Коэффициент морозостойкости модифицированного асфальтобетона (0,91) выше показателей базового (0,85) на 7%.

Результаты исследований характеристик асфальтобетонов показали, что физико-механические свойства модифицированных композитов превосходят свойства базового асфальтобетона. Наблюдается прирост прочности, повышение водостойкости, теплостойкости, морозостойкости, снижение пористости и температурной чувствительности материала. Однако, для получения эффекта от модификации, необходимо соблюдение всех правил технологического регламента укладки дорожной одежды, при соответствии конструкций дорожных одежд реальным условиям их эксплуатации и параметров дорожно-строительных машин, использующихся на карьерах, параметрам технологических автодорог и карьерных автосамосвалов.

Работа выполнена в рамках выполнения Госзадания № 0377-2018-0001

Список литературы

1. Ишков А.М., Кузьминов М.А., Зудов Г.Ю. Теория и практика надежности техники в условиях Севера / Отв.ред В.П. Ларионов. – Якутск: ЯФ ГУ «Изд-во СО РАН», 2004. – 3130с.

2. Формирование рабочей зоны глубоких кимберлитовых карьеров / А.Н. Акишев, И.В. Зырянов, Б.Н. Заровняев, Г.В. Шубин, В.Ф. Колганов, А.Г. Журавлев, А.С. Курилко, М.Д. Соколова.– Новосибирск: Наука, 2014. – 214 с.
3. Зырянов И.В. Повышение эффективности систем карьерного автотранспорта в экстремальных условиях эксплуатации: дисс. на соиск. учен. степ. док. тех. наук (05.05.06) / И.В. Зырянов; СПбГГИ.– СПб., 2006. – 378 с.
4. Заровняев Б.Н. Основные направления совершенствования разработки глубоких алмазных месторождений / Б.Н. Заровняев, А.Н. Акишев, В.Ф. Колганов, С.Л. Бабаскин, Г.В. Шубин, А.Д. Андросов, И.Н. Гоголев // Природные ресурсы и экология Дальневосточного региона: матер. форума, 2013. – С. 285-289.
5. Гохман Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон. Учебно-методическое пособие / Л.М. Гохман – М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2008. – 117 с.
6. Киселев В.П. Оценка адгезионных и когезионных свойств модифицированных дорожных битумов / В.П. Киселев, А.А. Ефремов, М.Б. Бугаенко, Д.Л. Гурьев, Н.В. Кеменев, В.С. Филимонов // Вестник ТГАСУ. – 2010. – № 4. С. 129-138.

УДК 622.279.72:622.691.4

МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА ЯКУТИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АСФАЛЬТОВЫХ БЕТОНОВ

Макаров В.С.¹, Копылов В.Е.², Буренина О.Н.²

¹*Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, г. Якутск*

²*Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск*

Транспортная отрасль Республики Саха (Якутия) несомненно, является важной составляющей экономики, а также вносит особый вклад в освоение ее территорий. Транспортная отрасль включает в себя различные виды транспорта, такие как наземный (автомобильный и железнодорожный и т.п.), водный, воздушный и трубопроводный. Автомобильный транспорт играет важную роль для республики, так как, при крайне низком уровне развития железных дорог, автомобильные дороги зачастую являются единственными наземными путями сообщения.

Автомобильные дороги – это объект транспортной инфраструктуры, предназначенный для движения транспортных средств и включающий в себя земельные участки в границах полосы отвода автомобильной дороги и расположенные на них или под ними конструктивные элементы (дорожное полотно, дорожное покрытие и подобные элементы) и дорожные сооружения, являющиеся ее технологической частью [1].

В зависимости от расчетной интенсивности движения, автомобильные дороги принято делить на 5 категорий, каждой из которых соответствуют некоторые конструктивные особенности, в том числе и тип покрытия [2]. К примеру, у дорог V технической категории преимущественным является низший тип дорожной одежды, которому может соответствовать покрытие из грунтов, армированное геосинтетическим материалом.

Сеть автомобильных дорог на территории республики имеет протяжённость свыше 30 тыс. км, из которых более половины представлены автозимниками. Всего данная сеть включает 19,8 тыс. км (65 %) дорог общего пользования, из них с твёрдым покрытием - 7,36 тыс. км [3].

В настоящее время ведется активная работа по приведению сети федеральных автомобильных дорог, находящихся на территории Республики Саха (Якутия) к III технической категории. Основным материалом для строительства покрытий автомобильных дорог III категории является асфальтобетон (таблица 1).

Таблица 1. Типы дорожных одежд и соответствующие им виды покрытий в зависимости от категории а/д [2]

Категории автомобильных дорог	Типы дорожных одежд	Основные виды покрытий
I	Капитальные	Асфальтобетонные. Цементобетонные монолитные, железобетонные, монолитные и сборные или из предварительно напряженного железобетона, армобетонные сборные и монолитные.
II		
III	Облегченные	Асфальтобетонные. Из щебня, гравия и песка, обработанных вяжущими.
IV	Переходные	Щебеночные и гравийные; из грунтов и каменных материалов, обработанных вяжущими или армированных геосинтетическими материалами.
V	Низшие	Из грунтов, армированных геосинтетическим материалом или улучшенных добавками.

Асфальтобетонная смесь или асфальтовый бетон (асфальтобетон) – это рационально подобранная смесь минеральных материалов (щебня (гравия) и песка с минеральным порошком или без него) с битумом, взятых в определенных соотношениях и перемешанных в нагретом состоянии [4]. Данный материал хорошо зарекомендовал себя в дорожном строительстве, за ряд положительных свойств, таких как высокая прочность, высокая несущая способность, а также отличные показатели пластичности.

Производство асфальтобетона на территории республики, в связи с ее специфическими условиями осложнено, так как должно учитывать некоторые факторы. К таким факторам относят короткий период строительства, суровые климатические условия с наличием вечной

мерзлоты и высоким перепадом температур, большие расстояния от мест изготовления минеральных и органических материалов до участков строительства автомобильных дорог, а также существование большого количества рек и в связи с этим необходимость в паромных переправах. Соответственно, каждый данный фактор ведет к существенному удорожанию производства работ. Очевидным выходом из данной ситуации является то, что при подборе состава асфальтобетона необходимо обратить внимание на использование местных материалов, снижающих стоимость строительства. Однако не в каждом районе республики существуют производства по изготовлению минеральных материалов. Данная проблема является актуальной в сложившихся условиях. В связи с этим перед транспортной отраслью стоит важнейшая задача по расширению номенклатуры материалов, пригодных для дорожного строительства.

Щебень, входящий в состав асфальтобетонной смеси, в основном производится из известняка, тогда как согласно ГОСТ 8267-93 и ГОСТ 9128-2013 существует возможность применения в качестве альтернативы щебню гравия.

Известно, что в ряде работ исследована возможность использования пористых заполнителей для асфальтобетона, произведенного из местного сырья. Асфальтобетон, имеющий в составе пористый заполнитель имеет высокую теплостойкость и низкую трещиностойкость по сравнению с асфальтобетоном на плотном заполнителе [7, 8]. Также описаны способ использования различных промышленных отходов и шлаков аппарата ТЭЦ, которые снижают битумоемкость асфальтобетона, а также повышают прочностные и деформационные характеристики асфальтобетона [9, 10]. Используемые в качестве минерального порошка горючие сланцы, могут улучшить трещиностойкость и теплоустойчивость асфальтобетона благодаря высокой пористости сырья [11].

В Институте проблем нефти и газа СО РАН ведутся активные поисковые исследования материалов, пригодных для использования при строительстве автомобильных дорог. Так, например, асфальтобетон с применением минерального порошка из природного цеолита (Сунтарский район) обладает большими показателями предела прочности при сжатии. Также, благодаря наличию на поверхности зерен минерального порошка оксидов металлов и развитой удельной поверхности, данный асфальтобетон показывает повышенную структурирующую способность по отношению к битуму, что положительно сказывается на прочности материала [12]. Исследования показали, что использование в качестве минерального порошка для производства асфальтобетонов природных бурых углей, позволяет не только улучшить физико-механические свойства асфальтобетонов, но и снизить стоимость их производства, при этом полученные материалы обладают всеми необходимыми характеристиками, предъявляемыми требованиями действующих стандартов [13].

Применение поверхностно-активных веществ в асфальтобетоне (активация) позволит повысить сцепление битума с поверхностью минеральных материалов. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – химические соединения, адсорбирующиеся на поверхности раздела фаз (тел) и образующие на ней слой повышенной концентрации [14]. Присутствие ПАВ существенно улучшает условия смачивания поверхности частиц битумом и способствует образованию хемоадсорбционных связей на границе раздела фаз [15]. Активация – это процесс обработки свежесформованных поверхностей материала активаторами или поверхностно-активными веществами, для увеличения активности поверхности материала. Так, предварительная активация минерального порошка нефтяными шламами, повышает силы межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз «минеральный материал – вяжущее», что приводит к улучшению физико-механических свойств, а/б [16]. Помимо этого, активация минеральных порошков позволяет добиться снижения расхода битума в асфальтобетонах, улучшить распределение частиц минерального порошка в структуре а/б [17].

Щебеночно-мастичный асфальтобетон (ЩМА) – это щебеночно-битумная смесь, состоящая из щебеночного скелета, в котором все пустоты между крупным щебнем заполнены смесью битума с дробленным песком. В отличие от традиционных асфальтобетонов ЩМА характеризуется повышенным содержанием щебня и битума. Щебеночно-мастичный асфальтобетон с применением стабилизирующей добавкой из природного цеолита характеризуется повышенной водостойкостью, трещиностойкостью и сдвигостойкостью, что обеспечивает получение щебеночно-мастичных асфальтобетонов с повышенными физико-механическими показателями [18].

Опыт, полученный при проведении исследований в Институте проблем нефти и газа СО РАН показывает, что поиск альтернативных материалов, пригодных для строительства автомобильных дорог дает не только возможность улучшить качество дорожных покрытий, но и снизить стоимость их производства.

Список литературы

1. Федеральный закон №257-ФЗ от 08.11.2007 «Об автомобильных дорогах и о дорожной деятельности в Российской Федерации и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации».
2. СП 34.13330.2012 Автомобильные дороги. Актуализированная редакция СНиП 2.05.02-85.
3. О транспортной стратегии Республики Саха (Якутия), Постановление от 31 мая 2004 года № 258.

4. ГОСТ Р 9128-2013. Смеси асфальтобетонные, полимерасфальтобетонные, асфальтобетон, полимерасфальтобетон для автомобильных дорог и аэродромов. Технические условия.
5. ГОСТ 8267-93 Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия (с Изменениями N 1-4).
6. ГОСТ 9128-2013 Смеси асфальтобетонные, полимерасфальтобетонные, асфальтобетон, полимерасфальтобетон для автомобильных дорог и аэродромов. Технические условия.
7. Прокопец В.С. Физико-механические и деформативные свойства асфальтобетонов на пористом заполнителе / В.С. Прокопец, В.Д. Галдина, Г.И. Надыкто, Г.А. Подрез // Вестник СибАДИ: Научный рецензируемый журнал. – 2009. – выпуск 2 (12).
8. Прокопец В.С. Оптимизация рецептурных и технологических факторов при изготовлении битумоминеральных композиций на пористом заполнителе / В.С. Прокопец, В.Д. Галдина, Г.А. Подрез // Вестник СибАДИ: Научный рецензируемый журнал. – 2012. – выпуск 2 (24).
9. Пугин К.Г. Использование отходов металлургии в асфальтобетонах / К.Г. Пугин // Строительные материалы. – 2011. - №10.
10. Ярмолинская Н.И. Дорожный асфальтобетон с применением минеральных порошков из техногенных отходов промышленности: учеб. пособие / Н.И. Ярмолинская. – 2-е изд., перераб. и доп. – Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2007.
11. Галдина В.Д. Минеральные порошки из горючих сланцев / В.Д. Галдина, Е.В. Гурова, О.И. Кривонос, Е.Н. Терехова, Г.В. Плаксин, Е.А. Райская // Наука и техника в дорожной отрасли – 2015. – № 2.
12. Копылов В.Е. Минеральное сырье Республики Саха (Якутия) для производства асфальтобетонов / В.Е. Копылов, О.Н. Буренина // Интернет-журнал Науковедение. - 2016. - № 1 (32).
13. Копылов В.Е. Минеральные порошки из местного сырья для производства асфальтобетонов / В.Е. Копылов, О.Н. Буренина // Материалы для технических устройств и конструкций, применяемых в Арктике. Сборник докладов конференции. ФГУП ВИАМ. Москва, 2015.
14. Большая Российская энциклопедия [Электронный ресурс]. URL: <https://bigenc.ru/>.
15. Гезенцвей, Л.Б. Асфальтовый бетон из активированных минеральных материалов. М.: Стройиздат, 1971. 255 с.
16. Копылов В.Е. Оценка возможности применения нефтепродуктов для активации минеральных компонентов асфальтобетонов / В.Е. Копылов, О.Н. Буренина // Актуальные вопросы в науке и практике: сборник статей по материалам V международной научно-практической конференции. – Уфа – 2018.
17. Копылов В.Е. Физико-химическая активация поверхности минеральных порошков / В.Е. Копылов, Е.А. Павлова // Развитие технических наук в современном мире: сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. – Воронеж – 2017.

18. Евлева С.Д. Стабилизирующие добавки из местного сырья для щебеночно-мастичного асфальтобетона, эксплуатируемого в условиях Республики Саха (Якутия): магистерская диссертация. Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, Якутск, 2018.

УДК 620.178.169

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ГИДРОАБРАЗИВНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФУТЕРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ЭЛАСТОМЕРОВ**

Антоев К.П., Борисова А.А.

Институт проблем нефти и газа СО РАН

На предприятиях горнодобывающей промышленности гидравлический транспорт участвует в важнейших технологических операциях: доставки и обогащения горной массы руд, удаление отходов их обогащения; земляных работах при строительстве карьеров, технологических дорог, дамб и т.п. Особо жесткие требования предъявляются к транспортным системам горнодобывающих предприятий, эксплуатирующимся в условиях многолетней мерзлоты [1]. К преимуществам гидравлического транспорта относятся высокая производительность и большая длина транспортирования без перегрузок по сложной трассе с подъемами под любым углом и по вертикали; возможность исключения механического оборудования на трассе трубопровода; несложное техническое обслуживание; возможность совмещения транспортирования с некоторыми технологическими процессами («мокрым» обогащением полезных ископаемых, гашением и гранулированием шлаков, сортированием по крупности и т.п.); возможность полной автоматизации и, следовательно, невысокая трудоемкость. Недостатками гидравлического транспорта, сужающими область его применения, являются ограничения по роду и характеристикам перемещаемых грузов, в частности, по их крупности, что вызывает необходимость дробления груза; увеличенный расход энергии; потребность в больших количествах воды; опасность замерзания в зимних условиях [2]. Тем, не менее, указанные недостатки в каждом конкретном случае экономически оправдываются и по сравнению с другими технологиями могут быть не так критичны. Для повышения эффективности гидротранспортных систем (ГТС) следует особо обратить внимание на решение проблемы снижения износа трубопроводов ГТС при перемещении абразивных грузов. В работах [3-4] показано, что отказы, вызванные гидроабразивным износом, нарушают стабильность работы предприятий, приводят к излишним простоям и потерям транспортируемого продукта (до 50%), увеличивают эксплуатационные расходы.

Общеизвестно, что основным фактором проявления гидроабразивного износа является коррозия применяемых металлических деталей, поэтому поверхностная модификация металлических труб перспективными антикоррозионными покрытиями или полная замена металла на другие материалы (в основном на полимерные) могут коренным образом решить проблему коррозии поверхности труб [5-6].

В связи с этим разработка новых методов исследования гидроабразивного износа в условиях приближенных к реальным эксплуатационным, его влияние на структурные изменения материала трубопроводов являются актуальными и могут дать основу для расчетов по прогнозированию срока службы ГТС.

Анализ методик исследования гидроабразивного износа [6-7] показывает, что в настоящее время не существует стандартизованного метода, и каждый из известных методов имеет как преимущества, так и недостатки.

В данной работе представлено устройство, разработанное для изучения процессов абразивного изнашивания футеровочных материалов. Основное преимущество устройства заключается в обеспечении уменьшения габаритов установки, возможности одновременного исследования износостойкости различных материалов и покрытий при моделировании течения гидроабразивной среды в широком диапазоне скоростей, повышении информативности испытаний.

На рисунке 1 а представлено устройство в продольном разрезе, на рисунке 1 б показано поперечное сечение устройства.

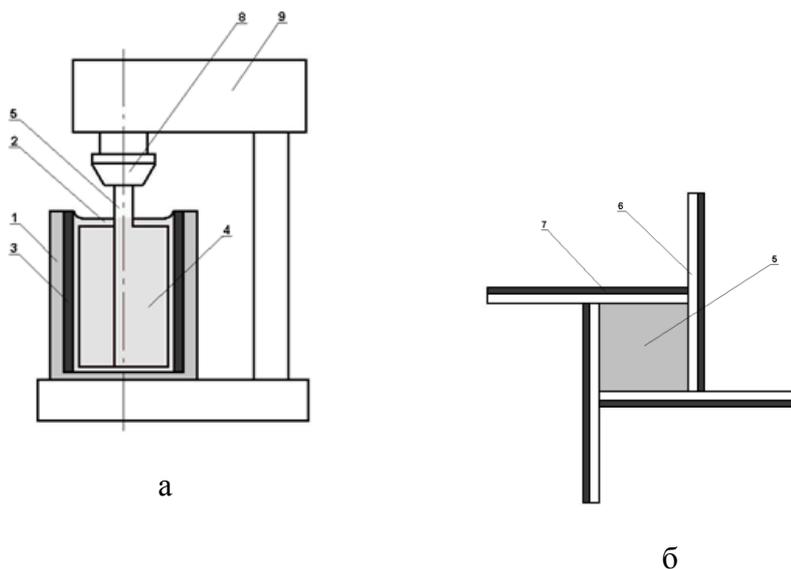


Рис. 1. – Принципиальная схема устройства: а – в продольном разрезе, б – поперечное сечение смесителя. Где 1 – сосуд, заполняемый гидроабразивной средой (2); 3 – исследуемое покрытие или материал; 4 – смеситель в виде многогранного стержня (5); 6 – пластины с нанесёнными на их поверхность исследуемыми покрытиями или материалами (7); 8 – патрон; 9 – вертикально-сверлильный станок.

В ходе проведения испытаний на предлагаемом устройстве возможно измерение линейного и массового износа различных покрытий и материалов при гидроабразивном воздействии в зависимости от характеристик абразивных частиц и их концентрации в водной среде, скорости вращения, продолжительности истирания.

Разработанное устройство использовано для изучения процессов абразивного изнашивания стеклопластиковых труб. При небольшой плотности стеклопластики обладают высокими физико-механическими характеристиками (прочность на уровне металлических сплавов и стали), износо- и агрессивностойкостью, в т.ч. коррозионностойкостью, широким диапазоном рабочих температур (табл. 1). Этот композитный материал обладает высокой ремонтпригодностью, техническое обслуживание в случае повреждений не представляет больших проблем [8].

Таблица 1 – Физико-механические свойства различных трубных материалов [8]

Физико-механические свойства	стеклопластик	ПВХ	сталь
Диапазон рабочих температур, °С	-60...+100	-10...+66	-70...+450
Коррозионная стойкость	+	+	–
Плотность, т/м ³	1,6–2,0	1,4	7,8
Разрушающее напряжение при растяжении, МН/м ³	410–1180	41–4,8	410–480
Предел прочности при изгибе, МН/м ³	690–1240	30–110	400
Модуль упругости при растяжении, ГПа	21–41	2,8	210
Коэффициент линейного расширения, 10–6°С ⁻¹	5–14	54–75	11–14
Коэффициент теплопроводности, Вт/м*К	0,3–0,35	0,3	46

Тем не менее, наиболее износостойкими являются полиуретаны, основным сдерживающим фактором их использования является высокая стоимость. Поэтому они применяются в качестве покрытий.

Испытанные полиуретановые покрытия характеризуются следующими показателями (табл. 2).

Таблица 2 – Физико-механические свойства полиуретанового покрытия ЭП СКУ ПТ-74

№	Наименования показателя	Требования ТУ 2294-005-24064306-2012 ЭП СКУ ПТ-74	Результаты анализа партии
1.	Внешний вид изделия	Монолитный резиноподобный материал без посторонних включений	Соответствует
2.	Условная прочность при растяжении, МПа (кгс/см ²), не менее	5(49)	7,5(74)
3.	Относительное удлинение при разрыве, % не менее	500	1200
4.	Относительное остаточное удлинение, % не более	20	5

5.	Условное напряжение при 100% удлинении, МПа (кгс/см ²), не менее	1,1 (10,8)	1,6 (15,7)
6.	Твердость по Шору А, условные единицы	55-65	55-65
7.	Диапазон рабочей температуры, °С	-60 +100	-60 +100
8.	Соотношение форполимера ЭП SKU ПТ-74 (NCO 6.0%) к отвердителю марка 5, масс. ч.	-	100:46,8

Экспериментальная проверка показала эффективность разработанного устройства для испытаний материалов при гидроабразивном воздействии. Проведенные исследования позволяют получить информацию об износостойкости различных материалов и покрытий при воздействии гидроабразивной среды.

Применение разработанного устройства для оценки работоспособности гидротранспортных систем, особенно важно для горно-обогатительных фабрик

Список литературы

1. Акишев А.Н., Зырянов И.В., Заровняев Б.Н., Шубин Г.В., Колганов В.Ф., Журавлев А.Г., Курилко А.С., Соколова М.Д. Формирование рабочей зоны глубоких кимберлитовых карьеров//Новосибирск: Наука, 2014. – 214 с.
2. Минаев В.М. Эксплуатационная надежность технологического оборудования углеобогатительных фабрик. – М.: Недра, 1971. 136 с.
3. Островский В.Г., Пещеренко С.Н., Каплан А.Л. Методика моделирования гидроабразивного износа ступеней нефтяных насосов. // Горное оборудование и электромеханика, 2011. №12. С. 38 – 42.
4. Kapil Chawla, Kamaljeet Singh, Naveen Saini, Jagdeep Singh. Erosion wear behavior of chromium coated steel 304 and grey cast iron // International Journal of Innovative Research in Science, Engenering and Tehnology, 2013. Vol. 2. Issue 9. 4567-4575 pp.
5. Глухова О.В., Фаттахов М.М. Эффективность применения трубопроводов из полиэтиленовых труб // Нефтегазовое дело, 2006. № 2. (электронный ресурс, режим доступа http://www.ogbus.ru/authors/Glukhova/Glukhova_2.pdf)
6. Веселовский Д.Р., Савицкий Н.В., Веселовский Р.А. Исследования гидроабразивного износа ремонтных полимерных композиций // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. научн. тр. – Днепропетровск: ПГАСА, 2008. Вып.47. С. 165-168.
7. Бранзбург А., Коврига В., Пуце В. Пульпопроводы: от Дармштадского метода к Дармштадскому ресурсу // Полимерные трубы. № 1 (47), 2015. С. 52-53.
8. Преображенский А.И. Стеклопластики – свойства, применение, технологии // Главный механик. 2010, № 5. С. 27-36.

УДК 678.7-021.321

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРГИДРИНОВОГО КАУЧУКА МАРКИ «HYDRIN T6000»

Давыдова М.Л., Халдеева А.Р., Соколова М.Д.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Известно, что резина представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из полимерной основы – каучука и различных ингредиентов, каждый из которых имеет свою важную функцию как в процессе переработки резиновых смесей, так и в придании резинам определенных свойств. Для получения резин необходимо осуществить правильное построение рецептуры резиновых смесей. Кроме каучука в резиновую смесь входят вулканизирующие агенты, ускорители, активаторы, противостарители, пластификаторы, наполнители, мягчители и многие другие химические вещества. От правильного построения рецептуры резиновых смесей зависит, в конечном счете, получение резин с наилучшим комплексом свойств [1,2].

В представляемой работе приведены результаты исследования влияния вулканизирующей системы на свойства резины на основе эпихлоргидринового каучука Hydrin T6000 компании «ZeonCorporation» (США, Япония). Вулканизирующая система, состоящая из основного вулканизирующего агента, ускорителей, активаторов и соагентов, позволяет регулировать параметры смеси в процессе изготовления изделия, так и конечные свойства резин.

Hydrin T6000 представляет собой тройной термополимер эпихлоргидрина (ЭХГ - 12,4%), пропиленоксида (ПО - 83,7%) и аллилглицидилового эфира (АГЭ - 3,9%). Он обладает самой низкой температурой стеклования ($T_{ст} - 60^{\circ}\text{C}$) из всех торговых марок эпихлоргидриновых каучуков, представленных данной компанией и, тем самым, является перспективным каучуком для создания на его основе морозостойких резин.

Наличие ЭХГ в Hydrin T6000 придает резине на его основе гибкость цепи, эластичность, маслостойкость, озоностойкость, ПО – высокую морозо-, маслостойкость и эластичность, а АГЭ дает способность к серной и пероксидной вулканизации.

На первом этапе работы было исследовано влияние количества серы и разной двойной системы ускорителей на свойства резины. Были изготовлены шесть резиновых смесей. Дозировка серы в резиновых смесях составляет 1 масс.ч., 1,5 масс.ч. и 2 масс.ч. Первая тройка смесей содержит двойную систему ускорителей, состоящую из каптакса (МВТ) и тиурама (ТМТД) в количестве по 0,5 масс.ч. Вторая тройка смесей – альтакс (МВТС) и дифенилгуанидин (DPG) по 0,5 масс.ч. Резиновые смеси также включают следующие ингредиенты, масс.ч.: технический углерод N550 - 80,0; оксид цинка - 3,0; оксид магния - 1,0; стеариновую кислоту - 1,5; дибутилсебацинат - 10,0 и N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин бРРД -

1,0. Смеси изготовлены на вальцах в течение 30 мин. Вулканизацию образцов проводили при температуре 155° С в течение 20 мин. Для изучения свойств резин были проведены следующие виды испытаний: вулканизационные характеристики по ГОСТ 12535-84 на реометре RPA 2000 фирмы «Альфа Технолоджик», упругопрочностные по ГОСТ 270-75, стойкость к воздействию углеводородных сред по ГОСТ 9.030-74 (метод А), износостойкость при абразивном истирании по ГОСТ 23509-79 (метод А), относительная остаточная деформации сжатия по ГОСТ 9.029-74, стойкость при низких температурах по ГОСТ 408-78.

В таблице 1 приведены результаты исследования свойств резин с разной дозировкой серы и различной двойной системой ускорителей.

Таблица 1. Свойства резин

Показатели	Т6000+1	Т6000+1,5	Т6000+2	Т6000+1	Т6000+1,5	Т6000+2	
	масс.ч. S	масс.ч. S	масс.ч. S	масс.ч. S	масс.ч. S	масс.ч. S	
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	
	0,5 масс.ч каптакса 0,5 масс.ч. тиурама			0,5 масс.ч альтакса 0,5 масс.ч.гуанидина			
	Вулканизационные характеристики резиновой смеси (при 155 °С в течение 30 мин)						
М _{мин} , кПа	147,1	140,6	142,5	136,5	128,9	117,8	
М _{макс} , Па	1734,5	1853,4	1846,7	1161,4	1198,7	1167,1	
t _s , мин	2,08	1,94	1,85	4,25	3,65	3,95	
t ₉₀ , мин	16,30	17,53	18,20	22,02	21,70	22,21	
v, мин ⁻¹	7,03	6,41	6,12	5,63	5,54	5,30	
	Свойства резины						
f _p , МПа	10,8	10,2	9,7	10,3	10,5	10,3	
f ₁₀₀ , МПа	5,8	5,8	6,4	3,0	3,5	3,9	
ε _p , %	227	200	170	525	471	367	
ОДС, % 100°Сx72ч	84	88	89	92	95	95	
ΔV, см ³	0,060	0,066	0,067	0,062	0,059	0,060	
ΔQ, % 70°С x24ч	СЖР-1	-0,036	-0,32	-0,66	0,165	-0,31	-0,67
		И-50А	2,03	2,09	1,24	2,14	1,83
к _м при -55 °С	0,484		0,453	0,439	0,201	0,229	0,277

М_{мин}, кПа – минимальный крутящий момент; М_{макс}, кПа – максимальный крутящий момент; t₁₀, мин – время начала подвулканизации; t₉₀, мин – оптимальное время вулканизации; v, мин⁻¹ - скорость вулканизации; f₁₀₀, МПа – условное напряжение при 100% удлинении; f_p, МПа – условная прочность при растяжении; ε_p, % – относительное удлинение при разрыве; ОДС, % – относительная остаточная деформация сжатия; ΔQ, % – степень набухания; ΔV, см³ – объемный износ при абразивном истирании; к_м - коэффициент морозостойкости при растяжении.

Из табл. 1 следует, что резины с разной системой ускорителей имеют различное влияние на реометрические параметры. Образцы резин с системой «каптакс – тиурам» характеризуются наибольшими значениями крутящего момента, скорости вулканизации, меньшим временем начала подвулканизации и оптимума вулканизации по сравнению с образцами, содержащими систему «альтакс-гуанидин». Резины с системой «альтакс-гуанидин» обладают меньшим индукционным периодом, но большим временем достижения оптимума.

Результаты исследования физико-механических свойств резин показали, что значения условной прочности при растяжении у всех резин находятся на одном уровне. Образцы резин, содержащих систему ускорителей «каптакс-тиурам» характеризуются повышенными значениями условного напряжения при 100% удлинении более чем на 60% и в 2 раза меньшими значениями относительного удлинения при разрыве по сравнению с системой «альтакс-гуанидин».

Показано, что все вулканизаты на основе Hydrin T6000 обладают высокой маслостойкостью в среде масел СЖР-1 и И-50А, а также высокой абразивной износостойкостью. Однако они характеризуются низкой восстанавливаемостью после снятия нагрузки (более 80%), что можно судить по высоким значениям ОДС.

Результаты низкотемпературных исследований показали высокую морозостойкость у резин, содержащих систему «каптакс-тиурам» по сравнению с «альтакс-гуанидин»: их коэффициент морозостойкости при растяжении при минус 55 °С выше примерно в 2 раза.

Таким образом, результаты исследования показали примерно одинаковый уровень упруго-прочностных, износо-, маслостойких и релаксационных свойств резин, содержащих разное количество серы и систему ускорителей. Однако резины, содержащие систему «каптакс-тиурам» отличились высокой морозостойкостью. Следует отметить, что с увеличением дозировки серы на поверхности образцов №3, 5, 6 наблюдается выцветание.

Исходя из вышеизложенного, для Hydrin T6000 наиболее оптимальной системой ускорителей является «каптакс-тиурам». При этом не рекомендуется превышать дозировку серы выше 1,5 масс.ч..

Далее с целью улучшения релаксационных свойств (уменьшения значения ОДС) было произведено увеличение в резиновой смеси дозировок каптакса и тиурама до 1,5 масс.ч. Известно, что увеличение содержания ускорителей в смесях приводит к повышению термостойкости вулканизатов и сопротивления накоплению остаточной деформации [3]. Состав резиновой смеси аналогичен предыдущим смесям. Содержание серы - 1,5 масс.ч. В таблице 2 приведены результаты исследования свойств резин, содержащих по 0,5 масс.ч. и 1,5 масс.ч. каптакса и тиаурама.

Таблица 2. Свойства резин с разным количеством системы ускорителей
«каптакс-тиурам»

	Вулканизационные характеристики резиновой смеси (при 155 °С в течение 30 мин)							
	$M_{мин}$, кПа	$M_{макс}$, Па	t_s , мин	t_{90} , мин	v , мин ⁻¹			
Т6000 «каптакс-тиурам» по 0,5 масс.ч	140,6	1853,4	1,94	17,53	6,41			
Т6000 «каптакс-тиурам» по 1,5 масс.ч	553	1846,2	0,76	12,45	8,55			
	Свойства резин							
	f_p , МПа	f_{100} , МПа	ϵ_p , %	ОДС, % 100°Сх72 ч	ΔV , см ³	ΔQ , % 70°С х24ч		k_m при -55 °С
СЖР-1		И-50А						
Т6000 «каптакс-тиурам» по 0,5 масс.ч	10,2	5,8	200	88	0,066	-0,32	2,09	0,453
Т6000 «каптакс-тиурам» по 1,5 масс.ч	10,1	6.6	203	44	0,058	1,51	2,33	0,451

Показано, что с повышением содержания в резине ускорителей наблюдается увеличение скорости вулканизации, уменьшение времени достижения оптимума свойств и значения условного напряжения при 100 % удлинении при сохранении уровня условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве.

Морозо-, масло-, износостойкость резин находится на одном уровне. Однако, как и предполагалось увеличение дозировки ускорителей привело к значительному улучшению релаксационных свойств резины, что можно судить по уменьшению значения ОДС в 2 раза.

Таким образом, получены резины на основе эпихлоргидринового каучука Hydrin Т6000, обладающие высокими морозо-, износо-, маслостойкостью и релаксационными свойствами при удовлетворительном уровне упруго-прочностных характеристик. При этом для Hydrin Т6000 двойная система «каптакс-тиурам» показала себя наиболее эффективной системой ускорителей. Резины, содержащие ее, отличаются высокой морозостойкостью. Улучшение релаксационных свойств достигается при использовании системы «каптакс-тиурам» в количестве по 1,5 масс.ч.

Работа выполнена в рамках Госзаказа Министерства науки и высшего образования РФ (№ 0377-2018-0001).

Список литературы

1. Охотина Н.А., Курбангалеева А.Р., Панфилова О.А. Сырье и материалы для резиновой промышленности: учебное пособие. Казань: КНИТУ, 2015. – 112 с.
2. Большой справочник резинщика. Часть 1 . Каучуки и ингредиенты/ Под. ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова– М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.
3. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. Учебник для вузов. М.: Изд. НППА «Исток», 2009. – 504 с.

УДК 678.743.41:661.666

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Маркова М.А., Петрова П.Н.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Политетрафторэтилен является перспективной основой для композитов, используемых в качестве деталей в узлах трения, так как обладает предпочтительным комплексом физико-механических и триботехнических свойств, что обуславливает их широкое использование в узлах трения машинного оборудования нефтехимических, нефтеперерабатывающих и горнодобывающих производств. Основными его недостатками является низкая износостойкость и способность к необратимым деформациям под действием нагрузки, из-за которых его почти невозможно использовать под высоким давлением [1]. Для решения данной проблемы необходимо модифицировать ПТФЭ различными наполнителями.

Известно, что применение углеродных волокон (УВ) в качестве наполнителей, позволяет существенно повысить прочностные характеристики ПКМ на основе ПТФЭ, сохранив деформационные характеристики на приемлемом уровне [2].

Известно, что при разработке любых полимерных композитов, в особенности на основе ПТФЭ, который характеризуется инертностью и высокой вязкостью расплава, существуют две главные проблемы, от степени решения которых будут зависеть конечные свойства создаваемых материалов: 1) обеспечение равномерности распределения наполнителя по объёму матрицы; 2) обеспечение высокой адгезии наполнителей с полимерной матрицей [1].

При неравномерном распределении наполнителя в матрице полимера, образуются агломераты, что могут привести к преждевременной деформации при испытаниях на прочность, в результате которой выводятся недостоверные или не сходящиеся между собой результаты [3].

Для улучшения качества смешения наполнителя с полимерной матрицей использовали

прием получения концентрата наполнителя в полимере с последующим разбавлением концентрата полимером до необходимого содержания наполнителя.

Для интенсификации процесса взаимодействия в системе полимер-наполнитель, в данной работе использовали два приема механической активации: 1) получение концентрата наполнителя в полимере в планетарной мельнице при скорости вращения барабанов 400 об/мин в течении 2 минут; 2) пропуск порошковой смеси между двумя вращающимися вальцами при расстоянии между вальцами менее 1 мм.

Перспективным направлением повышения физико-механических свойств полимерных композиционных материалов является обработка порошковых компонентов в планетарной шаровой мельнице и двухвалковой машине, реализующие процесс механической активации [4]. Механически активированные частицы обладают повышенной реакционной способностью, вследствие чего при дальнейшем их совмещении с полимерной матрицей адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз полимер – наполнитель повышается. Известно, что межфазное взаимодействие компонентов композита определяет конечные свойства ПКМ, поэтому технологические приемы, направленные на улучшение межфазного взаимодействия, важны для повышения эксплуатационных свойств композита [5].

В ранее проведенных работах [6,7] показаны перспективность использования углеродных волокон марки УВИС-АК-П производства УВИКОМ в качестве наполнителя ПТФЭ. В этих работах были рассмотрены рецептуры ПТФЭ + 1, 3 и 5 мас.% УВИС-АК-П, где композит с 5 мас.% содержанием УВ полученный с использованием технологии совместной механической активации, показывает наилучшие результаты. Износостойкость композита повышается в 2024 раза по сравнению с исходным ПТФЭ. В данной работе для продолжения исследования влияния технологий получения ПКМ на эксплуатационные свойства, рассмотрены рецептуры ПТФЭ + 7 и 10 мас.% УВИС-АК-П.

Результаты исследования деформационно-прочностных характеристик ПТФЭ и композитов на его основе приведены в табл. 1

Таблица 1. Зависимость физико-механических характеристик от концентрации УВИС-АК-П и технологии получения ПКМ

Состав	Технология получения ПКМ	σ_p , МПа	ε_p , %	E , МПа	$\sigma_{см}$ при % деформации, МПа	
					10%	25%
ПТФЭ	-	20	304	469	14	23
ПТФЭ+5мас.% УВИС-АК-П	1	20	354	514	20	33
ПТФЭ+7мас.% УВИС-АК-П	1	12	113	378	14	25

ПТФЭ+10мас.% УВИС-АК-П	1	8	34	273	12	22
ПТФЭ+7мас.% УВИС-АК-П	2	13	113	582	17	29
ПТФЭ+10мас.% УВИС-АК-П	2	12	55	531	14	26

Примечание: 1 - получение концентрата наполнителя в полимере в планетарной мельнице при скорости вращения барабанов 400 об/мин в течении 2 минут; 2 - пропуск порошковой смеси между двумя вращающимися валками при расстоянии между вальцами менее 1 мм.

σ_p - предел прочности при растяжении; ε_p - относительное удлинение при разрыве; E - модуль упругости при разрыве; $\sigma_{сж}$ - прочность при сжатии.

Как видно из таблицы при повышении содержания УВ в полимер происходит снижение деформационно-прочностных характеристик что, может быть, связано с образованием разрыхленной, пористой структуры ПКМ, в результате чего ухудшаются связь между волокнами и их совместная работа под нагрузкой. Для решения данной проблемы был использован технологический прием механической активации в виде вальцевания порошковой смеси ПКМ. В работе авторов показано, что подобный способ приводит к повышению прочностных характеристик высоконаполненных композитов на основе ПТФЭ[3]. Как видно из таблицы, данный технологический прием приводит к повышению модуля упругости и прочности при сжатии ПКМ по сравнению с композитами, полученными с использованием технологии совместной механической активации компонентов.

Известно, что одним из важнейших характеристик наполнителей, определяющих структуру и свойства ПКМ, является способность порошкообразных и волокнистых частиц упаковываться в заданном объеме, что численно выражается коэффициентом максимального заполнения объема наполнителем или критически возможное содержание наполнителя в ПКМ (γ_{max}). Для большинства наполнителей γ_{max} определяется как отношение насыпной плотности к истинной плотности наполнителя. Установлено, что γ_{max} для УВ марки УВИС-АК-П составляет 0,09 об.%, что соответствует 7 мас.% УВИС-АК-П при введении их в объем ПТФЭ. Известно, что когда концентрации наполнителя приближается к максимально критическому объемному ее содержанию φ_m в композите наблюдается так называемое «обратимость» упрочняющего действия наполнителей, т.е. при деформировании высоконаполненного композита в его матрице возникают большие внутренние перенапряжения, что и вызывает снижение прочности композита при превышении концентрации УВИС-АК-П свыше 5 мас.% [8]. Исключением из этого является прочность при сжатии ПКМ.

Результаты исследования триботехнических характеристик ПТФЭ и композитов на его основе приведены в рис. 1

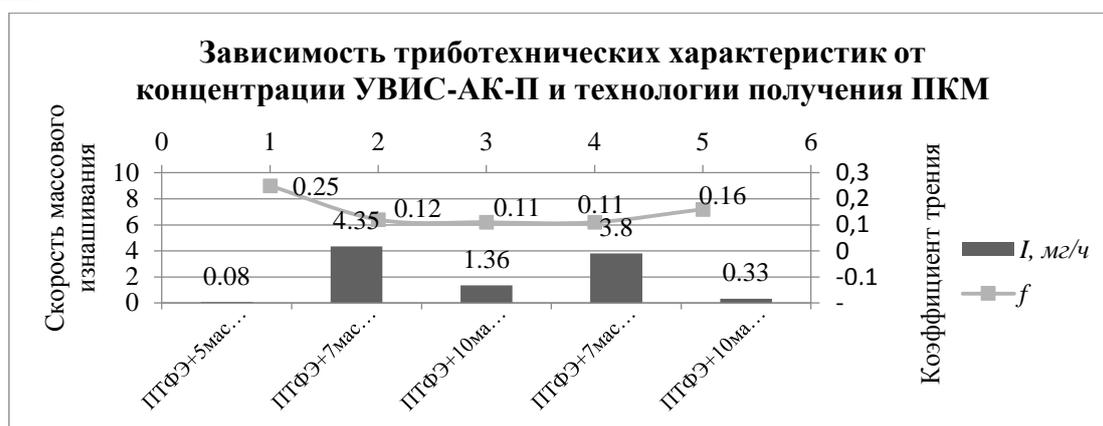


Рис.1. Диаграмма зависимости триботехнических свойств от технологии получения ПКМ. 1 - получение концентрата наполнителя в полимере в планетарной мельнице при скорости вращения барабанов 400 об/мин в течении 2 минут; 2 - пропуск порошковой смеси между двумя вращающимися валками при расстоянии между вальцами менее 1 мм. I – скорость массового изнашивания, мг/ч; f – коэффициент трения

В ранее проведенных работах показано, что использование технологии совместной активации компонентов в планетарной мельнице при содержании УВ 5 мас.% приводит к повышению износостойкости ПКМ в 2024 раза по сравнению с исходным ПТФЭ. Однако использование данного технологического приема при повышении концентрации УВ свыше 5 мас.% является неэффективным для улучшения свойств ПКМ. Из рис. 1 видно, что повышение содержания УВИС-АК-П в матрице ПТФЭ при использовании такого же технологического приема, приводит к снижению износостойкости в 54 раза по сравнению с композитом с 5 мас.% содержанием УВ, при этом наблюдается снижение значений коэффициента трения ПКМ. Это, может быть, обусловлено образованием защитного экрана из углеродных волокон на поверхности трения и их ориентацией по направлению скольжения. При использовании технологии вальцевания износостойкость повышается в 4 раза по сравнению с композитами, полученные с использованием совместной механоактивации компонентов в планетарной мельнице. Это может обусловлено снижением пористости у этих композитов, что дает положительный эффект в повышении прочности и износостойкости.

Выводы. В результате проведенных исследований показана эффективность использования углеродного волокнистого активированного материала марки УВИС-АК-П на основе гидратцеллюлозного углеродного волокна производства ООО НПЦ «УВИКОМ» (Россия) в качестве наполнителя ПТФЭ для получения износостойких композитов.

Разработаны технологические приемы введения УВИС-АК-П в полимерную матрицу, обеспечивающие улучшение физико-механических и триботехнических характеристик ПКМ. Установлено, что введение УВИС-АК-П до 7 и 10мас.% приводит к понижению деформационно-прочностных и триботехнических характеристик при использовании технологии сов-

местной механоактивации в планетарной мельнице. Применение технологии вальцевания порошковой композиции приводит к повышению деформационно-прочностных характеристик. Износостойкость композитов повышается в 4 раза по сравнению с композитами с 7-10 мас.% содержанием УВ, полученными с использованием совместной активацией компонентов в планетарной мельнице.

Таким образом, разработаны различные технологические подходы, основанные на применении методов совместной механохимической активации компонентов и вальцевания полимерной смеси, способствующие повышению эксплуатационных характеристик. В дальнейшем планируется продолжить исследование влияние свойства ПКМ в зависимости от способа их получения.

Список литературы

1. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Байбарацкая М.Ю., Мамаев О.А. Полимерные композиционные материалы в триботехнике – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. – 262 с.
2. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты - Москва, Сайнс-пресс, 2007. - 194 с.
3. Прушак Д.А., Михайлова Л.В., Воропаев В.В, [идр.]. Технология триботехнических и герметизирующих композиционных материалов на основе политетрафторэтилена // Горная механика и машиностроение.–2011. - №3. - С.19–31
4. Петрова П.Н., Охлопкова А.А., Гоголева О.В., Парникова А.Г. Разработка наномодифицированных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и политетрафторэтилена с адаптивными к условиям эксплуатации свойствами // Перспективные материалы – 2012. №6. С. 10 – 16
5. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, - 1986. – 305 с.
6. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. - К.: Техника, 1985. – 195 с.
7. Петрова П.Н., Аргунова А.Г., Маркова М.А. Исследование ПКМ на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон марки УВИС-АК-П. //Сб. труд. VIII Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата EUR-ASTRENCOLD – 2018. II том. С.160-168
8. Рамбиди Н. Г., Березкин А. В. Физические и химические основы нанотехнологий – М.: ФИЗМАТЛИТ, - 2009. – 456с.

УДК 678:661

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА НА СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ ПОЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ

Халдеева А.Р., Давыдова М.Л., Соколова М.Д.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Вопросы модифицирования эластомеров, все больше привлекает внимание исследователей в связи с целенаправленным изменением функциональных свойств материалов. Для получения высококачественных резин с заданными свойствами часто достаточно модифицировать уже существующих материалов [1], так как в ряде случаев многие эксплуатационные характеристики резин в значительной степени определяются природой и свойствами ее поверхности [2]. В настоящее время сложился довольно устойчивый ассортимент наполнителей для резин, однако поиск новых типов наполнителей, в том числе природных, продолжается [3]. Широкое применение в качестве модификаторов резиновых смесей для получения изделий различного назначения получили дисперсные минеральные, синтетические нанонаполнители, в том числе наполнители с графитовой структурой.

На сегодняшний день опубликовано большое количество работ, посвященных изучению влияния модифицированных добавок графитовой природы на свойства эластомерной матрицы. Показано, что применение таких материалов приводит к улучшению технологических, реологических и прочностных свойств резиновых смесей на основе бутадиен-стирольных, изопреновых каучуков за счет образования сухой смазки, облегчающей ориентацию макромолекул в направлении деформации [4-6]. Таким образом, применение графитоподобных наполнителей в качестве модификаторов резиновых смесей представляет собой интерес к изучению их влияния на свойства резин, используемых для изготовления уплотнительных деталей.

В представляемой работе в качестве модификатора использован терморасширенный графит производства ЗАО «Газтурбо» г. Санкт-Петербург. ТРГ – уникальный наноструктурированной полислоистый материал нового поколения. Обладая всеми положительными качествами графита: термостойкостью, химической стойкостью, низким коэффициентом трения, терморасширенный графит дополнительно приобрел новое свойство – пластичность, позволяющее формовать изделия из него без введения какого-либо связующего. Уникальное сочетание эксплуатационных свойств ТРГ, таких как широкий диапазон рабочих температур, высокая химическая стойкость, прекрасная уплотняющая способность, способствует устойчивому росту потребления уплотнений на его основе многими отраслями промышленности [7].

В качестве эластомерных матриц использовали резиновую смесь марки В-14-Д-НТА на основе бутадиен-нитрильного каучука с наименьшим содержанием нитрило акриловой кислоты (НАК), выпускающиеся как каучуки марки БНКС-18 и эпихлоргидриновый каучук марки

Hydrin T6000 фирмы «Zeon Chemicals L.P.». БНКС-18 характеризуется повышенной маслостойкостью и удовлетворительной морозостойкостью. Hydrin T6000 обладает самой низкой температурой стеклования ($T_g = -60^\circ\text{C}$) из всего ассортимента эпихлоргидриновых каучуков, обладает сочетанием таких свойств как масло-, бензо-, озono- и морозостойкость, высокая эластичность [8-9]. Благодаря сочетанию таких свойств данные каучуки вызывают интерес для создания морозостойких резин уплотнительного назначения.

Перед изготовлением резиновых смесей для усиления взаимодействия на границе «наполнитель-каучук» ТРГ подвергали механической обработке в лопастном смесителе типа «блендер» до достижения более однородной структуры. Процесс приготовления резиновых смесей проходил в две стадии: смешение в резиносмесителе и введение терморасширенного графита на лабораторных вальцах. Количество вводимого ТРГ в резиновую смесь составляло от 0,5 до 2 масс. %. Вулканизация резиновых смесей проводилась при температуре 155°C в течение 20 минут в гидравлическом вулканизационном прессе.

Физико-механические испытания вулканизатов проводили согласно существующих ГОСТов: упруго-прочностные свойства при растяжении в соответствии с ГОСТ 270-75, исследование устойчивости к воздействию углеводородных сред - согласно ГОСТ 9.030-74, накопление остаточной деформации сжатия по ГОСТ 9.029-74, морозостойкость при растяжении – по ГОСТ 408-78, износостойкость при абразивном истирании по ГОСТ 23509-79.

В таблице 1 приведены результаты физико-механических испытаний модифицированной резины В-14-Д-НТА.

Таблица 1. Физико-механические свойства модифицированных резин

№	Показатели	В-14-Д-НТА	В-14-Д-НТА	В-14-Д-НТА	В-14-Д-НТА
			+0,5% ТРГ	+1% ТРГ	+2% ТРГ
1	f_p , МПа	9,3	9,1	9,6	8,5
2	f_{100} , МПа	2,7	2,3	2,7	2,8
3	ε_p , %	314	346	352	329
4	ОДС, %	55	51	51	52
5	ΔV , см	0,149	0,138	0,125	0,126
6	<i>СЖР-3</i>	-4,58	-4,45	-4,48	-4,26
	Q , %				
	<i>И-50А</i>	-7,15	-7,06	-7,03	-7,68
	<i>Нефть</i>	-1,83	-1,82	-1,85	-1,83
7	K_m				
	-45°C	0,43	0,42	0,49	0,44
	-50°C	0,33	0,31	0,36	0,32

f_p - условная прочность при растяжении; f_{100} - условное напряжение при 100% удлинении; ε_p - относительное удлинение при разрыве; ОДС – остаточная деформация после сжатия; ΔV – объемный износ, Q - степень набухания, K_m – коэффициент морозостойкости

Показано, что модификация эластомерной матрицы В-14-Д-НТА ТРГ приводит к некоторому повышению значения относительного удлинения (эластичность) при разрыве с сохранением значений условной прочности и условного напряжения при растяжении на 100%, снижению остаточной деформации после сжатия, объемного износа и повышению морозостойкости по сравнению с серийно выпускаемой смесью В-14-Д-НТА. Под влиянием агрессивных сред в резинах на основе БНКС-18 происходят процессы вымывания ингредиентов, т.е. введение ТРГ не ухудшает и особо не улучшает маслостойкость резин, значение степени набухания остается на уровне немодифицированной резины. Наибольшее повышение комплекса свойств наблюдается у резины, модифицированной 1 масс. % ТРГ. Повышение свойств может быть обусловлено структурными изменениями эластомерной матрицы в присутствии ТРГ: происходит интеркаляция каучука в межслоевое пространство ТРГ, увеличение степени кристалличности на поверхности образцов по сравнению в объеме образцов. По всей видимости, такое структурирование частиц ТРГ в эластомерной матрице и обуславливает повышение эластичности, износостойкости и более быстрое протекание релаксационных процессов в результате того, что ТРГ способствует снижению межмолекулярного взаимодействия вследствие адсорбционных свойств, более легкому скольжению макромолекул каучука относительно друг друга по направлению приложения нагрузки.

Результаты физико-механических испытаний модифицированных резин на основе эпихлоргидринового каучука марки Hydrin T6000 приведены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-механические свойства модифицированных резин

№	Показатели	ЭХГК	ЭХГК+ 0,5% ТРГ	ЭХГК+1%ТРГ	ЭХГК+2%ТРГ
1	f_p , МПа	9,6	9,0	9,1	7,0
2	f_{100} , МПа	3,5	3,5	3,7	2,8
3	ϵ_p , %	395	383	378	384
4	ОДС, %	83	88	88	89
5	ΔV , см	0,075	0,069	0,078	0,070
6	<i>СЖР-3</i>	11,30	10,95	10,60	11,10
	Q , %				
	<i>И-50А</i>	2,10	1,50	2,30	1,99
	<i>Нефть</i>	32,20	31,30	30,60	32,40
7	K_m				
	<i>-45⁰С</i>	0,54	0,50	0,55	0,42
	<i>-50⁰С</i>	0,34	0,32	0,35	0,24

f_p - условная прочность при растяжении; f_{100} - условное напряжение при 100% удлинении; ϵ_p - относительное удлинение при разрыве; ОДС – остаточная деформация после сжатия; ΔV – объемный износ, Q - степень набухания, K_m – коэффициент морозостойкости

Исследование физико-механических свойств резин на основе Hydrin T6000 показало, что введение ТРГ приводит к некоторому снижению условной прочности и относительного удлинения при разрыве, повышению остаточной деформации после сжатия. Показатели объемного износа, морозо- и агрессивностойкости остаются на уровне исходной резины. Некоторое улучшение

свойств наблюдается у резины, модифицированной 0,5 масс. % ТРГ. Возможно при увеличении концентрации ТРГ (1 масс. %, 2 масс. %) происходит агломерация или эксфолирование частиц, что может быть причиной ухудшения показателей. Для установления взаимосвязи между структурой и эксплуатационными характеристиками необходимо провести структурные исследования, что и будет являться основой наших будущих работ.

Таким образом, по результатам данной работы можно сделать некоторые выводы. Во-первых, введение ТРГ в резиновую смесь на основе бутадиен-нитрильного каучука весьма положительно сказывается на весь комплекс физико-механических свойств резин. Однако в случае резин на основе Hydrin Т6000 такой тенденции не наблюдается, физико-механические показатели остаются на уровне немодифицированной резины. Выявления причины и установления взаимосвязи «структура - свойства» будет основой наших дальнейших работ. Во-вторых, применение в эластомерных композициях терморасширенного графита наиболее эффективно при их предварительном измельчении для усиления взаимодействия на границе «наполнитель-каучук» и получения эластомерных материалов с заданным комплексом свойств.

Работа выполнена в рамках Госзаказа Министерства науки и высшего образования РФ (№ 0377-2018-0001)

Список литературы

1. Кудина Е.Ф., Тюрина С.И. Повышение эксплуатационных свойств офсетных резин методами физико-химического модифицирования // Каучук и резина. - 2003.- №1.- С. 22-26.
2. Ташлыков И.С., Верес О.Г. Элементный состав поверхности и объема резин на основе бутадиен-нитрильного каучуков// Каучук и резина. – 2007. - №1. – С. 11-14.
3. Каца Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. - М.: Химия, 1981.- 736 с.
4. Корнев Ю.В., Яновский Ю.Г., Бойко О.В. и др. Влияние углеродных нанотрубок на комплекс свойств эластомерных материалов наполненных минералом шунгит // Каучук и резина. – 2012. - №4.- С. 17-19.
5. Ершов Д.В., Редькин В.Е., Иваненко А.А. и др. Получение и исследование свойств эластомеров, модифицированных ультрадисперсными (нано) частицами // Каучук и резина . – 2011 - №4. - С. 19-22.
6. Корнев Ю.В., Яновский Ю.Г., Бойко О.В., Семенов Н.А., Чиркунова С.В. Исследование влияния дисперсности минерала шунгит на комплекс свойств эластомерных материалов на основе бутадиен-стирольного каучука // Каучук и резина. – 2012. - №5. - С. 17-22.
7. Белова М.Ю. От «черного мела» к уплотнениям из ТРГ // Материалы в арматуростроении. – 2008.- №1 (52). - С. 42-49.

8. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов: Учебник для вузов. – М.: НППА «Истек», 2009. – 504 с.

9. Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманов О.В. Производство резиновых технических изделий. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2007. – 972 с.

УДК 620.171.3:620.197.7:678

ИССЛЕДОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ПОЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ, СОДЕРЖАЩИХ МАЛОЛЕТУЧИЕ И НЕТОКСИЧНЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ФЕНОЛЬНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ

Федорова А.Ф.¹, Давыдова М.Л.¹, Соколова М.Д.¹, Крысин А.П.², Шульц Э.Э.²

¹Институт проблем нефти и газа СО РАН. Якутск. Россия

²ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. Новосибирск. Россия

Резино-технические изделия в процессе эксплуатации подвергаются воздействию механических напряжений, повышенных температур, света, ионизирующих излучений, агрессивных сред, погодных факторов, что приводит к значительному уменьшению их срока службы. При этом изменяются физико-механические свойства вулканизатов в результате самопроизвольного и необратимого изменения структуры каучука. Введение в эластомер специальных химических веществ — антиоксидантов (стабилизаторов) может существенно замедлить процессы, протекающие в полимерах при их старении. Стабилизаторы замедляют процессы деструкции, излишнего структурирования макромолекул каучука и вулканизационной сетки резины при термоокислительном, световом и озонном воздействиях [1, 2]. Подбор эффективных антиоксидантов для эластомеров и изучение их влияния на свойства резин является актуальной научной задачей.

Целью работы является оценка эффективности действия функционализированных фенольных антиоксидантов путем изучения характера изменений физико-механических свойств стабилизированных резин при старении в климатических условиях холодного климата Республики Саха (Якутия).

В работе объектами исследования являются пространственно-затрудненные фенольные антиоксиданты опытного производства Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (НИОХ СО РАН): ди-(2,6-ди-трет-бутил-4-(3-гидроксипропил)фталат (стафен, фенозан-43); ди-[2,6-ди-трет-бутил-4-(3-гидроксипропил)]сульфид (СО-3); ди-[2,6-ди-трет-бутил-4-(3-гидроксипропил)] дисульфид (СО-4). Содержание основного вещества в первых двух антиоксидантах не ниже 98 %, в антиоксиданте СО-4 - 97 %.

Для исследования климатической стойкости резин выбраны следующие каучуки: традиционно используемый в российской промышленности для изготовления уплотнительных резин, эксплуатирующихся при низких температурах и в агрессивных рабочих средах бутадиен-нитрильный каучук с содержанием акрилонитрила не более 18% (БНКС-18); эпихлоргидриновый каучук (ЭПХГК) марки Hydrin T6000 фирмы «Zeon» с температурой стеклования -60°C , вулканизаты которого также характеризуются высокой стойкостью в маслах и топливах.

Определение климатической стойкости резин проводили в условиях г. Якутск Республики Саха (Якутия). Республика Саха (Якутия) – наиболее характерная область холодного климата, особенностью которой являются большие суточные и годовые колебания температур, наличие глубокого ультрафиолета, сильные длительные морозы в зимнее время, жаркое лето [3]. Образцы экспонировали на открытом воздухе в течение 24 месяцев, начиная с июля 2017 г.

На рисунке 1 представлено изменение среднемесячной температуры воздуха с июля 2017 г по июль 2019 г. За весь период натурной экспозиции максимальная среднемесячная температура зафиксирована в июле 2018 г, которая составляет $+36,1^{\circ}\text{C}$. Минимальное значение среднемесячной температуры зафиксировано в декабре 2017 г (-48°C).

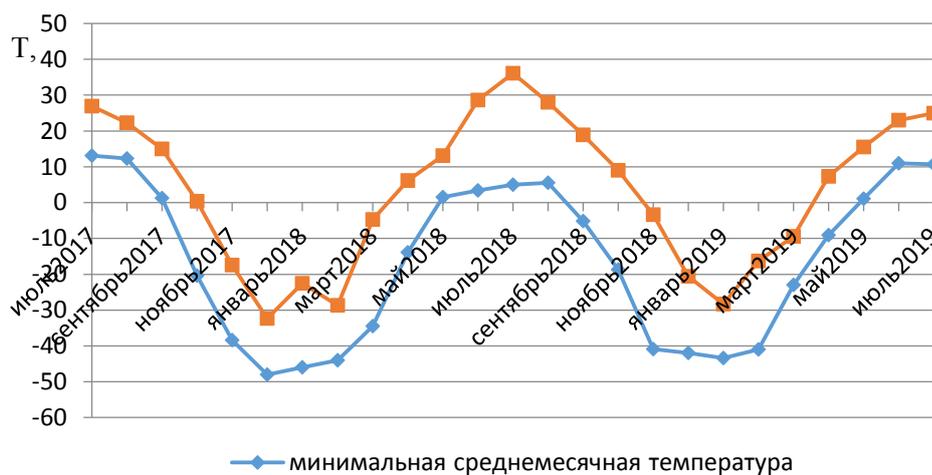


Рис. 1 Температура воздуха в Якутске с июля 2017 г по июль 2019 г

Результаты исследований физико-механических свойств резин на основе БНКС-18 и ЭПХГК Т-6000, подвергнутых натурной экспозиции в климатических условиях г. Якутска, представлены на рис.2 и 3.

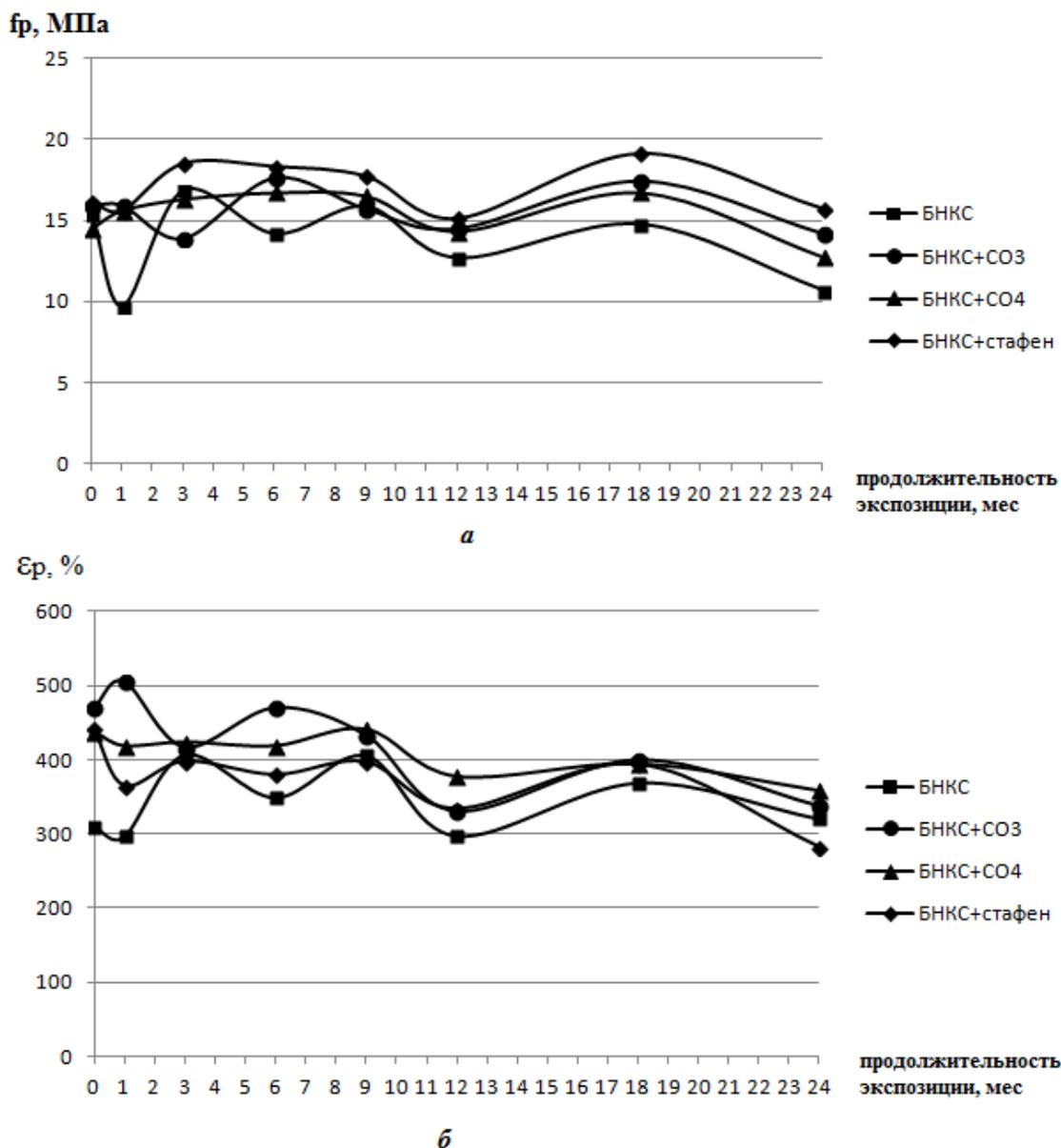


Рис.2 Изменение физико-механических свойств резины на основе БНКС-18 при натурной экспозиции в среде воздуха: *a* – условной прочности при растяжении, *б* – относительного удлинения при разрыве

Все исследованные антиоксиданты проявили эффективное влияние на стабильность физико-механических показателей. Так, бутадиен-нитрильная резина, не содержащая антиоксиданты, подвергается наибольшему изменению свойств, особенно в первые месяцы экспонирования. Основными факторами, негативно влияющими на стабильность образцов в первые два месяца при жаркой погоде, характерной для якутского лета, явились высокая температура и высокая солнечная радиация. На жаре наблюдается потеря прочности образцов до 37%.

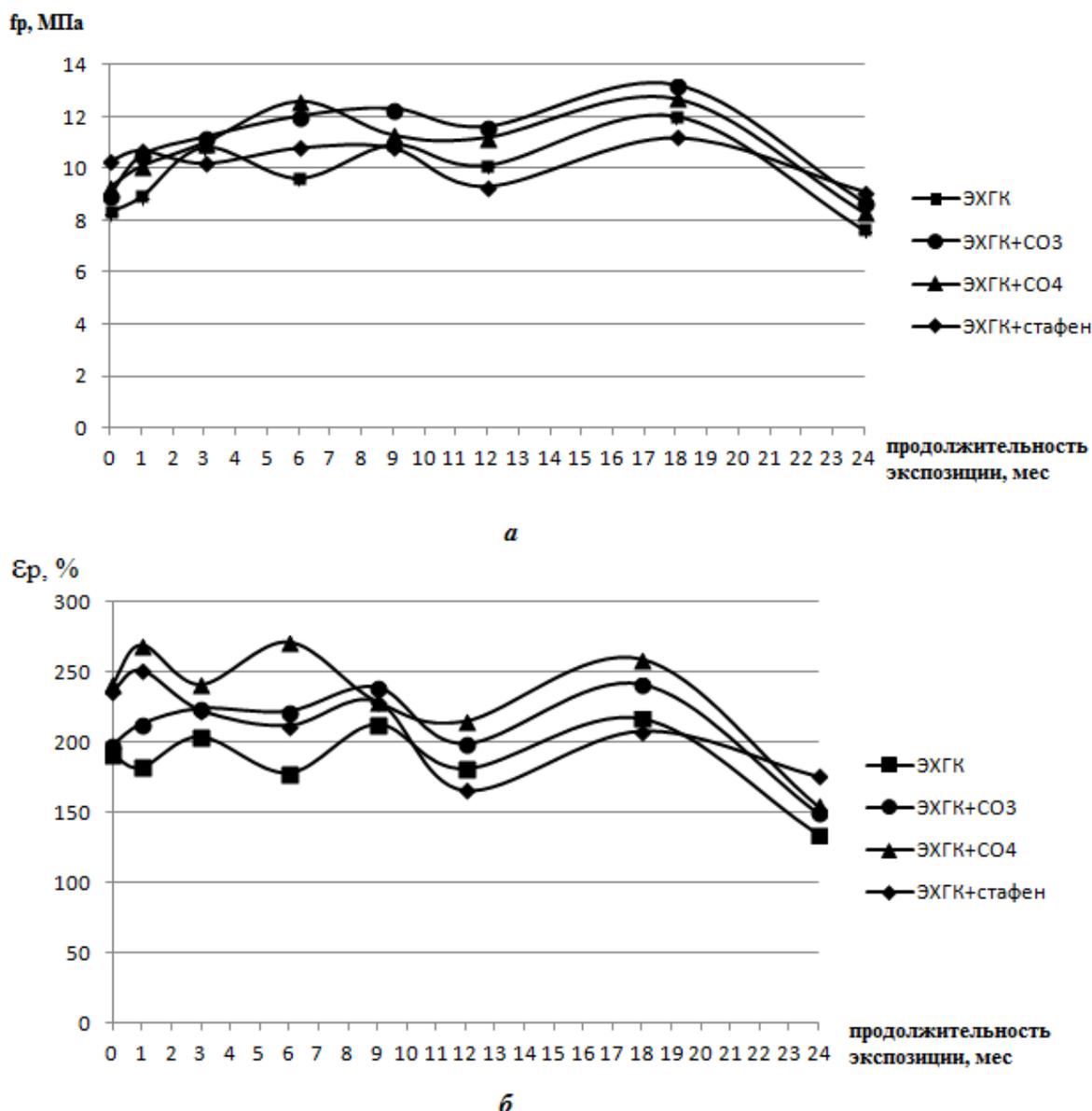


Рис.3 Изменение физико-механических свойств резины на основе ЭПХГК при натурной экспозиции в среде воздуха: *а* – условной прочности при растяжении, *б* – относительного удлинения при разрыве

Образцы резин, модифицированных СО-3, показали лучшие результаты по стабильности условной прочности при растяжении в климатических испытаниях. Так, максимальное изменение прочности резин, содержащих СО-3, зафиксировано после трех месяцев экспозиции и составляет -12,5%. Условная прочность при растяжении резин, содержащих СО4 и стафен максимально изменяется на 15, и 18,6% соответственно. Причем в обоих образцах максимальные изменения прочностных показателей приходятся на 18й месяц экспозиции. Однако по относительному удлинению при разрыве лучшие результаты получены для стабилизатора СО4, так относительное удлинение при разрыве резины стабилизированной СО4 после 12 месяцев

экспозиции уменьшается на 1,4%, после 24 месяцев на 12,4%. Эластичность образцов, содержащих СОЗ и стафен за этот период выдержки снижается на 29,6 и 24,2%, за два года экспозиции на 28,1 и 36,0% соответственно. Показано, что все использованные стабилизаторы для БНКС-18 проявляют свою активность на сохранении прочности резин.

Результаты исследования упругопрочностных свойств резин на основе ЭПХГК Т6000 после натурной экспозиции показали, что самым эффективным опытным стабилизатором является – стафен. Образцы резин со стафеном характеризуются наименьшими изменениями показателей условной прочности и относительного удлинения за весь период экспонирования по сравнению с другими опытными стабилизаторами. Все другие стабилизаторы имеют достаточно большие изменения упругопрочностных показателей.

Таким образом при изучении изменения свойств резин, содержащих различные стабилизаторы, при старении в условиях натурной экспозиции, показана эффективность применения фенольных антиоксидантов *ди-[2,6-ди-трет-бутил-4-(3-гидроксипропил)]сульфида (СО-3)*, *ди-[2,6-ди-трет-бутил-4-(3-гидроксипропил)] дисульфида (СО-4)* и *ди-(2,6-ди-трет-бутил-4-(3-гидроксипропил)фталата (Стафен)*, разработанных в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцева СО РАН. Модификация резин данными стабилизаторами позволит повысить стабильность эксплуатационных параметров в процессе эксплуатации в условиях холодного климата.

Список использованной литературы

1. Дж.С. Дик Как улучшить резиновые смеси. 1800 практических рекомендаций для решения проблем / Пер. с англ. СПб.: ЦОП Профессия, 2016. – 352 с.
2. И.А. Осошник, Ю.Ф. Шутилин, О.В. Карманова Производство резиновых технических изделий. М.: Научные основы и технологии, 2007 – 972 с.
3. Гаврилова М.К. Климат центральной Якутии. - Якутск: Книжное издательство, 1973. – 120с.

УДК 678:620.172.2:620.178.162

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПКМ НА ОСНОВЕ СВМПЭ С ХИМИЧЕСКИ-МОДИФИЦИРОВАННЫМ БВ*

С.Н. Данилова, А.А. Охлопкова, С.А. Слепцова

*ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова»,
E-Mail: dbsksnsdjyj@mail.ru, ул. Кулаковского, 48, г. Якутск, Республика Саха (Якутия)*

Введение

Свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) зависят не только от размеров, формы и природы наполнителя, но и от их химического состава и строения. Это связано с тем,

* Работа выполнена при финансовой поддержке МНиВО РФ НИР № FSRG-2017-0021 и FSRG-2017-0017

что природа взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей в композитах, представляющих собой гетерогенную многокомпонентную систему, существенно влияет на весь комплекс свойств [1]. Химическая и структурная неоднородность, возникающая в результате воздействия границы раздела фаз на процесс синтеза полимера и его структурообразование, вносит вклад в механические свойства ПКМ [2]. С целью улучшения адгезии на межфазной границе и ее стабильности при эксплуатации, обычно повышают сродство компонентов ПКМ путем введения функциональных групп на границе раздела фаз «полимер-наполнитель». Известно [3], что поверхностная обработка вводимого наполнителя поверхностно-активными веществами (ПАВ) или различными промоторами адгезии (аппреты) часто используется для модификации межфазного слоя в частично наполненных полимерах. В работе [4] показано, что сильное межфазное взаимодействие между полимерной матрицей и волокном-наполнителем способствует повышению прочности материала, а слабое – ударной прочности.

В данной работе были исследованы различные способы модификации поверхности БВ, а именно, обработка аппретом и поверхностно активным веществом (ПАВ). В качестве поверхностно-активного вещества использовали цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), который относится к катионным ПАВ класса четвертичных аммониевых соединений. Принцип действия ПАВ заключается в том, что полярная группа поверхностно-активного вещества преимущественно адсорбируется на поверхности наполнителя, а алифатический хвост уменьшает поверхностную энергию. Уменьшение поверхностного натяжения приводит к снижению агрегации наполнителя, к более однородному распределению в полимерной матрице и к улучшению механических свойств ПКМ [5, 6]. В работе Соболевой О. А. [7] при изучении влияния рН, добавок карбамида и бромида натрия в растворы ПАВ, было установлено, что в области средних концентраций ПАВ ($\sim 10^{-5}$ М) добавление мочевины вызывает увеличение адсорбционной способности ЦТАБ на межфазной поверхности раствор – БВ. Таким образом, готовили 250 мл раствора ЦТАБ в дистиллированной воде с концентрацией 10^{-5} М, при добавлении мочевины (0,1 М). Базальтовое волокно обрабатывали в течение 24 ч, при периодическом перемешивании магнитной мешалкой, потом высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Силаны с различными функциональными группами успешно используются для модификации поверхности волокнистых-наполнителей в ПКМ [3]. Для обработки поверхности БВ использовали водный 1 %-ый раствор γ -аминопропилтриэтоксисилана (силан А 1100), подкисленный уксусной кислотой. При этом силановая пленка образуется в результате реакции конденсации на поверхности наполнителя по следующей схеме:

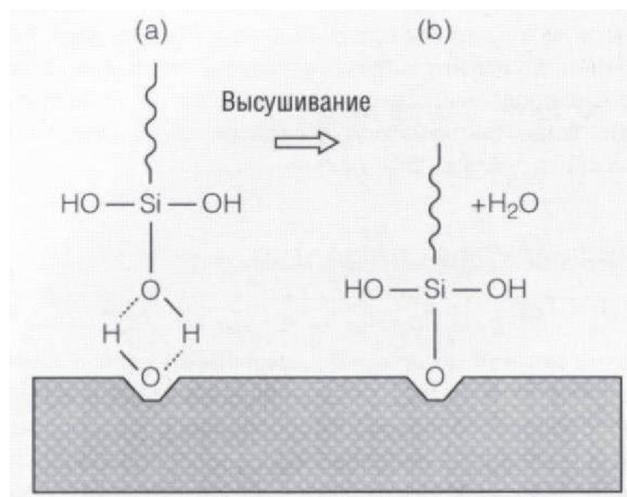


Рис. 1. Образование водородной связи на поверхности БВ (а), и ковалентной связи с выделением воды (б) после высушивания.

Как видно из рис. 1 силан образует, вытесняя воду, пленку на поверхности волокна за счет водородных связей. При высушивании идет реакция поликонденсации между силаном и поверхностью волокна. В результате этих реакций силановые связующие агенты модифицируют границу раздела, улучшая межфазное взаимодействие в системе «полимер-волокно» [8].

Материалы и методики исследования

В качестве полимерной матрицы ПКМ был выбран сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) марки GUR 4130 (Selanese, Китай) с молекулярной массой $6,8 \cdot 10^6$ г/моль, так как обладает низким коэффициентом трения, повышенной прочностью, стойкостью к растрескиванию, химической инертностью и высокой морозостойкостью. В качестве наполнителя было использовано базальтовое волокно (ООО «Завод базальтовых материалов», Россия), изготавливаемое по ГОСТу ISO 1889-203, со средним диаметром волокон 13-20 мкм, линейной плотностью $\rho = 2,71$ г/см³. Вначале БВ измельчали с помощью режущей мельницы PULVERISETTE – 15 (FRITSCH, Германия), что способствует получению волокон со средней длиной 100-120 мкм. Совмещение компонентов ПКМ проводили в лопастном смесителе со скоростью вращения ротора 1200 об/мин в сухом виде. Образцы для испытаний получали методом горячего прессования при температуре 175 °С и давлении 10 МПа, при выдержке в течение 20 мин. В качестве аппрета использовали водный раствор γ -аминопропилтриэтоксисилана (силан А 1100) подкисленный уксусной кислотой, а в качестве ПАВ – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) с добавлением мочевины.

Физико-механические свойства ПКМ исследовали на разрывной машине Autograph AGS-J (Shumadzu, Япония) по ГОСТ 11262 при скорости движения подвижных захватов 50 мм/мин (количество образцов на испытание – 6-8). Напряжение на сжатие определяли согласно ГОСТ 4651 при 25 °С.

Триботехнические характеристики определяли на трибометре UMT-3 (CETR, США) согласно ГОСТ 11629-75 по схеме трения «палец-диск», при нагрузке 150 Н и линейной скоростью скольжения 0,5 м/с, контртело – из стали 45 с твердостью 45-50 HRC и шероховатостью $R_a = 0,06-0,08$ мкм. Время испытания 3 ч.

Структурные исследования ПКМ и СВМПЭ проведены на растровом электронном микроскопе JSM-7800FX (JEOL, Япония) с приставкой «X-max 20» (Oxford Instruments, США) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 1 – 1,5 кВ.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований физико-механических характеристик СВМПЭ и ПКМ приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Физико-механические свойства СВМПЭ и ПКМ

Композит	ϵ_p , %	σ_p , МПа	E_p , МПа
Исходный СВМПЭ	372±17	34±1	600±25
СВМПЭ+0,5 мас.% нБВ	388±30	35±2	529±40
СВМПЭ+1 мас.% нБВ	387±18	36±3	578±51
СВМПЭ+2 мас.% нБВ	362±12	39±2	643±62
СВМПЭ+0,5 мас.% сБВ	332±16	41±1	727±20
СВМПЭ+1 мас.% сБВ	322±22	41±2	664±50
СВМПЭ+2 мас.% сБВ	330±12	40±2	718±59
СВМПЭ+0,5 мас.% цБВ	327±16	39±1	739±54
СВМПЭ+1 мас.% цБВ	339±14	40±1	783±51
СВМПЭ+2 мас.% цБВ	337±15	39±1	746±44

Примечание: ϵ_p , % - относительное удлинение при разрыве; σ_p , МПа – предел прочности при растяжении; E_p , МПа – модуль упругости; нБВ – не модифицированное базальтовое волокно; сБВ – базальтовое волокно, модифицированное раствором силана; цБВ – базальтовое волокно, модифицированное раствором ЦТАБ+мочевинной.

Результаты физико-механических характеристик ПКМ показали, что введение модифицированных волокон в СВМПЭ приводит к повышению предела прочности при растяжении и модуля упругости по сравнению с исходным полимером. Установлено, что введение в СВМПЭ БВ, предварительно модифицированного раствором силана, приводит к повышению предела прочности при растяжении и модуля упругости на 21 % относительно ненаполненного СВМПЭ. Наполнение СВМПЭ волокном, обработанным раствором ПАВ, способствует получению более жестких материалов с увеличением модуля упругости на 22 %, чем у ПКМ, содержащего не модифицированный БВ, а по сравнению с исходным СВМПЭ – на 30 %. Увеличение показателя модуля упругости при растяжении ПКМ, модифицированного ПАВ, объясняется за счет увеличения межфибрилярного связывания макромолекул СВМПЭ. В обоих

случаях наблюдается снижение эластичности композитов, что, возможно, связано с усилением межфазного сцепления между компонентами ПКМ.

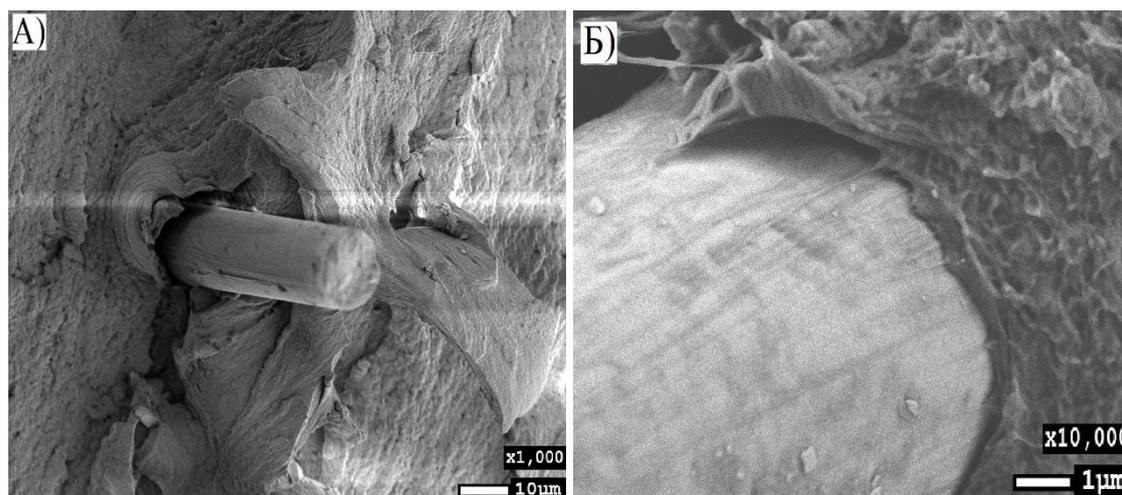
ТАБЛИЦА 2. Результаты исследований на прочность при сжатии ПКМ в зависимости от содержания наполнителя

Содержание	$\sigma_{сд2,5\%}$, МПа			$\sigma_{сд10\%}$, МПа		
	нБВ	сБВ	цБВ	нБВ	сБВ	цБВ
0 %		5,3			18,3	
1 %	4,8	6,0	5,3	18,4	19,0	18,4
2 %	4,9	6,3	7,1	18,6	19,1	19,4
5 %	6,7	8,0	7,5	19,1	20,9	20,0
10 %	6,5	5,3	7,8	19,7	21,1	20,9
20 %	5,7	6,3	5,5	20,1	23,3	22,7

Примечание: $\sigma_{сд}$ - напряжение при сжатии при установленной относительной деформации (2,5% и 10%); нБВ – не модифицированное базальтовое волокно; сБВ – базальтовое волокно, модифицированное раствором силана; цБВ – базальтовое волокно, модифицированное раствором ЦТАБ+мочевойной.

Как видно из табл. 2, предварительная химическая модификация поверхности БВ приводит к повышению значений прочности при сжатии ПКМ. Выявлено, что напряжение при сжатии ПКМ при относительной деформации 10 % у композитов с органо-модифицированным БВ, монотонно увеличивается до $\approx 25\%$ с увеличением содержания БВ, что, возможно, связано с улучшением адгезионной прочности между волокном и полимером.

Для оценки влияния способа модификации на адгезионное взаимодействие СВМПЭ и БВ, исследованы места разрыва ПКМ на границе раздела фаз.



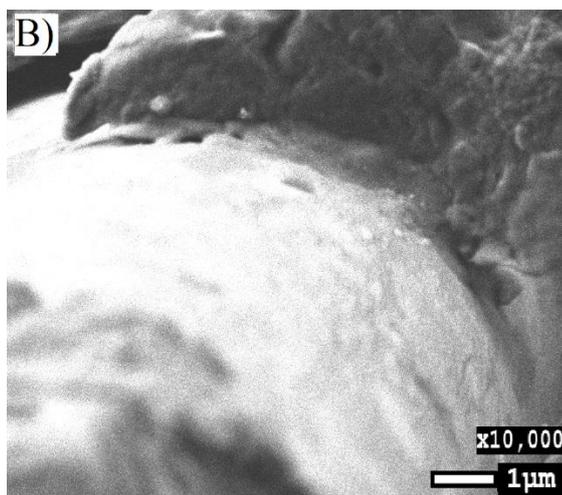


Рис. 2. Микрофотография мест разрыва ПКМ на основе СВМПЭ, наполненных 2% БВ: А) – не модифицированный БВ (x1000); Б) – БВ, модиф. ЦТАБ с мочевиной (x10000); В) – БВ, модиф. силаном (x10000)

На рис. 2 видно, что в случае ПКМ с не модифицированным волокном не наблюдается адгезионное взаимодействие между фазами в системе «полимер-волокно». Данное явление объясняет незначительное улучшение физико-механических характеристик ПКМ, что подтверждается отслоением полимера с поверхности наполнителя при приложении внешних нагрузок. При использовании химически модифицированных базальтовых волокон в композите обнаружено, что СВМПЭ «прилипает» к наполнителю (рис. 2 Б и В), т. е. смачивает поверхность БВ.

В табл. 2 приведены результаты исследования скорости массового изнашивания и коэффициента трения ПКМ в зависимости от содержания и от способа модификации наполнителя.

ТАБЛИЦА 3. Физико-механические свойства СВМПЭ и ПКМ

Композит	f	I, мг/ч
Исходный СВМПЭ	0,34±0,02	0,19±0,01
СВМПЭ+1 мас.% нБВ	0,35±0,02	0,17±0,01
СВМПЭ+2 мас.% нБВ	0,42±0,01	0,34±0,01
СВМПЭ+5 мас.% нБВ	0,41±0,01	0,33±0,02
СВМПЭ+1 мас.% сБВ	0,42±0,02	0,07±0,01
СВМПЭ+2 мас.% сБВ	0,42±0,02	0,19±0,02
СВМПЭ+5 мас.% сБВ	0,40±0,01	0,27±0,01
СВМПЭ+1 мас.% цБВ	0,41±0,03	0,11±0,01
СВМПЭ+2 мас.% цБВ	0,40±0,01	0,04±0,01
СВМПЭ+5 мас.% цБВ	0,39±0,01	0,19±0,01

Примечание: f - коэффициент трения; I, мг/ч – скорость массового изнашивания; нБВ – не модифицированное базальтовое волокно; сБВ – базальтовое волокно, модифицированное раствором силана; цБВ – базальтовое волокно, модифицированное раствором ЦТАБ+мочевиной.

Из табл. 3 видно, что скорость массового изнашивания у ПКМ, содержащего модифицированный 1 мас. % БВ+ПАВ, уменьшается в 2,7 раз относительно ненаполненного СВМПЭ. В

случае композита, наполненного 2 мас. % БВ+силан, наблюдается снижение значение скорости массового изнашивания 4,7 раз по сравнению с исходной полимерной матрицей. При использовании не модифицированного волокна в качестве армирующего элемента в СВМПЭ не приводит к улучшению триботехнических показателей получаемых образцов. Это свидетельствует о том, что волокна начинают отслаиваться из полимерной матрицы при приложении внешней нагрузки в процессе трения ПКМ (рис. 3 Б). Улучшение износостойкости у модифицированных волокнистых композиционных материалов объясняется в работе [9], а именно уменьшением площади контакта с металлической поверхностью контртела и проявлением ориентационных эффектов, с расположением поверхностных слоев композита по направлению скольжения. Значение коэффициента трения у всех образцов незначительно повышается по сравнению с исходной полимерной матрицей.

Для объяснение полученных результатов триботехнических исследований были проведены структурные исследования поверхностей трения ПКМ на сканирующем электронном микроскопе.

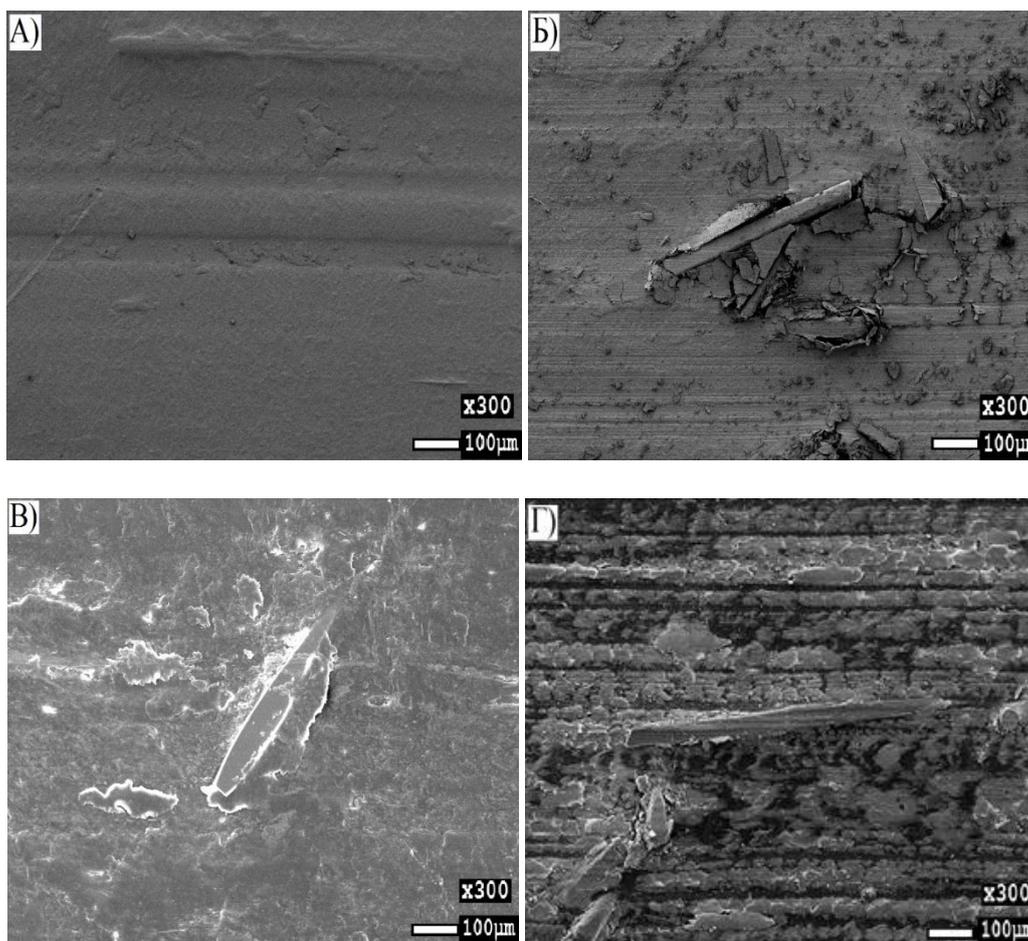


Рис. 3. Микрофотографии поверхности трения ПКМ на основе СВМПЭ, наполненных 2% БВ (x300): А) – исходный СВМПЭ; Б) – не модифицированный БВ; В) – БВ, модиф. ЦТАБ с мочевиной; Г) – БВ, модиф. силаном

На рис. 3 представлены микрофотографии изношенной поверхности исходного СВМПЭ и композитов на его основе. Видно, что поверхность трения исходного СВМПЭ (рис. 3 А) характеризуется наличием бороздок, ориентированных по направлению трения образца. На микрофотографиях поверхности трения ПКМ с неактивированным волокном (рис. 3 Б) показано, что полимерная матрица слабо связана с волокном, и при трении идет отслаивание волокон вместе с примыкающим полимером, приводя к резкому снижению износостойкости композита. В случае СВМПЭ с модифицированным волокном процесс трения протекает на поверхности волокон, локализованных по пути трения (рис. 3 В). Изношенная поверхность у композитов, модифицированных БВ+ЦТАБ, отличается более равномерной поверхностью трения без скопления частиц износа, что обусловлено усилением адгезионного взаимодействия между СВМПЭ и БВ.

Заключение

На основании полученных результатов установлено, что химическая модификация поверхности волокон растворами ПАВ и силана способствует смачиванию поверхности наполнителя полимерной матрицей, что приводит к повышению прочности и модуля упругости материала. Предел прочности при растяжении у ПКМ, наполненного модифицированным БВ, увеличивается на 22 % относительно исходного полимера. Модуль упругости повышается на 30% у композита СВМПЭ/ПАВ/БВ по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. Установлено, что скорость массового изнашивания уменьшается в 2,7 раз у композита СВМПЭ/БВ+силан по сравнению с полимерной матрицей, и 4,7 раз у композита СВМПЭ/БВ+ПАВ. Структурные исследования мест разрыва ПКМ, проведенные с использованием электронной микроскопии, свидетельствуют о том, что предварительная обработка поверхности БВ способствует смачиванию поверхности наполнителя полимерной матрицей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/ REFERENCES

1. Bryk M. T. Degradation of filled polymers. Moscow: Khimiya Publ., 1989, 192 p. (in Russian). [Брык М. Т. Деструкция наполненных полимеров. – М.: Химия, 1989. – 192 с.]
2. Lipatov Yu. S. Physical Chemistry of Filled Polymers. Moscow: Khimiya Publ., 1977. (in Russian). [Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. – М., «Химия», 1977. – 304 с.]
3. Demjén Z., Pukánszky B., Nagy J. Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated CaCO₃ composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1998, V. 29, №. 3. pp. 323-329.

4. Chvalun S. N. Polymer nanocomposites, *J. Priroda*, vol. 7, 2000, pp. 22-30 [Чвалун С. Н. Полимерные нанокомпозиты // Природа. – 2000. – Т. 7. – С. 22-30.]
5. Fridrihsberg D. A. Course of colloid chemistry. Leningrad.: Himija Publ., 1984, 368 p. (in Russia) [Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.]
6. Dányádi L. Interfacial interactions in fiber reinforced thermoplastic composites, 2009, Available at: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.461.8110&rep=rep1&type=pdf> (accessed 20 June 2019)
7. Soboleva O. A. Influence of pH, additives of urea and sodium bromide on wetting heterosis in the system aqueous solution-cetyltrimethylammonium bromide-glass, *Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser. 2. Khimiia*, 1999, vol. 40, № 4. pp. 267-269. [Соболева О. А. Влияние pH, добавок карбамида и бромида натрия на гетерезис смачивания в системе водный раствор-цетилтриметиламмоний бромид-стекло/ Вестник Московского Университета. – 1999. – Т. 40. – №. 4. – С. 267-269]
8. Metin D., Tihminlioğlu F., Balköse D., Ülkü S. The effect of interfacial interactions on the mechanical properties of polypropylene/natural zeolite composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, V. 35, №. 1. pp. 23-32.
9. Okhlopkova A. A., Vasiliev S. V., Gogoleva O. V. Development of polymer composites based on polytetrafluoroethylene and basalt fiber, “Oil and Gas Business”, 2011, No. 6, pp. 404-410. [Охлопкова А. А., Васильев С. В. Гоголева О. В. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и базальтового волокна/ «Нефтегазовое дело». – 2011. – №. 6. – С. 404-410.]

**СЕКЦИЯ IV. ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИЙ
В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

УДК 678:691

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД НА МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВ***Старцев О.В., Лебедев М.П., Кычкин А.К**Институт физико-технических проблем Севера СО РАН им. В.П. Ларионова, Якутск*

За два последних десятилетия быстрыми темпами расширяется применение базальтовых волокон (БВ) как альтернативы стеклянным волокнам (СВ). Базальты якутских месторождений перспективны для получения БВ и изготовления на их основе большой номенклатуры разнообразных дешевых конструкционных элементов: стержней для армирования бетонов, дорожных конструкций, труб, мостовых элементов, деталей изделий транспорта, спортивного оборудования, ветровых турбин и др.. Целью работы является обоснование широкого применения БП для строительства разнообразных зданий и сооружений в условиях холодного климата. Для этого проведен анализ результатов научно-технических исследований последних лет.

В научно-технической литературе представлена серия информативных обзоров, в которых проанализировано влияние химического состава БВ на их механические свойства и проведено сравнение со свойствами СВ. Механические характеристики БВ и СВ сопоставимы между собой, а в ряде случаев показатели БВ имеют очевидные преимущества по сравнению с соответствующими показателями СВ. Уровни σ_t и E имеют различные сочетания. Например для БВ с $E = 90 \pm 3$ ГПа величина пределом прочности при растяжении σ_t изменяется от 2100 МПа до 4840 МПа. Однако на практике первоочередное значение уделяется устойчивости волокон в составе СП или БВ к длительной работе в агрессивных условиях эксплуатации.

По данным ряда исследователей БВ и композиты на их основе характеризуются высокой устойчивостью к воздействию высоких температур и термоциклов.. При нагревах до 200 °С показатель σ_t СВ не изменился, а в БВ повысился на 8%. После нагрева до 600 °С прочностной показатель у БВ снизился на 7%, тогда как у СВ на 45% прочности.

Авторы считают, что термообработка улучшает кристаллическую структуру БВ. Способность к кристаллизации зависит от химического состава базальта и температуры нагрева. В ряде работ доказано высокая термическая стойкость БВ. Термообработка БВ при 500-1000 °С сопровождается процессами кристаллизации волокон.

Воздействие воды и водных растворов солей на свойства БП рассмотрено также различными исследователями. БП и СП на основе эпоксидного связующего, выдержанные в морской воде при 40 °С в течение 200 суток, при одинаковом уровне водопоглощения (1,3-1,5%), показали сохранение модуля Юнга при изгибе на уровне 95-96%, одинаковое уменьшение предела прочности при межслойном сдвиге (19-22%), но различную величину предела прочности при изгибе (75% и 95 %). Изучен циклический 4-точечный изгиб при 2 Гц и коэффициенте асимметрии цикла $R=0,1$ и показаны различия в ходе усталостных кривых для образцов, предварительно выдержанных в морской воде, и образцов без влагонасыщения. Падение усталостной прочности у СП меньше, но исходные показатели БП лучше. В отчете [8] рассмотрено старение БП в нормальной и соленой воде в течение 240 суток, воздействие влаги, температуры, усталостного механического нагружения, 199 циклов замораживания-оттаивания. Отмечено, что граница раздела наполнитель-матрица в БП более чувствительна к воздействиям, чем в

СП. Однако не показано, как соотносить эффекты повреждения границы раздела с эффектами ухудшения показателей БВ.

Таким образом, при рассмотрении влияния воды и водных растворов солей на свойства БП можно полагать, что водостойкость этого класса композиционных материалов не уступает водостойкости СП, а в ряде случаев оказывается даже выше.

Растворы кислот вызывают наиболее высокие потери массы БВ по сравнению с другими химически активными средами. Например, потери массы БВ после 7 суток пребывания при 96 °С в воде составили 0,3%, в солевой среде 0,2%, в щелочи 0,9% и в кислоте 5,9%. Предел прочности при растяжении волокон после воздействия влаги не изменился, а после действия раствора кислоты снизился на 34%. После кипячения в кислоте массовое количество Si на поверхности БВ увеличилось от 31% до 69%. При этом возросло содержание элементов металлов Na, Mg, Al, K, Ca, Fe (суммарно на 39 мас. %). Сделан вывод, что атомы металлов меняются местами с H⁺ в кислоте. Из-за этого разрушается структура решетки на поверхности волокна, что и является причиной снижения прочности.

Аналізу влияния щелочей на свойства БВ и БП в научной литературе уделено повышенное внимание, так как применение армирующих элементов из БП наиболее перспективно в бетонах с ярко выраженной щелочной средой.

Растворы щелочей оказывают наибольшее воздействие на структуру и свойства БВ.

Например, уже после 2 недель нахождения БВ в щелочном растворе показатель σ_t уменьшается от 2440 МПа до 1000 МПа при 20 °С, до 750 МПа при 40 °С и 700 МПа при 60 °С. Модуль Юнга также уменьшается от 80,5 до 63, 59 и 56 ГПа, соответственно. Резко падает относительное удлинение при разрыве (от 3,1% до 0,8%).

Щелочи более активны, чем кислоты. Отмечено, что химическая стойкость БВ зависит от температуры, состава волокна, продолжительности воздействия, химического состава агента, pH раствора и размеров волокна.

Стойкость БП к воздействию щелочей можно повысить, если на поверхность БВ нанести защитный слой, содержащий ZrO₂. Чем больше содержится нерастворимых соединений Zr⁴⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ в коррозионном слое, тем выше щелочестойкость.

Старение БП в открытых климатических условиях изучено пока недостаточно.

Различными исследователями были проведены ускоренные и климатические испытания различных типов изделий СП, углепластиков и БП для сопоставления также были применены пластики на основе ненасыщенных полиэфиров, эпоксифенольных и фенольноформальдегидных матриц. Показано, что за 12 месяцев климатических испытаний в условиях Южного Кавказа наблюдается снижение прочности, зависящее от типа полимерной матрицы и величины приложенного растягивающего напряжения. Отмечено, что процессы старения развиваются на поверхности образцов, но каких-либо экспериментальных доказательств этого утверждения не приведено.

Проведено сравнение климатической стойкости БВ и СВ о ускоренным методом по японскому стандарту JIS A1415. После 4000 часов испытаний (аналог 20 лет климатической экспозиции) предел прочности при растяжении СВ уменьшился от 2182 МПа до 1828 МПа (на 16%), тогда для БВ аналогичное снижение составило 13%, и скорость уменьшения этого показателя в БВ была почти в 2 раза ниже, чем в СВ.

Изучены пластины БП строительного назначения на основе однонаправленной ткани из БВ, базальтового ровинга и эпоксидного полимера DGEBA. Образцы были испытаны в климатической камере, в которой по ISO 15686 создавался режим испытаний, моделирующий климат Италии: 7-часовой цикл, сочетающий режимы сухой атмосферы с температурой 60°C и относительной влажностью 10%, влажной атмосферы с температурой 2°C и относительной влажностью 80% и стадию ультрафиолетового облучения при температуре 35°C и относительной влажности 87%. Для сравнения результатов ускоренных испытаний аналогичные пластины БП экспонировали 12 месяцев в натуральных условиях Палермо.

На начальной стадии экспонирования отмечен рост механических показателей, вызванный доотверждением эпоксидной матрицы. Методами динамического механического анализа, калориметрии показаны противоречивые результаты в композитах и отдельно отвержденной смоле, что может быть связано с неконтролируемым влиянием влаги. По изменению предела прочности и модуля Юнга при изгибе показана эквивалентность 56 суток ускоренных испытаний 1 году климатического старения. Сделан вывод, что изученный БП устойчив к воздействию сухого и влажного климата, однако его механические показатели нестабильны и флуктуируют в пределах до 30–40%.

Более подробно исследование климатического старения БПА выполнено совместно с ГЦКИ ВИАМ. Однонаправленные стержни периодического профиля диаметром 6,8,10,16 и 20 мм на основе эпоксидной матрицы экспонировались 30 месяцев на открытых стендах в умеренно теплом морском климате Геленджика и 28 месяцев на аналогичных стендах в экстремально холодном климате Якутска. Для исходных и экспонированных образцов БПА определены изменения механических показателей. После экспонирования в Якутске выявлено увеличение предела прочности при сжатии на 4–12%, зависящее от диаметра стержней. После экспонирования в Геленджике этот показатель уменьшается на 10–17%. Методами термомеханического анализа и динамического механического анализа измерены коэффициенты линейного термического расширения и температура стеклования эпоксидной матрицы. В исходном состоянии выявлен переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние: α_1 -переход при 118°C и α_2 -переход при 149°C. После климатического воздействия обнаружено смещение α_1 -перехода к низким температурам, а α_2 -перехода к более высоким температурам. Причинами изменения температур переходов являются ослабление молекулярного слоя и доотверждение эпоксидной матрицы в поверхностном слое. Эти эффекты сопровождаются увеличением коэффициента линейного термического расширения, коэффициента диффузии влаги и предельного влагонасыщения после климатического воздействия БПА. Фрактографическими исследованиями выявлено наличие пор в структуре БПА размерами до 10–20 мкм, количество и размер которых возрастает на 20–40% после климатического воздействия. В целом исследованная БПА обладает высокой климатической стойкостью и может длительно эксплуатироваться в экстремальных климатических условиях.

Проведенный анализ показывает, что БВ являются хорошей альтернативой СВ для создания композиционных материалов разнообразного назначения. Даже в наиболее агрессивных щелочных средах БП обладают стойкостью, сопоставимой или даже более высокой, чем СП. При необходимости имеется возможность повышения их устойчивости к химически активным средам регулированием состава БВ, нанесением защитных слоев, термической обработкой волокон и др.

УДК 678.019

УСКОРЕННЫЕ КЛИМАТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ДЕФОРМИРОВАННОГО СТЕКЛОПЛАСТИК

Федоров Ю.Ю., Саввина А.В., Васильев С.В

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Ограниченность имеющейся экспериментальной информации о механическом поведении полимерных волокнистых композитов в изделиях, предназначенных к эксплуатации в различных климатических зонах, существенно ограничивает возможности их широкого применения в инновационных технических объектах и инфраструктуре в ряде регионов. Сложившаяся ситуация стимулирует, в последнее время проведение соответствующих исследований. В указанной связи, отметим ряд публикаций связанных с обозначенной тематикой [1,2]. Что касается холодного климата, нам известны две работы [3,4]. Ускоренные климатические испытания (УКИ) позволяют сократить время, необходимое для получения результатов по оценке стойкости полимерных композитов к воздействию климатических факторов.

Образцы вырезали из промышленных пултрузионных профилей толщиной 3,7 мм, вдоль направления профиля (рис.1). Состав материала профиля: стекломатериал (ровинг и мат) – 65%; полиэфирная смола с катализаторами, наполнитель, диспергатор, внутренний разделительный агент – 35%, плотность составляет 2кг/м³. Ровинг – однонаправлено расположенные волокна, мат – хаотически расположенные волокна.

Сложность испытаний армированных композиционных материалов на растяжение и изгиб состоит в том, что контактные нагрузки от механизмов нагружения влияют на напряженное состояние в зоне разрушения образца. Поэтому был выбран метод продольного изгиба [5,6]. Контрольными показателями свойств материала были выбраны: предел прочности (σ) – максимальное значение напряжения в образце на диаграмме «напряжение – деформация», предшествующее разрушению образца; деформация (ϵ) - значение деформации, соответствующее максимальному значению напряжения в образце на диаграмме «напряжение – деформация».

Механическое нагружение проводили на нагружающих устройствах в условиях продольного изгиба (рис.2), при двух фиксированных уровнях перемещения торцов пластин, соответствующих двум уровням начальных напряжений в образце 0,2 и 0,5 от величины разрушающего напряжения σ в испытании на продольный изгиб исходных образцов при $T=20^{\circ}\text{C}$.

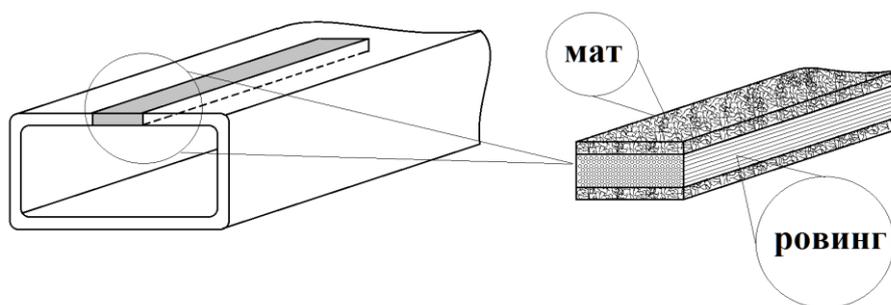


Рис.1. Схема вырезки образцов из пультрузионного профиля и фотография среза.

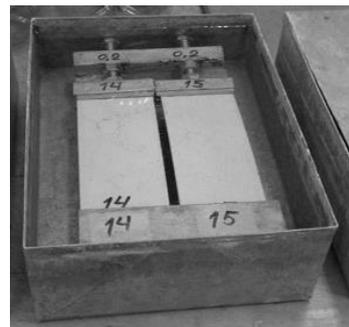
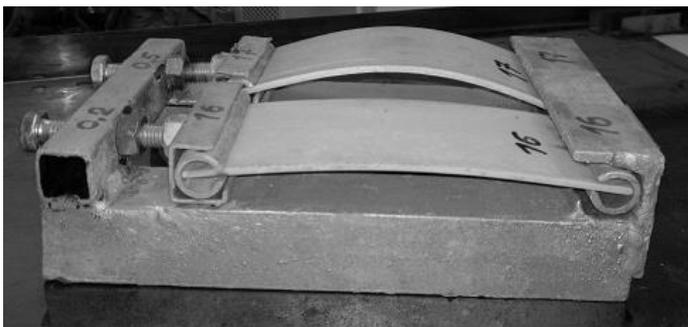
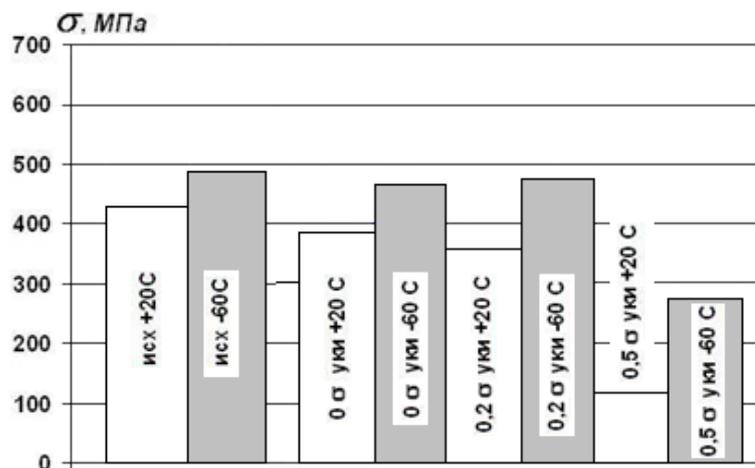


Рис.2. Фотографии образцов-пластин в нагружающих устройствах в условиях продольного изгиба.

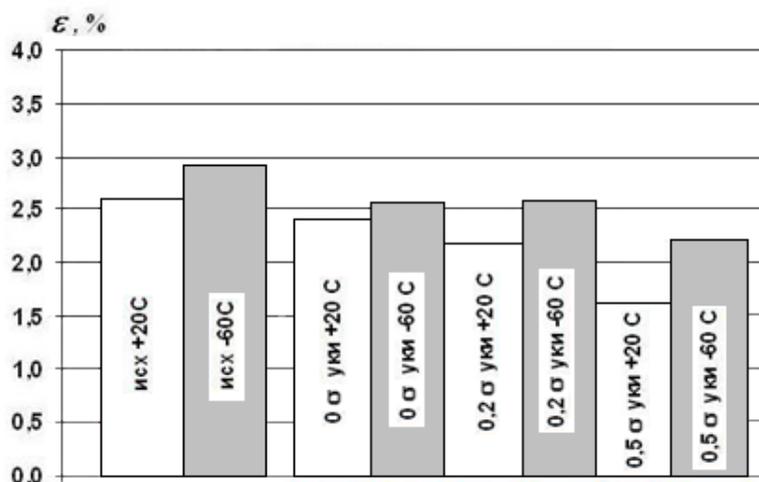
Режим УКИ - влагонасыщение с последующим термоциклированием образцов в свободном и механически нагруженном состояниях. Влагонасыщение проводили погружением образцов, находящихся в нагружающих устройствах (при трех уровнях механической нагрузки: 0σ , $0,2\sigma$ и $0,5\sigma$), в дистиллированную воду в течение 30 суток при температуре воды $+60^{\circ}\text{C}$. Влагонасыщенные образцы подвергали термоциклированию в термокриокамере в режиме: $+23^{\circ}\text{C}$ (4ч) ÷ -60°C (4ч), количество циклов составляло 35.

Для испытаний на продольный изгиб были изготовлены образцы-полоски, размерами $160 \times 20 \times 3,7$ мм (длина \times ширина \times толщина). Испытания проводили при температурах $+20^{\circ}\text{C}$ и минус 60°C , при скорости движения активного захвата 5 мм/мин.

Результаты испытаний образцов исследуемого стеклопластика – показатели прочности (σ) и деформативности (ϵ) при $T=20$ и -60°C , подвергнутых УКИ в свободном и нагруженном состояниях (уровни $0,2\sigma$ и $0,5\sigma$) в сравнении с показателями исходных и термоциклированных (в свободном состоянии, уровень 0σ) представлены на рис.3.



а)



б)

Рис.3. Результаты испытаний по определению прочности (а) и деформации разрушения (б) при продольном изгибе исходных и подвергнутых процедуре УКИ образцов материала.

исх+20С – значение показателя для исходных образцов при $T=+20^\circ\text{C}$;

0 уки+20С – значения показателя для образцов прошедших УКИ в свободном состоянии;

0,2 σ уки+20С – значения показателя для образцов прошедших УКИ при уровне нагрузки 0,2 σ ;

0,5 σ уки+20С – значения показателя для образцов прошедших УКИ при уровне нагрузки 0,5 σ .

Для температуры испытаний $T=-60^{\circ}\text{C}$ обозначения идентичны.

Разрушение образцов при изгибе происходит во внешнем слое. В нашем случае разрушению подвергся внешний слой армированный хаотически расположенными волокнами рис.4.



Рис.4. Фотография разрушения образца при продольном изгибе.

При этом показатели прочности и деформации разрушения (рис.3) повышаются на 20% по отношению к исходным. При уровне предварительной механической нагрузки в образцах $0,2\sigma$ и в свободном состоянии, в первом приближении, показатели изменились незначительно, хотя наблюдается снижение прочности и деформации разрушения в испытаниях при комнатной температуре. В испытаниях при температуре минус 60°C все потери прочности и деформативности «восстанавливаются». Это объясняется тем, что при понижении температуры испытаний во-первых: в механизме передачи усилий на волокно возрастает фрикционная составляющая, которая компенсирует уменьшение адгезионной составляющей прочности связи волокно-матрица и обеспечивает компенсацию показателей прочности образцов прошедших ускоренные испытания [7]; во-вторых: работа разрушения матрицы может увеличиться настолько, что хрупкая матрица перестает растрескиваться и можно ожидать больших предельных деформаций связующего в составе композиционного материала [8], что и объясняет увеличение деформации разрушения при понижении температуры испытаний до -60°C .

Таким образом:

- низкие температуры для волокнисто-армированных полимерных композитов воздействуют как «восстанавливающий» внешний фактор для деформационно-прочностных свойств;

- испытанному материалу можно прилагать эксплуатационные напряжения до 20% от разрушающей.

Список литературы

1. Тарнопольский Ю, М., Кинцис Т. Я. Методы статических испытаний армированных пластиков. — М.: Химия, 1975. — 262 с.
2. Тарнопольский Ю, М., Кулаков В. Л. Методы испытаний композитов. Обзор исследований, выполненных в ИМП АН Латвии в 1964 - 2000 гг. II Механика композит, материалов. — 2001. — Т. 37, № 5/6. — С. 669—693.
3. Буланов И. М., Воробей В, В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов, — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1998, —516 с.
4. Hojo M., Smvada Y. and Miyairi H. influence of clamping method on tensile properties of unidirectional CFRP in 0° and 90° directions — round robin activity for international standartization in Japan // Composites. — 1994. — Vol. 25, No. 8. — P. 786—796.
5. Арнаутов А. К., Тарнопольский Ю. М. Продольный изгиб как метод определения изгибной прочности композитных материалов //Механика композитных материалов. - 2004. – Т. 40, №1. – с. 25-42.
6. Луговой А.Н. Исследование механических характеристик однонаправленно армированного стеклопластика методом продольного изгиба: Автореф. дис ... канд. техн. наук: 05.02.01. - Барнаул, 2005. - 24 с.
7. Бабенко Ф.И., Сухов А.А., Федоров Ю.Ю., Саввинова М.Е.Климатическая стойкость дисперсно-армированного полиамида в холодном климате. Перспективные материалы. - Москва: ИкН, 2013. - 4: - С. 45-52. ISSN 1028-978X.
8. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения. / Под ред. Е.Е. Тростянской. -М.: Химия, 1980.-240 с

УДК 678.742.2 - 462:678.029.43

ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ КАК КРИТЕРИЙ КАЧЕСТВА СВАРНЫХ СТЫКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ТРУБ

Федоров Ю.Ю., Саввина А.В., Васильев С.В., Родионов А.К.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Так как действующую методику определения качества сварных стыковых соединений (ССС) (СНиП 42-01-2002, СП 42-103-2003) следует признать малоинформативной [1, 2], предлагается новая методика, основанная на испытаниях образцов ССС с надрезом в зонах сплавления и основного материала с целью определения характеристик трещиностойкости [1]. Результаты интерпретируются с позиции механики разрушения.

Объекты исследования - образцы ССС трубного полиэтилена марки ПЭ80 (SDR 11,

Ø110), созданные в условиях, предусмотренных нормативно-технической документацией (НТД, далее по тексту - режим Н) и выполненные с отклонением от технического регламента производства сварочных работ - (режим Т): изменена температура нагревателя (+160°C, вместо +220°C по НТД).

Учитывая релаксацию остаточных напряжений, создаваемых в полимерном материале термическим циклом сварки [2], испытания проведены после 48 часов кондиционирования образцов по ГОСТ 12423-66.

В экспериментах на трещиностойкость использовались модельные образцы в форме полосок (9x26x120 мм) с краевым односторонним надрезом, вырезанные из тела (основной материал) и ССС трубы. ССС со снятым гратом находилось в средней части рабочей зоны полоски. Надрезы глубиной 9,1 мм согласно [3].

Кратковременные испытания на растяжение проводились при температуре $T_{исп}=+23^{\circ}\text{C}$ и скорости движения траверсы машины $V_{исп}=500$ мм/мин.

Измерения на поверхностях изломов образцов производились катетометром (КМ-6) и по микрофотографиям поверхностей изломов образцов.

В качестве показателей трещиностойкости использовали:

- Предел трещиностойкости модельных образцов с фиксированным надрезом $I_C(l_0)$, где $l_0=9,1$ мм, определяли по соотношению [4, 5]:

$$I_C = \sigma \sqrt{\pi l} \cdot \xi(l/b), \quad (1)$$

где σ — разрушающее напряжение образца с надрезом, l — длина (глубина) надреза, b — полуширина образца, $\xi(l/b)$ — табулированная функция.

- Работу разрушения (работу внешних сил) - A определяли, согласно [6], «планиметрированием диаграмм «нагрузка – перемещение точек приложения нагрузки» до условной точки начала разрушения», в нашем случае – до точки максимальной нагрузки на диаграмме, см. рис. 1, заштрихованная часть диаграммы. Вычисления величины A производили двумя способами: линейным приближением - $A_{лин}$ и численным интегрированием площади участка диаграммы - $A_{инт}$.

$$A_{лин} = F_{max} \cdot S(F_{max})/2; \quad A_{инт} = \int_0^{S(P_{max})} F(S) dS \quad (2)$$

На рис. 1 приведены типичные диаграмма «нагрузка-перемещение» в испытаниях на растяжение модельных образцов основного материала трубы и фотография поверхности его излома. В табл. 1 представлены расчетно-экспериментальные значения показателей трещиностойкости.

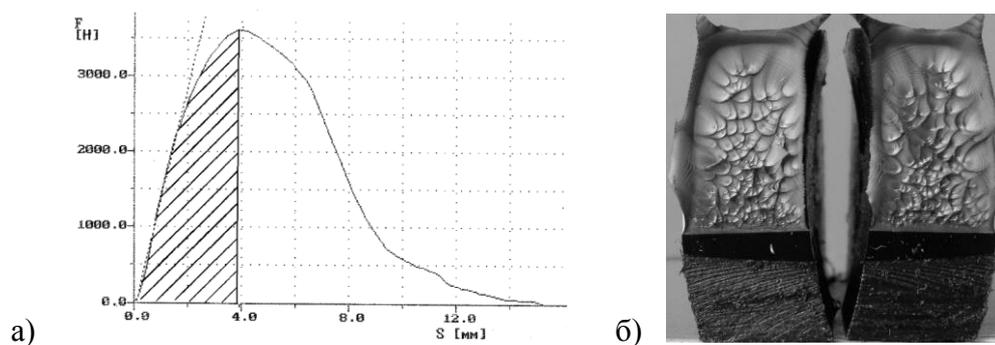


Рис. 1 Типичные диаграмма «нагрузка-перемещение» (а) и фотография поверхности излома (б) образца основного материала трубы.

Отметим, что процесс распространения трещины, разрушающей модельный образец исходного материала, протекает устойчиво.

На рис. 2 и 3 представлены типичные диаграммы «нагрузка-перемещение» и фотографии изломов образцов ССС (образцы, сваренные в режиме Н). В табл. 1 - расчетно-экспериментальные значения показателей трещиностойкости. Отметим, что процесс разрушения образца ССС протекает либо устойчиво рис.2, либо неустойчиво рис.3.

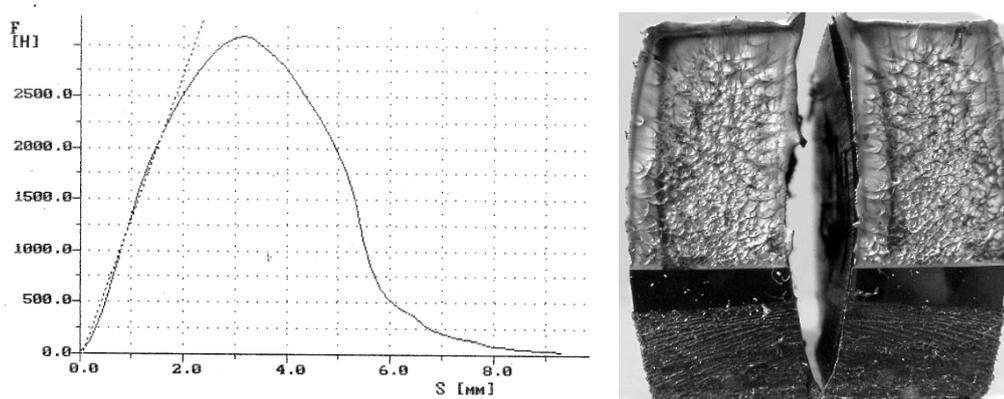


Рис. 2. Диаграммы «нагрузка-перемещение» и фотографии поверхностей изломов модельных образцов ССС при устойчивом процессе разрушения, режим сварки Н.

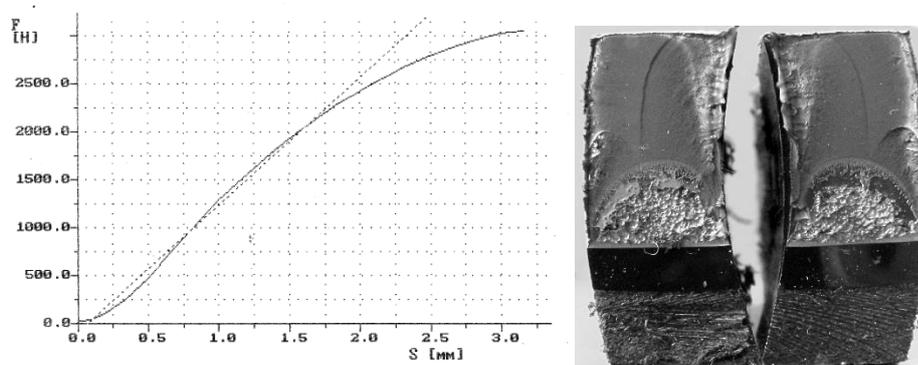


Рис. 3. Диаграммы «нагрузка-перемещение» и фотографии поверхностей изломов модельных образцов ССС при неустойчивом процессе разрушения, режим сварки Н.

Таблица 1. Трещиностойкость модельных образцов

П (показатель)	Основной материал	ССС режим Н	ССС режим Т
I_C (МПа·м ^{1/2})	4,09±0,03	3,60±0,13	3,24±0,30
$A_{лин}$ (10 ⁻³ Дж)	7,11±0,68	4,95±0,87	3,71±0,79
$A_{инт}$ (10 ⁻³ Дж)	9,71±1,19	6,69±1,39	4,55±1,10

Таким образом, сравнительный анализ результатов показывает:

- смену режимов распространения разрушающей образец трещины от устойчивого (основной материал) к неустойчивому (ССС);

- для значений показателей ($I_C(l_0)$, A , I_{CV}) выполняется неравенство:

$$P(\text{основного материала}) > P(\text{режим Н}) > P(\text{режим Т}),$$

где P – один из трех предложенных показателей.

Следовательно, значения предлагаемых показателей могут быть использованы для количественной оценки качества ССС.

Учитывая недостаточную информативность существующих экспресс-методов по оценке качества ССС, предлагается дополнить обязательный перечень методов испытаний (согласно СП 42-103-2003), экспресс-методом испытаний модельных образцов на трещиностойкость. При этом критерием определения качества ССС предлагается использовать показатели трещиностойкости: предел трещиностойкости, работу разрушения и условный предел трещиностойкости модельных образцов.

Список литературы

1. Бабенко Ф.И., Родионов А.К. Оценка надежности сварного стыкового соединения полиэтиленовых труб с позиции механики разрушения// Материалы технологии инструменты. – 2009. -Т. 14. -№ 4. –С. 5-8.
2. Зайцев К.И., Мацюк Л.Н., Богдасhevский А.В. и др. Сварка полимерных материалов: Справочник – М.: Машиностроение, 1988. – 312 с.
3. ASTM D 5045-99 (2007). Standard test methods for plane-strain fracture toughness and strain energy release rate of plastic materials.
4. Черепанов Г.П. Механика хрупкого разрушения. –М.: Наука, 1974. 640 с.
5. Партон В.З., Морозов Е.М. Механика упругопластического разрушения. – М.: Наука, 1974. – 416 с.
6. Методические рекомендации. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей. Определение характеристик трещиностойкости полимерных композиционных материалов при статическом нагружении. – Львов: изд. ФМИ, 1984 – 78 с.

УДК 624.131.222

**УКРЕПЛЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ ГРУНТОВ КРИОГЕЛЯМИ
ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ МАГИСТРАЛЬНОГО ГАЗОПРОВОДА
В РАЙОНАХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА**

И.Е. Данилов¹, П.В. Бурков^{2,3}, А.В. Андреева⁴, М.Е. Саввинова⁴, С.Н. Попов⁴

¹Алданское линейное производственное управление магистральных газопроводов

ООО «Газпром трансгаз Томск», г. Алдан

²Отделение нефтегазового дела инженерной школы природных ресурсов Томского

политехнического университета, г. Томск

³Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск

⁴Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Территория Республики Саха (Якутия) характеризуется сложными и неоднородными природно-климатическими условиями, и с точки зрения региональных инженерно-строительных особенностей, до настоящего времени недостаточно изучена. Основными особенностями являются: неблагоприятные природные процессы и явления – наличие многолетнемерзлых грунтов, сложный рельеф и сложная геология.

В процессе проектирования, строительства и эксплуатации магистральных трубопроводов особое внимание уделяется вопросам обеспечения прочности и устойчивости подземных сооружений в долгосрочной перспективе.

Объектом исследования является – глинистый грунт с различным содержанием песчано-гравийной смеси.

В местах строительства объектов линейной части магистральных газопроводов на участках с курумными слоями с целью перераспределения силовых воздействий на траншею, возникающих при движении толщи пород организовываются мероприятия, предотвращающие сползание курумов с применением метода устройства защитного слоя из глины. Данный метод препятствует тектоническим сдвигениям, возникающих на поверхности зеркала скольжения при применении глинистых заполнителей [7].

В связи с этим в данном исследовании поставлена цель изучения и анализа способов укрепления глинистых грунтов в условиях Крайнего Севера.

С целью укрепления и повышения предела прочности глинистых грунтов мы предлагаем применение составов криогелей (далее – КГ).

Состав криогеля представляет собой водный раствор поливинилового спирта, который обладает специфическими свойствами переходить из вязкого состояния в структурированные

гели (упругие тела). Изменение агрегатного состояния происходит после перехода геля в область отрицательных температур (ниже 0°C) и в последствии оттаивания образца в области положительных температур [4].

Слой грунта, скрепленный криогелеобразующей композицией, защищает слои грунта от смещений друг относительно друга, а также служит гидроизоляцией в ходе сезонных колебаний температур [1].

Для определения предела прочности на сжатие, а также для определения значения модуля упругости в соответствии с ГОСТ 12801-98. «Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний (с Изменением N 1)» и ГОСТ 30491-2012 «Смеси органоминеральные и грунты, укрепленные органическими вяжущими, для дорожного и аэродромного строительства» подготовлены и испытаны образцы из глинистого грунта с различным содержанием воды, песка и щебня [5, 6].

На основании проведенных исследований определены следующие значения предела прочности на сжатие и значение модуля упругости в табл. 1.

Таблица 1. Соотношение глинистого грунта с водой и криогелем.

Испытуемый грунт	Среднее значение предела прочности на сжатие	Среднее значение Модуля упругости
Глина + вода (10%)	3,145	67,684
Глина+ вода (10%) + криогель (5%)	1,341	32,304
Глина+вода(10%) + криогель (10%)	0,967	12,614
Глина+вода(10%) + криогель (15%)	0,605	2,955

Как видно из табл.1 показатели предела прочности на сжатие, а также значение модуля упругости снижаются в зависимости от концентрации криогеля и воды. В связи с тем, что исследуемый криогель является 5%-м полимером в соответствии с техническими условиями мы приходим к выводу, что процентное содержание криогеля (полимера) было снижено в результате смешивания полимера с водой, содержащейся в грунте (10% H₂O).

На основании вышеизложенного для дальнейших испытаний было исключено содержание воды в исследуемых образцах в табл. 2.

Таблица 2. Соотношение глинистого грунта с криогелем.

Испытуемый грунт	Среднее значение предела прочности на сжатие	Среднее значение Модуля упругости
Глина+криогель (5%)	8,449	74,561
Глина + криогель (10%)	3,64	66,623
Глина + криогель (20%)	2,263	51,637
Глина + криогель (40%)	0,77	3,867

Исходя из табл. 2 можно сделать вывод, что с увеличением процентного содержания криогеля в грунте, среднее значение предела прочности и среднее значение модуля упругости

снижаются. Но при этом физико-механические показатели смесей соответствуют ГОСТ 30491-2012, табл.2, а именно показатель предела прочности на сжатие выше значения 1.4, кроме образца с процентным содержанием криогеля 40%. Помимо этого стоит учесть, что испытуемый грунт прошел только один цикл «замораживание-оттаивание».

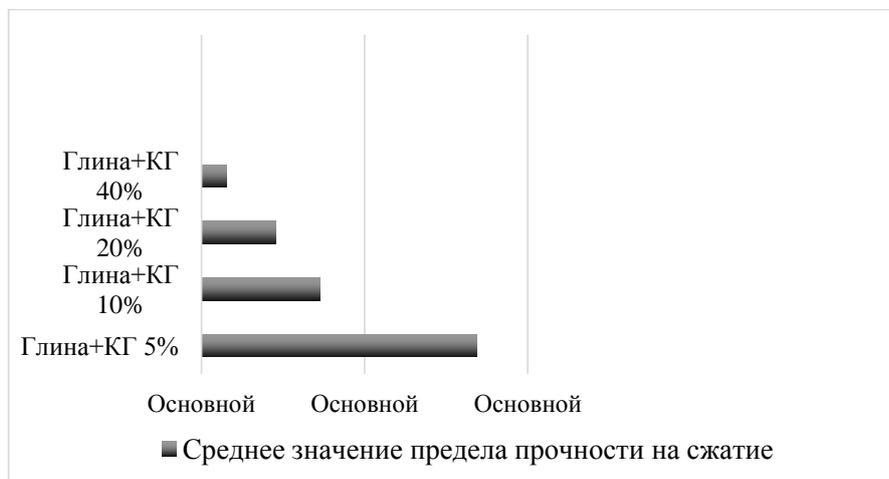


Рис. 1. Соотношение: глина, криогель

На основании (рис. 1) можно сделать вывод, что 5-ти процентное содержание криогеля в испытуемом грунте является наиболее оптимальным, т.к. значение предела прочности на сжатие выше, чем значения при 10, 20 и 40 процентном соотношении криогеля. Помимо этого, предел прочности на сжатие смеси «глина+криогель 5%» в 2,7 раз больше, чем предел прочности смеси «глина+вода 10%».

Помимо этого, были проведены испытания глинистого грунта с различным содержанием песка и щебня в табл. 3. Также следует учесть, что в испытуемые образцы из глины с содержанием компонентов песка и щебня было добавлено содержание воды 5% от общей массы испытуемого образца (220 г.).

Таблица 3. Соотношение глинистого грунта, песка, щебня и воды с криогелем

Испытуемый грунт	Среднее значение предела прочности на сжатие	Среднее значение Модуля упругости
Глина+песок5%+щебень5%+КГ5%+вода5%	2,742	31,269
Глина+песок5%+щебень10%+КГ5%+вода5%	2,253	27,234
Глина+песок5%+щебень15%+КГ5%+вода5%	2,593	24,227
Глина+песок10%+щебень5%+КГ5%+вода5%	2,751	27,308
Глина+песок10%+щебень10%+КГ5%+вода5%	2,133	23,338
Глина+песок10%+щебень15%+КГ5%+вода5%	1,791	23,250
Глина+песок15%+щебень5%+КГ5%+вода5%	2,140	21,562
Глина+песок15%+щебень10%+КГ5%+вода5%	1,555	22,297
Глина+песок15%+щебень15%+КГ5%+вода5%	1,654	22,592

Наиболее высокие показатели предела прочности на сжатие и значение модуля упругости имеют испытуемые образцы «Глина + песок 5% + щебень 5% + КГ 5% + вода 5%» и «Глина + песок 10% + щебень 5% + КГ 5% + вода 5%».

Итак, слой грунта, скрепленный криогелеобразующей композицией, имеет наиболее высокие значения предела прочности на сжатие соответственно защищает слои грунта от смещений друг относительно друга, а также служит гидроизоляцией в ходе сезонных колебаний температур [3].

Выводы

1. Установлено, что с увеличением процентного содержания криогеля в грунте, среднее значение предела прочности и среднее значение модуля упругости снижаются.

2. Показано, что 5-ти процентное содержание криогеля в испытуемом грунте является наиболее оптимальным, т.к. значение предела прочности на сжатие выше, чем значения при 10, 20 и 40 процентном соотношении криогеля. Предел прочности на сжатие смеси «глина+криогель 5%» в 2,7 раз больше, чем предел прочности смеси «глина+вода 10%».

3. Практическая значимость работы состоит в том, что применение композиционных материалов на основе криогелей позволит решить важные технические задачи, присутствующие на Крайнем Севере. Методы применения композиционных материалов на основе криогелей, способы их получения и использования являются патентоспособными. Криогель является перспективным материалом для использования в криолитозоне с целью повышения устойчивости и прочности подземных технических сооружений, расположенных в арктической климатической зоне.

Список литературы

1. Vasiliev N.K., Davydov M.G., Sokurov V.V. Strengthening of frozen soils by the method of cryotropic gelation, *Izvestia Vseros. Scientific Research Institute of Hydraulic Engineering*. В.Е. Vedneeva, 2009, Т. 253, pp. 49 - 53. [Васильев Н.К., Давыдов М.Г., Сокуров В.В. Укрепление мерзлых грунтов методом криотропного гелеобразования //Известия Всерос. науч.-исследовательского института гидротехники им. Б.Е. Веднеева. – 2009. - Т. 253. - С. 49 - 53.]

2. Lozinsky V.I. Cryotropic gelation of polyvinyl alcohol solutions, *Uspekhi khimii*, 1998, Т.67, vol. 7. pp. 530-538. [Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта// Успехи химии. - 1998. - Т.67.- №7.- С.530-538]

3. Lozinsky V.I. Cryogels based on natural and synthetic polymers: preparation, properties and applications, *Chemistry Advances*, 2002, vol. 71, pp. 483-487 [Лозинский В.И. Криогели на

основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области // Успехи химии. – 2002. - №71. – С. 483-487]

4. Manzhay V.N., Fufaeva M.S. Production of cryogels based on polyvinyl alcohol as a method of rational utilization of waste oils, Chemistry and technology of fuels oils, 2015, vol.5, pp. 14-16 [Манжай В.Н., Фуфаева М.С. Изготовление криогелей на основе поливинилового спирта как способ рациональной утилизации отработанных масел // Химия и технология топлив масел. - 2015. - №5. - С. 14-16]

5. GOST 12801-98, Materials based on organic binders for road and airfield construction. Test methods, with a change in No 1, 2002, IUS, vol. 11 [ГОСТ 12801-98. Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний (с Изменением N 1). 2002. – ИУС. – №11]

6. GOST 30491-2012, Mixtures of organic minerals and soils reinforced with organic binders for road and airfield construction, dated July 3, 1997, No. 18-25 [ГОСТ 30491-2012. Смеси органично-минеральные и грунты, укрепленные органическими вяжущими, для дорожного и аэродромного строительства от 3 июля 1997, № 18-25.]

7. SP 36.13330.2012 Trunk pipelines. Updated version of SNiP 2.05.06-85 *, with a change in No 1, FAU FTSS, 2013 [СП 36.13330.2012 Магистральные трубопроводы. Актуализированная редакция СНиП 2.05.06-85* (с Изменением N 1). - М.: Госстрой, ФАУ ФЦС, 2013]

УДК 517.97

**ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ ОПТИМИЗАЦИИ
ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ
ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ОСТАТОЧНОГО РЕСУРСА КОМПОЗИТОВ**

Гусев Е.Л.^{1,2}, Черных В.Д.²

¹Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

²Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, г. Якутск

Одной из наиболее важных проблем при разработке различных конструкций, машин и механизмов в последние десятилетия является создание надежных методов количественной оценки работоспособности изделий из полимерных и композиционных материалов [1-13]. При этом специфика исследуемых задач прогнозирования изменения остаточного ресурса, прочности, долговечности полимерных композитов под воздействием экстремальных факторов внешней среды приводит к тому, что для этих задач подход экстраполяции в традиционной поста-

новке является малоэффективным. В ряде работ [3-7] отмечено, что принципиальное усовершенствование подходов, связанных с экстраполяцией, может быть достигнуто на основе оптимального выбора математических моделей, ориентированных на физические представления.

В настоящее время решение задач прогнозирования определяющих характеристик (оста-точного ресурса, надежности, прочности, долговечности) конструкций из композиционных, полимерных материалов при воздействии экстремальных факторов Арктической зоны осуществляется в значительно упрощенных постановках, в которых не учитывается значительное число факторов, которые могут оказывать существенное влияние на точность прогноза. В основу решения задач прогнозирования положены упрощенные математические модели, структура которых не является адекватной сложности решаемой реальной задачи прогнозирования. Характерной особенностью применяемых в настоящее время моделей прогнозирования является то, что они имеют очень малое число параметров, что не позволяет с помощью такого малого числа параметров достичь требуемой степени адекватности структуры применяемой модели прогнозированию сложности реальной ситуации, в рамках которой решается задача прогнозирования [3,5,7]. Проблема разработки наиболее рациональных методов прогноза остаточного ресурса, надежности, прочности, долговечности конструкций из композиционных, полимерных материалов в значительной степени связана с проблемой разработки эффективных методов построения глобально-оптимальных решений, которые доставляют абсолютный минимум многопараметрическим показателям качества прогноза, которые определяют эффективность решения задач прогнозирования определяющих характеристик композитов при воздействии экстремальных факторов Арктической зоны. Однако в настоящее время проблема эффективного нахождения решений, доставляющих абсолютный минимум сложнопостроенным многопараметрическим показателям качества по-прежнему представляет значительные трудности.

Будем рассматривать обобщенную модель, описывающую временную зависимость остаточного ресурса R композита при воздействии экстремальных факторов внешней среды, которая может быть представлена в форме функциональной зависимости следующего вида:

$$R(u_1, u_2, \dots, u_n; t) = R_0 + \Phi(u_1, u_2, \dots, u_n; t). \quad (1)$$

Здесь обозначено: R — остаточный ресурс (надежность, долговечность, прочность) композита, R_0 — значение остаточного ресурса композита в исходном состоянии; u_1, u_2, \dots, u_n — неопределенные параметры модели, которые отражают влияние на материал экстремальных факторов внешней среды; $\Delta R = R - R_0$. Целесообразно выбрать в качестве критерия качества, показателя эффективности среднеквадратическое отклонение аппроксимации экспериментальных данных $\Delta \bar{R}_t^2$ от теоретических значений $\Delta R(u; t)$:

$$J(u) = S^2 = \frac{1}{m} \sum_{t=1}^m (\Delta R(u; t) - \Delta \bar{R}_t^0)^2. \quad (2)$$

В результате задача восстановления параметров обобщенной математической модели вида (1), описывающей временную зависимость остаточного ресурса композита при воздействии экстремальных факторов внешней среды может быть сформулирована в виде следующей многопараметрической экстремальной задачи:

$$J(u^*) = \min_u J(u). \quad (3)$$

В соответствии с полученными соотношениями, одной из важных составных частей проблемы построения эффективных прогнозных решений является проблема разработки и модификации эффективных методов построения глобального экстремума многопараметрических функций с учетом специфических особенностей задач прогнозирования остаточного ресурса композитов. В работе [14] для решения обратных задач прогнозирования определяющих характеристик композитов при воздействии экстремальных факторов внешней среды разработан метод поиска экстремума многопараметрических показателей эффективности с оптимальным выбором параметров. Данный метод является достаточно эффективным для задач прогнозирования, в которых абсолютные минимумы целевых функций размещены на направлениях, вдоль которых наблюдается наиболее значительное их убывание. В дальнейшем было установлено, что более распространенными ситуациями в задачах прогнозирования остаточного ресурса композитов являются ситуации, когда зависимость критериев качества $J(u)$ от определяющих параметров, имеют достаточно сложную структуру, при которой абсолютные минимумы могут не находиться вдоль указанных направлений. В работах [15-16] для решения более сложного круга обратных задач прогнозирования остаточного ресурса композиционных материалов разработаны модификации методов возможных направлений с определением оптимальных направлений поиска.

В структуру разработанных модифицированных методов возможных направлений включены такие новые дополнительные возможности, как дополнительные процедуры генерации значительного числа возможных направлений поиска, задаваемых единичными векторами $\vec{l} \in \Omega = \{\vec{l}\}$. При этом углы $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ данных выделенных возможных направлений поиска с декартовыми координатными осями Ou_1, Ou_2, \dots, Ou_n представляют собой множество случайных величин с равномерным законом распределения. Разработаны дополнительные процедуры сравнительной оценки степени перспективности выделяемых возможных направлений поиска по специально построенным критериям $W(\vec{l})$ и процедуры нахождения

оптимального направления поиска. В структуру модификаций методов возможных направлений включены дополнительные элементы, которые значительно повышают их эффективность. В частности, разработана глобальная оптимизация критерия эффективности вдоль выбранного условно-оптимального направления поиска \vec{l}_p^* . Построение следующего (p+1)-го приближения к глобально-оптимальному решению осуществляется на основе дополнительной информации, полученной на основе разложения критерия эффективности $J(u)$ в ряд Тейлора в окрестности p-го приближения вдоль условно-оптимального направления поиска \vec{l}_p^* :

$$J(u) = J(u^p) + \frac{\partial J(u^p)}{\partial \vec{l}_p^*} (u - u^p) + \frac{1}{2} (u - u^p)^T \frac{\partial^2 J(u^p)}{\partial \vec{l}_p^* \partial \vec{l}_p^*} (u - u^p) + \dots \quad (4)$$

$$\frac{\partial J(u^p)}{\partial \vec{l}} = (\nabla J(u^p), \vec{\tau}) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial J(u^p)}{\partial u_i} \alpha_i = \sum_{i=1}^n \frac{\partial J(u^p)}{\partial u_i} \cos \varphi_i, \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 J(u^p)}{\partial \vec{l}^2} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{\partial^2 J(u^p)}{\partial u_i \partial u_k} \alpha_i \alpha_k = \vec{\tau}^T \nabla^2 J(u^p) \vec{\tau}, \quad p = 0, 1, 2, \dots$$

Проведены вычислительные эксперименты по оценке сравнительной эффективности разрабатываемых методов прогнозирования остаточного ресурса композитов. Проведенные вычислительные эксперименты позволили разработать комбинированный подход для эффективного решения задач прогнозирования остаточного ресурса композитов, основанный на последовательном применении разработанных методов, основанных на существенно различающихся принципах.

Исследован вопрос о расширении потенциальных возможностей в повышении эффективности методов прогнозирования определяющих характеристик композитов при воздействии экстремальных факторов Арктической зоны. Показано, что один из перспективных путей повышения потенциальных возможностей прогнозирования связан с совершенствованием методов построения оптимальных направлений поиска глобального экстремума критериев эффективности вида (3). В дополнение к методам, изложенным в работах [14-16], и составляющим основу комбинированного подхода, проведен сравнительный качественный анализ методов выбора в качестве наиболее перспективных направлений поиска глобального экстремума исследуемых критериев эффективности, взаимно сопряженных направлений поиска. Проанализированы преимущества методов поиска абсолютного экстремума критериев эффективности, когда в качестве перспективных направлений поиска выбираются взаимно сопряженные направления.

Применение для решения задач прогнозирования методов, связанных с построением в качестве перспективных G-сопряженных направлений поиска может позволить значительно

повысить эффективность прогноза. Установленные важные конструктивные свойства G-сопряженных направлений поиска применяются при построении очередного перспективного направления поиска на основе информации о построенных предыдущих m перспективных направлений поиска $\xi_1^m, \xi_2^m, \dots, \xi_n^m$. Для всех i от 1 до n вдоль каждого направления ξ_i^m решается одномерная задача оптимизации:

$$J\left(u^m + \sum_{k=1}^{i-1} \lambda_k^m \xi_k^m + \lambda_i^m \xi_i^m\right) = \min_{\lambda_i \in E_1} J\left(u^r + \sum_{k=1}^{i-1} \lambda_k^m \xi_k^m + \lambda_i \xi_i^m\right). \quad (6)$$

Выводы.

1. Характерной особенностью обратных задач прогнозирования остаточного ресурса композитов в вариационной постановке со сложнопостроенными многопараметрическими критериями эффективности вида (2) является то, что структура критериев эффективности имеет существенно многоэкстремальный характер, что не позволяет эффективно с высокой степенью достоверности с применением известных методов поиска экстремума находить глобальный экстремум таких критериев эффективности. При этом проведенные исследования, соответствующие вычислительные эксперименты показали, что применение различных известных методов поиска минимума может приводить к различным существенно различающимся результатам. Следствием же неэффективности существующих подходов является то, что прогнозируемые решения могут значительно отличаться от реальных значений даже в том случае, когда разработанная прогнозирующая математическая модель долговечности обладает высокой степенью адекватности реальной ситуации.

2. Тем не менее, проведенные исследования показали, что критерии эффективности в обратных задачах прогнозирования остаточного ресурса в вариационных постановках обладают рядом специфических особенностей. Учет этих особенностей позволяет разработать для решения обратных задач прогнозирования остаточного ресурса композитов в вариационной постановке более эффективные методы поиска глобального экстремума по сравнению с известными подходами, а также модифицировать известные методы поиска экстремума.

3. Проведенные исследования и разработка модификаций методов поиска экстремума многопараметрических критериев качества, сравнительная оценка их эффективности, разработка рекомендаций по оптимальной их компоновке и эффективной конструктивной модификации позволяют существенно расширить потенциальные возможности в повышении эффективности методов прогнозирования остаточного ресурса, долговечности композиционных материалов и конструкций при воздействии экстремальных факторов внешней среды, характерных для Крайнего Севера, Арктической зоны.

Список литературы

1. Urzhumtsev Yu. S., Chersky I. N. The scientific foundations of climate engineering-politology de partment at polymeric and composite materials//Mechanics of composite materials, 1985, vol. 4, pp. 708-714. [Уржумцев Ю. С., Черский И. Н. Научные основы инженерной климатологии полимерных и композитных материалов//Механика композитных материалов, 1985, № 4, с. 708–714.]
2. Bolotin V. V. Forecasting the resource of machines and structures. М., 1984. 312 p.[Болотин В. В. Прогнозирование ресурса машин и конструкций. М., 1984. 312 с.]
3. Bulmanis V. N., V. A. Yartsev, V. V. Krivonos. Performance of structures made of polymeric composites under the static loads and climatic factors// Mechanics of composite materials, 1987, No. 5, pp. 915-920. [Булманис В.Н., Ярцев В.А., Кривонос В.В. Работоспособность конструкций из полимерных композитов при воздействии статических нагрузок и климатических факторов// Механика композитных материалов, 1987, № 5, с. 915-920.]
4. Karpukhin O. N. Determination of the service life of the polymer material as a physico-chemical problem // Advances in chemistry, 1980, № 8, pp. 1523-1553. [Карпухин О.Н. Определение срока службы полимерного материала как физико-химическая проблема// Успехи химии, 1980, № 8, с. 1523-1553.]
5. Bulmanis V. N., Startsev O. V. prediction of changes in the strength of polymer fibrous composites as a result of climatic effects. Preprint. — Yakutsk: Yakutian branch of SB as USSR, 1988. -32 p. [Булманис В.Н., Старцев О.В. Прогнозирование изменения прочности полимерных волокнистых композитов в результате климатического воздействия, препринт. — Якутск: Якутский филиал СО АН СССР, 1988. -32 с.]
6. Bokshitsky M. N. Long-term strength of polymers. М: Chemistry, 1978. 312 p. [Бокшицкий М.Н. Длительная прочность полимеров. М: Химия, 1978. 312 с.]
7. Filatov I. S., Bochkarev, R. N. Some problems of assessment and prediction of the climate sustainability polymer materials// Methods of assessment of climatic stability of polymeric materials, Yakutsk, YF SO AN SSSR, 1986, p. 11-20. [Филатов И.С., Бочкарев Р.Н. Некоторые проблемы оценки и прогнозирования климатической устойчивости полимерных материалов//Методы оценки климатической устойчивости полимерных материалов, Якутск, ЯФ СО АН СССР, 1986, с. 11-20.]
8. Potapova, L. D., Yartsev V. P. Mechanics of materials in a complex state : how to predict the limit voltages? Moscow: Mechanical Engineering, 2005. - 242 [Потапова, Л.Д., Ярцев В.П. Механика материалов при сложном напряженном состоянии : как прогнозируют предел. напряжения? М. : Машиностроение, 2005. – 242.]

9. Bashkarev A. Ya., Vettegren. V.I., Suslov, M. A. Durability of polymer composites, SPPTU, S-Ptb, 2016. 147 p. [Башкарев А. Я., Веттегрень В.И., Суслов М.А. Долговечность полимерных композитов, СППТУ, С-Птб, 2016. - 147 с.]
10. Reutov A.I. Forecasting the reliability of building products made of polymer materials. M.: ООО RIF «Building materials», 2007. - 184 p. [Реутов, А.И. Прогнозирование надежности строительных изделий из полимерных материалов. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2007. - 184 с.]
11. Reutov, A. I., Sidorenko A. A., Filatov I. S. Estimation of climatic stability of polymeric materials on the basis of probabilistic-statistical method// News TPU, 2002, vol. 305, V. 5, pp. 196-203. [Реутов, А.И., Сидоренко А.А., Филатов И.С. Оценка климатической устойчивости полимерных материалов на основе вероятностно-статистического метода // Известия ТПУ, 2002, т. 305, в. 5, с. 196-203.]
12. Reutov, A. I. Prediction of climate resistance of polymeric materials used in construction // Bulletin of TGASU, 2009, No. 2, p. 127-141 [Реутов, А.И. Прогнозирование климатической стойкости полимерных материалов, применяемых в строительстве // Вестник ТГАСУ, 2009, №2, с. 127-141.]
13. Stepanov M. N., Zinin A.V. Forecasting of characteristics of fatigue resistance of materials and elements of structures. M.: Innovative mechanical engineering, 2007. 392 p. [Степанов М.Н., Зинин А.В. Прогнозирование характеристик сопротивления усталости материалов и элементов конструкций. М.: Инновационное машиностроение, 2007. 392 с.]
14. Gusev, E. L., Babenko F.I. Methods of finding the extremum of the optimal choice of parameters for solving the task of recovering the parameters of the prediction models defining characteristics of polymer composites//Collection of works «Materials for technical devices and structures used in the Arctic», Moscow, All-Russian Institute of aviation materials, 2015, p. 132-141. [Гусев Е.Л., Бабенко Ф.И. Методы поиска экстремума с оптимальным выбором параметров для решения задач восстановления параметров моделей прогнозирования определяющих характеристик полимерных композитов//Сб. трудов «Материалы для технических устройств и конструкций, применяемых в Арктике», М., Всероссийский институт авиационных материалов, 2015, с.132-141.
15. Gusev, E. L. Application of methods of possible directions with determining the optimal search directions for the solution of inverse problems of forecasting changes in strength of a polymer composite structures when exposed to extreme climatic factors// International journal "Educatio", 2015, vol. 13, No. 6, pp. 68-71. [Гусев Е.Л. Применение методов возможных направлений с определением оптимальных направлений поиска для решения обратных задач прогнозирования изменения прочности полимерных композитных конструкций при воздействии экстремальных климатических факторов// Международный журнал «Educatio», 2015, т.13, № 6, с. 68-71.

16. . Gusev E. L. Relaxation methods in predicting the critical characteristics when exposed to extreme factors of environment//International journal of the International Union of Scientists «Science. Technologies. Production», 2015, № 8, p. 4-7. [Гусев Е.Л. Релаксационные методы в прогнозировании определяющих характеристик при воздействии экстремальных факторов внешней среды//Международный журнал Международного союза ученых «Наука. Технологии. Производство», 2015, №8, с. 4-7.]

17. Batishev D.I. Methods of optimal design. Moscow: Radio and communication, 1984.-248 p. [Батищев Д.И. Методы оптимального проектирования. М.: Радио и связь, 1984.-248 с.

УДК 622.279.72:622.691.4

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СВАРКИ
ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ТРУБ В РАСТРУБ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВОЗДУХА
НИЖЕ НОРМАТИВНЫХ**

Н.П. Старостин, О.А. Аммосова

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Трубопроводы из полиэтилена получили широкое использование в жилищно-коммунальном хозяйстве и различных отраслях промышленности благодаря уникальным механическим характеристикам полиэтилена. Сопротивление к истиранию, гладкая внутренняя поверхность, высокая устойчивостью к химическим веществам, устойчивость к ударам, низкая стоимость, легкость монтажа и эксплуатации являются преимуществом полиэтиленовых труб в сравнении с тяжелыми металлическими трубами. Раструбная сварка считается удобной и эффективной при монтаже трубопроводов с большим количеством поворотов. Сварку полиэтиленовых труб рекомендуется проводить при температурах окружающего воздуха от минус 15 °С до плюс 45 °С [1]. В случае необходимости проведения сварки при других температурах воздуха работы выполняются в укрытиях (палатки, шатры и т.п.) с обеспечением заданного температурного интервала. При этом свариваемые концы труб на определенную длину вылета и соединительные детали должны иметь температуры из интервала, допустимого для проведения сварочных работ значения. Такая сварка связана с большими энергетическими затратами и длительной подготовкой, что недопустимо при аварийных ситуациях.

Установление ограничения по температуре наружного воздуха, при котором допускается проводить сварочные работы, связано с повышением скорости охлаждения. В полиэтиленовых трубах и соединительных деталях, термостатированных при низкой температуре, при нагреве (оплавлении) периферийные области не прогреваются, что способствует повышению темпа охлаждения наряду с интенсивным конвективным теплообменом с окружающим воздухом. При

повышенных темпах охлаждения процесс формирования надмолекулярной структуры прерывается на ранней стадии и образуется мелкокристаллическая структура материала сварочного шва, обуславливающая низкую прочность сварного соединения [2]. Технология сварки ПЭ труб встык при низких температурах без предварительного подогрева была предложена в работе [3]. Для повышения длительной прочности сварных соединений, полученных при низких температурах, была разработана технология сварки с предварительным подогревом [4].

В данной работе предлагается технология сварки ПЭ труб в раструб при низких температурах, включающая следующие основные операции: предварительный подогрев свариваемых участков труб и соединительных деталей (муфт) с помощью серийно выпускаемого сварочного аппарата; оплавление в регламентированном режиме для допустимых температур воздуха; охлаждение соединения с использованием теплоизоляции. При раструбной сварке полиэтиленовых труб соединение осуществляется по внешней поверхности трубы и внутренней поверхности муфты на длину раструба. Расчеты теплового процесса раструбной сварки, включая предварительный подогрев, проводились для полиэтиленовых труб ПЭ 100 SDR 11 $63 \times 5,8$ и муфты с длиной раструба 26 мм. Температура окружающего воздуха принималась равной -40 °С. Допустим, что на торцах свариваемых труб и муфты проведен предварительный подогрев. Предварительный подогрев осуществляется дополнительной нагревательной пластиной со сменной насадкой подогревающей как внешнюю, так и внутреннюю стенки трубы и муфты. Температура сменной насадки выбирается из допущения отсутствия структурных изменений материала трубы. Расчетами определена температура сменной насадки для предварительного подогрева равная 35 °С. По конструктивным особенностям муфта может быть подогрета сменной насадкой на длину раструба. Глубина паза l_p сменной насадки для подогрева трубы определяется по формуле: $l_p = 1,66 \cdot l_{ras}$, где l_{ras} длина раструба [5].

Вследствие низкой теплопроводности полиэтилена при подогреве участка трубы (муфты) сменной насадкой распределение температуры в стенке по радиальной переменной неоднородно и имеет максимумы на внешних поверхностях. Для получения распределения температуры близкого к однородному после подогрева производится выравнивание температур путем свободного охлаждения.

На рис. 1 представлены распределения температур в стенках муфты и трубы в конце подогрева продолжительностью 90 секунд для муфты и 60 секунд для трубы и последующего выравнивания температур продолжительностью 60 с. Таким образом, при температуре окружающего воздуха -40 °С в результате подогрева и последующего охлаждения на открытом воздухе в свариваемых участках трубы и муфты получили распределение температуры в допустимом для сварки интервале. Оплавление свариваемых поверхностей можно произвести в регламентированном режиме для допустимых температур.

При сварке ПЭ труб в раструб свариваемые поверхности трубы и муфты оплавляются штатными сменными насадками сварочного аппарата. Внешняя свариваемая поверхность трубы оплавляется гильзой, а внутренняя поверхность муфты – дорном, устанавливаемыми на нагревательную пластину сварочного аппарата. При моделировании теплового процесса сварки ПЭ труб в раструб можно исключить математическое описание теплового состояния сменных насадок, с поддержанием неизменной температуры на рабочих поверхностях независимо от температуры окружающей среды [6].

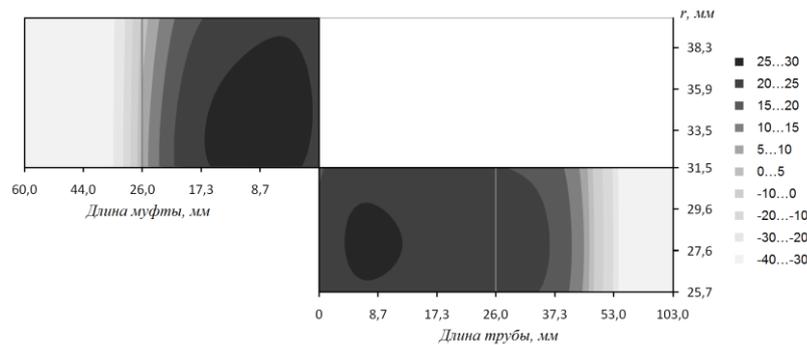


Рис. 1. Распределение температуры в стенках муфты и трубы после предварительного подогрева и охлаждения при температуре окружающего воздуха $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

При оплавлении и технологической паузе расчет ведется для муфты и трубы отдельно для каждой, задавая на свободных поверхностях условия конвективного теплообмена с окружающим воздухом и температуры сменных насадок в зонах оплавления. Нестационарное температурное поле при сварке полиэтиленовых труб в раструб описывается уравнением теплопроводности с учетом двухфазной зоны при плавлении и кристаллизации полимерного материала [7]:

$$\left(c(T) - \rho^- L^{100\%} \frac{dX_C}{dT} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad (r, z) \in D, \quad 0 < t \leq t_m, \quad (1)$$

где c^- , ρ^- , λ^- и c^+ , ρ^+ , λ^+ – удельная теплоемкость, плотность и теплопроводность для твердой и жидкой фазы материала трубы соответственно, $L^{100\%}$ – удельная теплота фазового превращения полностью кристаллического полимера; X_C – степень кристалличности; T – температура, r , z – цилиндрические координаты, t – время, t_m – время расчета.

$$X_C(T) = \begin{cases} X_C^\infty, & T \leq T_1, \\ X_C^\infty - \frac{\int_{T_1}^T q(u) du}{L^{100\%} v_T}, & T_1 < T < T_2, \\ 0, & T \geq T_2. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь $q(T)$ – зависимость теплового потока от температуры, отнесенная к единице массы вещества, регистрируемая дифференциальным сканирующим калориметром (ДСК); T_1, T_2 , – температуры солидуса и ликвидуса; X_C^∞ – максимальная степень кристалличности исследуемого полимерного материала; v_T – скорость изменения температуры.

Дифференцируя в функции (2) интеграл по переменному верхнему пределу, имеем:

$$L^{100\%} \frac{dX_C}{dT} = \begin{cases} 0, & T \leq T_1, \\ \frac{-q(T)}{v_T}, & T_1 < T < T_2, \\ 0, & T \geq T_2. \end{cases} \quad (3)$$

Следовательно, зависимость эффективного коэффициента теплоемкости от температуры, учитывающая теплоту фазового превращения полимерного материала, определяется по данным ДСК.

Расчеты проводились при следующих данных: $r_m = 25,7$; $r_{tr} = 31,5$; $r_{muf} = 40,0$; $z_{tr} = 34,0$; $z_{muf} = 60,0$; $z_l = 134,0$ мм, $c^- = 1900$, $c^+ = 1800$ Дж/(кг·°C); $\rho^- = 954$, $\rho^+ = 700$ кг/м³; $\lambda^- = 0,38$, $\lambda^+ = 0,29$ Вт/(м·°C).

Охлаждение сварных соединений проводилось в теплоизоляционной камере. Как видно из расчетов глубина оплавления муфты в середине раструба составила 2 и 1,2 мм при температуре окружающего воздуха +20 и -40 °C соответственно (рис. 2). После проведения предварительного подогрева и выравнивания глубина оплавления при нагреве становится одинаковой и составляет 2 мм.

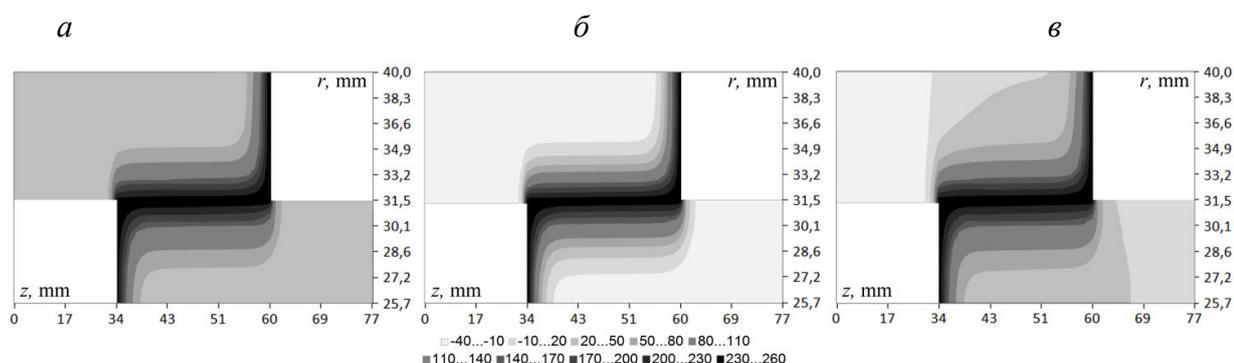


Рис. 2. Распределение температуры в стенках муфты и трубы при различных температурах окружающего воздуха: *a* – 20 °C после оплавления по регламентированному режиму; *б* – -40 °C после оплавления по регламентированному режиму; *в* – -40 °C после предварительного подогрева, охлаждения и оплавления

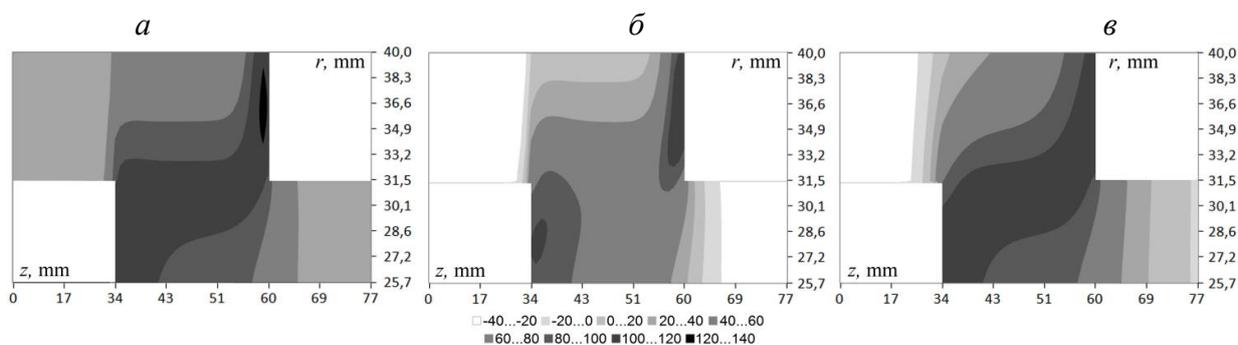


Рис. 3. Распределение температуры в стенках муфты и трубы при различных температурах окружающего воздуха: *а* – 20 °С, после оплавления по регламентированному режиму и охлаждения в течение 2 мин; *б* – -40 °С, после оплавления по регламентированному режиму и охлаждения в течение 2 мин; *в* – -40 °С, после предварительного подогрева, охлаждения, оплавления и охлаждения в теплоизоляционной камере в течение 2 мин

Исследование динамики температурного поля при охлаждении сварного раструбного соединения показало значительное увеличение темпа охлаждения при температурах воздуха ниже нормативных (рис. 3б). Для управления динамикой температурного поля на стадии охлаждения сварного соединения предлагается использование теплоизоляционной камеры с воздушной прослойкой.

При охлаждении сварного соединения в теплоизоляционной камере с расчетной толщиной воздушной прослойки 2 см и стенкой камеры 1 см тепловой процесс протекает по закономерностям близким динамике температурного поля раструбной сварки при допустимых температурах (рис. 3в). При такой динамике температурного поля будет сформирована структура материала сварного шва, обеспечивающая необходимую прочность соединения.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность регулирования скорости охлаждения раструбного сварного соединения путем варьирования размерами теплоизоляционной камеры.
2. Предлагаемые способы управления тепловым процессом при сварке полиэтиленовых труб в условиях низких температур приводят к динамике температурного поля, при которой будет сформирована структура материала сварного шва, свойственная при сварке при допустимых температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СП 42-103-2003. Проектирование и строительство газопроводов из полиэтиленовых труб и реконструкция изношенных газопроводов, М.: Полимергаз, ФГУП ЦПП, 2004. 86 с.
2. Кайгородов Г.К., Каргин В.Ю. Влияние скорости охлаждения полиэтиленового сварного шва на его прочность // Трубопроводы и экология. – 2001. – № 2. – С. 13–14.

3. Старостин Н.П., Аммосова О.А. Регулирование теплового процесса при сварке полиэтиленовых труб для газопроводов при низких климатических температурах // Автоматизация и современные технологии. – 2009. – № 5. – С. 21–27.
4. Старостин Н.П., Аммосова О.А. Моделирование теплового процесса сварки полиэтиленовых труб встык при низких температурах // Инженерно-физический журнал. – 2016. – Т. 89. – №3. – С. 706–713.
5. Старостин Н.П., Васильева М.А. Оптимальная глубина паза сменной насадки для подогрева полипропиленовых труб в условиях низких температур // Новая наука: состояние и пути развития: Межд. научное периодическое издание по итогам Межд. научно-практ. конф. Часть.2 – Стерлитамак: АМИ, 2016. – С. 165–167.
6. Тихонов Р.С., Ботвин Г.В. Изменение термограмм рабочих поверхностей сменных насадок для сварки полимерных труб в раструб при различных температурах воздуха // Сборник статей по итогам Межд. научно-практ. конф. – Стерлитамак: АМИ, 2019. – С. 105–108.

УДК 622.279.72:622.691.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО ПРОЦЕССА В ФТОРОПЛАСТОВЫХ УПЛОТНЕНИЯХ ВРАЩАЮЩЕГО ВАЛА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ НАГРУЗОЧНО-СКОРОСТНЫХ РЕЖИМОВ

Старостин Н. П., Васильева М. А.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск

Уплотнения используются в оборудовании, машинах горнодобывающей, сельскохозяйственной, строительной промышленности. Одним из основных параметров работоспособности уплотнений из композиционных материалов на основе фторопласта является температура. Расчеты теплового режима позволяют выбирать скорости скольжения и давления в уплотнениях по температурному лимитирующему условию. При создании перспективных уплотнений из полимерных материалов точность определения нагрузочно-скоростных режимов во многом зависит от используемой в расчетах математической модели. Зачастую температуру в зоне трения уплотнения определяют по приближенным формулам, полученным при упрощающих допущениях, основным из которых является допущение, что вся теплота, выделившаяся в результате трения, отводится в вал [1]. При учете теплоотвода в манжету уплотнения вводят коэффициенты распределения тепловых потоков, пропорциональные теплопроводностям материалов вала и манжеты [2]. При этом зависимость теплофизических характеристик полимерного материала уплотнения от температуры не учитывается. Расчетное определение температур в уплотнениях при различных допущениях рассматривалось в работах [3-5].

Целью данной работы является сравнительный анализ распределения температур в уплотнении, рассчитанных при различных допущениях и выбор модели, пригодной для определения предельных нагрузочно-скоростных режимов по температурному лимитирующему условию.

Рассмотрим манжетное уплотнение вала, расчетные схемы теплового процесса которого представлены на рис. 1. Металлический вал совершает вращательное движение с линейной скоростью v , манжета неподвижна.

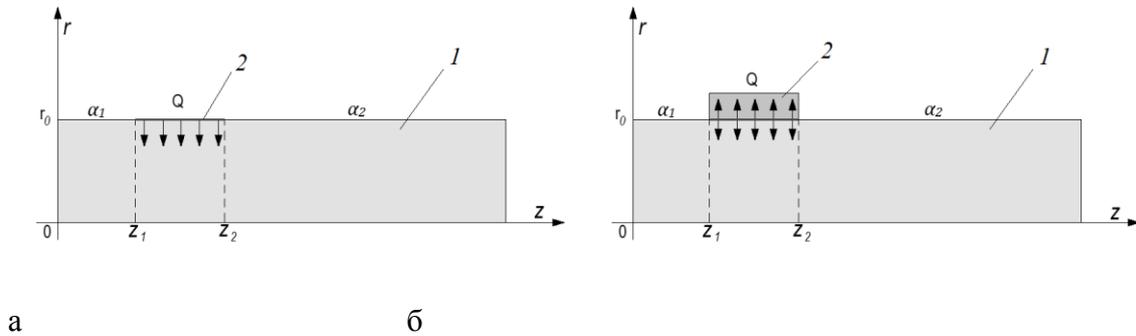


Рис. 1. Расчетная схема теплового режима без учета (а) и с учетом (б) теплоотвода в манжете: 1 – вал; 2- манжета

Нестационарное температурное поле в вале и в манжете уплотнения вращающего вала в осесимметричной постановке описывается дифференциальным уравнением теплопроводности в цилиндрических координатах:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad r, z \in D, 0 < t \leq t_m, \quad (1)$$

с однородным начальным условием:

$$T(r, z, 0) = T_0, \quad (2)$$

На правом конце вала задается постоянная температура T_0 , на остальных свободных поверхностях вала и манжеты задаются условия конвективного теплообмена с воздухом с коэффициентом α_1 и рабочей жидкостью с коэффициентом α_2 . В зоне трения на границе $\Gamma_Q = \{r = r_0, z : z_1 \leq z \leq z_2\}$ в модели 1 (рис.1-а) условие фрикционного тепловыделения задается в виде:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma_Q} = Q(r, z, t), \quad (3)$$

в модели 2 (рис.1-б) – в виде:

$$\lambda_y \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_0+0} - \lambda_6 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_0-0} = Q(z, t), \quad z_1 \leq z \leq z_2, \quad (4)$$

$$T(r_{0+0}, z, t) - T(r_{0-0}, z, t) = 0, \quad z_1 \leq z \leq z_2.$$

Поставленная задача (1)-(4) по определению температурного поля решается с использованием метода конечных элементов [6]. Вариационная постановка задачи для каждого временного слоя ставится следующим образом: найти T такую, что

$$a(T^{n+1}, v) = L(v), \quad (5)$$

где

$$a(T^{n+1}, v) = \frac{2\pi}{\tau} \int_D rc\rho T^{n+1} v dr dz + 2\pi \int_D r(\lambda \text{grad} T^{n+1}, \text{grad} v) dr dz + 2\pi \int_\Gamma r \alpha_i T^{n+1} v ds$$

$$L(v) = \frac{2\pi}{\tau} \int_D rc\rho T^n v dr dz + 2\pi \int_\Gamma r \alpha_i T_0 v ds + 2\pi \delta(r - r_0) \sum_{i=1}^N \int_{\Gamma_0} r \delta(z_i) Q(z_i, t) v dr dz,$$

δ – дельта-функция.

Используя вариационную постановку задачи (5) и аппроксимацию производной функции температуры по времени определение температурного поля сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений, которая решалась, используя библиотеку вычислительного пакета FEniCS [7]. Для построения геометрии области и генерации неструктурированной сетки использовалась программа GMSH [8].

Расчеты проводились для вала с радиусом $r_0=0,015$ м, длиной $l=0,2$ м и манжеты уплотнения с шириной 0,01 м и толщиной 0,0015 м. Теплофизические свойства материала вала и уплотнения брались следующими: $\lambda_e=30,98$; $\lambda_y=0,34$ Вт/(м·К); $c_e\rho_e=5,19 \cdot 10^6$; $c_y\rho_y=2,02 \cdot 10^6$ Дж/(м³·К). Мощность фрикционного тепловыделения составляла $Q=22,6$ Вт. Коэффициент трения равен $f=0,05$. Коэффициенты теплоотдачи в окружающую среду (воздух или жидкость) определялись по формуле, рассматриваемый в работе [9]. В качестве рабочей жидкости для расчетов бралось масло АМГ-10.

Рассмотрим расчет температурного поля в моделях 1 и 2 в конце временного счета $t=7200$ с при температурах окружающего воздуха 20 °С и минус 40 °С со скоростью $v=0,5$ м/с. Анализ температурного поля в моделях 1 и 2 показывает, что разница температур на поверхности вала с учетом и без учета манжеты уменьшается по мере увеличения температуры окружающего воздуха (рис. 2).

Рассмотрим постановку задачи с теплофизическими характеристиками, зависящими от температуры (нелинейная модель). Зависимости теплофизических свойств уплотнения и вала от температуры имеют вид [10]:

$$\lambda_y = 0.07(T - 100) / 150 + 0.35 \text{ (Вт/(м·°C))}, \quad c_y\rho_y = (6 \cdot 10^{-3}(T - 30) + 3) \cdot 10^6 \text{ (Дж/(м}^3\text{·°C))}.$$

$$\lambda_e = 30.5(T - 100) / 150 + 55.5 \text{ (Вт/(м·°C))}, \quad c_e\rho_e = (1.2 \cdot 10^{-3}(T - 30) + 3.7) \cdot 10^6 \text{ (Дж/(м}^3\text{·°C))}.$$

На рис. 3 представлено сравнение результатов расчета по линейной и нелинейной моделям при температуре окружающего воздуха минус 40°C. Расчеты показали, что температуры, полученные с использованием нелинейной модели, выше по сравнению с температурами, рассчитанными по линейной модели.

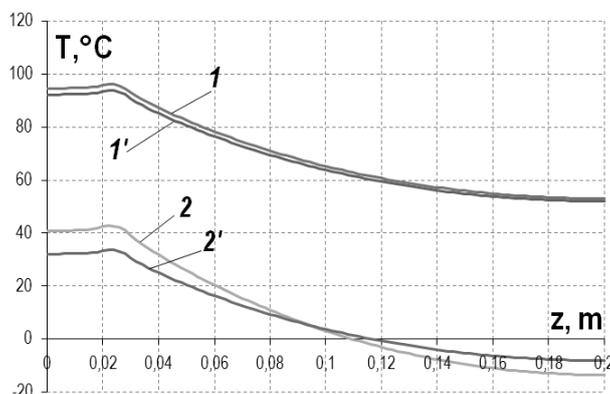


Рис. 2. Зависимости температур на поверхности вала при температурах окружающего воздуха 20 °С – 1, 1' и минус 40 °С – 2, 2' с учетом теплоотвода в манжету 1', 2' и без учета теплоотвода в манжету 1, 2

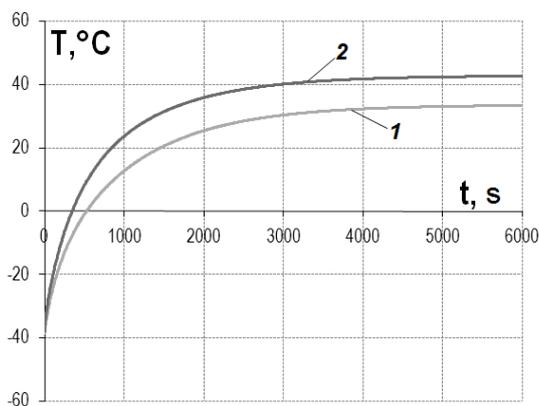


Рис. 3. Сравнение температур в зоне контакта манжеты и вала, рассчитанных по линейной (1) и нелинейной (2) моделям

Вычислительные эксперименты показывают необходимость учета зависимости коэффициента теплоотдачи от скорости вращения вала при определении допустимых нагрузочно-скоростных параметров на основе моделирования нестационарных температурных полей полимерных уплотнений. Для определения допустимых нагрузочно-скоростных параметров на основе теплового расчета уплотнений на основе фторопласта используются предельные кривые «контактное давление - скорость скольжения», рассчитанные по лимитирующему условию: $T < T_{pred}$ ($T_{pred} = 220$ °С [11]) и позволяющие определять при известном коэффициенте трения допустимые значения давлений в зоне контакта уплотнения и скоростей скольжения. На рис. 4

допустимые сочетания значений давлений и скоростей скольжения для рассматриваемого уплотнения представляют координаты точек, ниже предельных кривых.

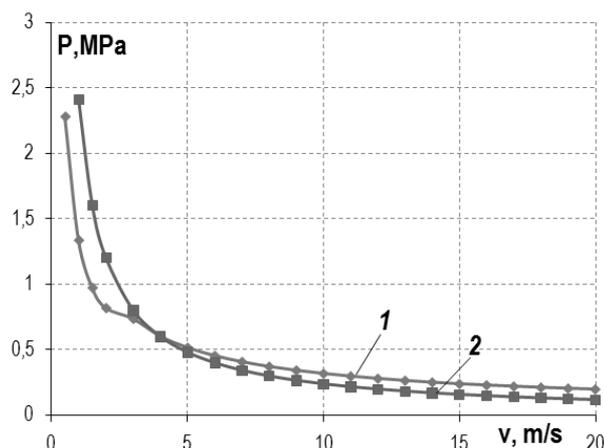


Рис. 4. Предельные кривые «контактное давление – скорость скольжения» с учетом зависимости коэффициента теплоотдачи α от скорости скольжения (1) и постоянном значении α (2), рассчитанном при скорости скольжения 4 м/с

Расчеты показывают, что значения предельных нагрузок, определенные с учетом зависимости коэффициента теплоотдачи от скорости скольжения и при предположении его постоянства, могут существенно различаться (до 38 %). При этом предпочтительным является вариант с учетом скорости вращения вала.

Разработана уточненная методика определения допустимых нагрузочно-скоростных параметров полимерных уплотнений вращающегося вала по температурному лимитирующему условию, учитывающая зависимости теплофизических свойств материалов от температуры и коэффициента теплообмена от скорости скольжения.

Список литературы

1. Черский И.Н., Попов С.Н., Гольдштрах И.З. Проектирование и расчет морозостойких подвижных уплотнителей. – Новосибирск: Наука, 1992. – 123 с.
2. Кондаков Л.А. Уплотнения гидравлических систем. – М.: Машиностроение, 1972. – 240 с.
3. Зайцев А.В., Злобин Н.Г., Исаев О.Ю., Смирнов Д.В. Моделирование условий эксплуатации и уточненный прочностной анализ уплотнительных элементов из терморасширенного графита // Вестник ПНИПУ. Механика. – 2012. №4. – С. 5-19.
4. Голубев Г.А. Исследование температурных режимов трения манжетных уплотнений быстровращающихся валов // В сб. Тепловая диагностика трения. – М.: Наука. – 1970.- С. 29-30.
5. Голубев А.И. Торцовые уплотнения вращающихся валов. – М.: Машиностроение, 1974. – 212 с.]

6. Зенкевич О.С., Тейлор Р.Л., Жу Ж. З. Метод конечных элементов: его основа и основы. – Берлингтон: Butterworth-Heinemann, 2005.
7. Библиотека FEniCS. <http://fenicsproject.org/>
8. Программа GMSH. <http://geuz.org/gmsh/>
9. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. Изд. 5-е. М.: Атомиздат, 1979. – 416 с.
10. Заричняк Ю.П., Иванов В.А. Зависимость теплофизических свойств наполненных фторопластов от температуры и концентрации наполнителей // Пластические массы.-2013.- №7. – С. 35-37.
11. Кондаков Л.А., Голубев А.И., Овандер В.Б. и др. Уплотнения и уплотнительная техника. Справочник. – М.: Машиностроение, 1986 – 464 с.

УДК 519.63:539.373

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОУПРУГОГО СОСТОЯНИЯ
ПРИ ЭЛЕКТРОМУФТОВОЙ СВАРКЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ТРУБ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ОКРУЖАЮЩЕГО ВОЗДУХА ***

Н.П. Старостин¹, Р.С. Тихонов²

*Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН,
e-mail: ¹nikstar56@mail.ru, ²roman_tikhon@mail.ru ул. Автодорожная, 20, г. Якутск, Республика Саха(Якутия), Россия, 677007*

Полиэтиленовые трубы, электромuftовая сварка, математическое моделирование, термоупругая задача, метод конечных элементов, напряженно-деформированное состояние

Введение. В горнодобывающей промышленности для технического водоснабжения, транспортировки соленых растворов, кислот, основ для растворов, органических веществ, для конвейеризации технологического процесса, в шламо- и пульпопроводах, системах дегазации и т.д. все шире применяются полимерные трубы, в том числе полиэтиленовые. Наиболее надежным неразъемным соединением полиэтиленовых труб являются сварка с помощью деталей с закладными нагревателями, в частности с помощью муфт (электромuftовая сварка). Такой метод сварки зачастую используется при проведении ремонтных работ на трубопроводах. В то же время сварку полиэтиленовых труб рекомендуется проводить при температурах окружающего воздуха не ниже минус 15 °С. В регионах холодного климата часто возникает необходимость проведения сварочных работ в полиэтиленовых трубопроводах при температурах воздуха ниже допустимой для сварки. В таких случаях рекомендуют сварку проводить в укрытиях, температура в которых поддерживается в допустимых интервалах. Недостаток

* Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО РФ (проект № АААА-А17-117040710038-8 от 07.04.2017 г.)

сварки полиэтиленовых труб при низких температурах воздуха с использованием укрытий заключается в больших затратах времени, поскольку свариваемые трубы необходимо выдержать при допустимой температуре длительное время для термостатирования.

Технология оперативной электромужфтовой сварки полиэтиленовых труб при низких температурах предложена в работах [1, 2]. Исследование напряженно-деформированного состояния в сварном соединении, обусловленное динамикой температурного поля, представляет актуальную проблему, решение которой позволит управлять взаимосвязанными процессами, протекающими при сварке, и позволит получить более прочное соединение. В данной работе поставлена задача исследования термоупругого состояния при электромужфтовой сварке полиэтиленовых труб при допустимой и недопустимой температурах воздуха, что позволит в дальнейшем определить пути повышения прочности сварных соединений при сварке в условиях низких температур.

Постановка задачи. Для расчета нестационарного температурного поля при электромужфтовой сварке полиэтиленовых труб использовалась постановка задачи, детально изложенная в работе [1].

Температурные напряжения при электромужфтовой сварке полиэтиленовых труб рассмотрим в квазистационарной постановке, в которой напряжения зависят от решения тепловой задачи сварки:

$$\operatorname{div} \sigma - \beta \operatorname{grad} (T - T_0) = 0. \quad (1)$$

Здесь σ - тензор напряжений, $\beta = \beta_T(3\lambda + 2\mu)$, β_T - температурный коэффициент линейного расширения, λ , μ - коэффициенты Ламе, T - текущая температура, T_0 - равновесная начальная температура

Соотношения Коши между тензором деформаций ε и вектором перемещений \mathbf{u} имеют вид:

$$\varepsilon = 0.5(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T). \quad (2)$$

Поскольку термическое влияние учтено в уравнении равновесия (1) в виде объёмных напряжений, физические соотношения Гука между тензорами напряжений и деформаций напишем без учёта температурных деформаций

$$\sigma = \lambda \nabla \mathbf{u} \mathbf{I} + 2\mu \varepsilon, \quad (3)$$

в котором \mathbf{I} - единичный тензор.

Напряжённно-деформированное состояние (НДС) описывается уравнениями (1)-(3) со следующими граничными условиями:

$$\sigma \mathbf{n} = \beta(T - T_0), \quad x \in \Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_2 \cup \Gamma_3 \cup \Gamma_4; \quad \mathbf{u}_z = 0, \quad x \in \Gamma_0; \quad \mathbf{u} = 0, \quad x \in \Gamma_5. \quad (4)$$

Термоупругая задача (1)-(3), (4) в вариационной постановке предполагает равенство энергии деформации и внутренних объёмных сил с энергией поверхностных сил

$$2\pi \int_{\Omega} \{ \varepsilon^T(\mathbf{v}) D \varepsilon(\mathbf{u}) - (\beta \mathbf{grad}(T - T_0), \mathbf{v}) \} r dr dz = 2\pi \int_{\Gamma} \beta(T - T_0) \mathbf{v} r ds. \quad (5)$$

Здесь \mathbf{v} – пробная вектор-функция для вектора перемещений \mathbf{u} , D – известная матрица перехода между компонентами тензоров напряжений и деформаций согласно соотношению (3).

Результаты расчета. Задача определения динамики температурного поля и НДС (1)-(5) решалась методом конечных элементов с использованием программы свободного доступа Dolfin/FEniCS. В качестве примера, приведем результаты расчетов термоупругого состояния электромужфтовой сварки полиэтиленовых труб диаметром 63 из ПЭ100 SDR 11 при различных температурах окружающего воздуха (ОВ). Равновесная температура равна 20 °С. В расчетах использовались следующие значения свойств материала трубы и мужфты: коэффициенты теплопроводности твердой (индекс -) и жидкой (индекс +) фазы $k^- = 0.46$; $k^+ = 0.24$ Вт/(м·К); плотности $\rho^- = 950$; $\rho^+ = 800$ кг/м³; удельные теплоемкости $c^- = 1900$; $c^+ = 2400$ Дж/(кг·К); температурные коэффициенты линейного расширения $\beta^- = 0.9 \cdot 10^{-5}$; $\beta^+ = 2.8 \cdot 10^{-5}$ 1/К; модули упругости $E^- = 250$; $E^+ = 12.5$ МПа; коэффициенты Пуассона $\nu^- = 0.35$; $\nu^+ = 0.49$. Расчеты проводились при следующих геометрических размерах трубы и мужфты: $R_1 = 0.0257$; $R_2 = 0.0315$; $R_3 = 0.0397$ м. Спираль в мужфте выполнена из меди: теплопроводность $k_{Cu} = 401$ Вт/(м·К); плотность $\rho_{Cu} = 8933$ кг/м³; теплоемкость $c_{Cu} = 381$ Дж/(кг·К); $\beta = 1.7 \cdot 10^{-5}$ 1/К; $E = 100$ ГПа; $\nu = 0.34$. Подаваемое напряжение при сварке 32 В. Количество витков спирали в мужфте – 32, диаметр проволоки спирали – 0.5 мм.

Распределения температур при электромужфтовой сварке в условиях допустимой (20°С) и ниже допустимой (-40°С) температуры окружающего воздуха в различные моменты времени представлены на рис.1. В момент времени 68 секунд согласно регламентированного режима при допустимой температуре ОВ завершается стадия нагрева (оплавления). Если время нагрева остается неизменной при температуре ОВ ниже допустимой размер оплавленной зоны, ограниченной уменьшается (рис.1,а). В окрестности первого и последнего витков материалы оплавляются частично. В момент завершения кристаллизации материала сварного шва при допустимой температуре ОВ (430 с) при сварке в условиях низкой температуры скорость охлаждения заметно выше, чем при сварке в условиях допустимых температур (рис.1,б). При

таким охлаждением может сформироваться мелкокристаллическая структура, обуславливающая пластичность материала.

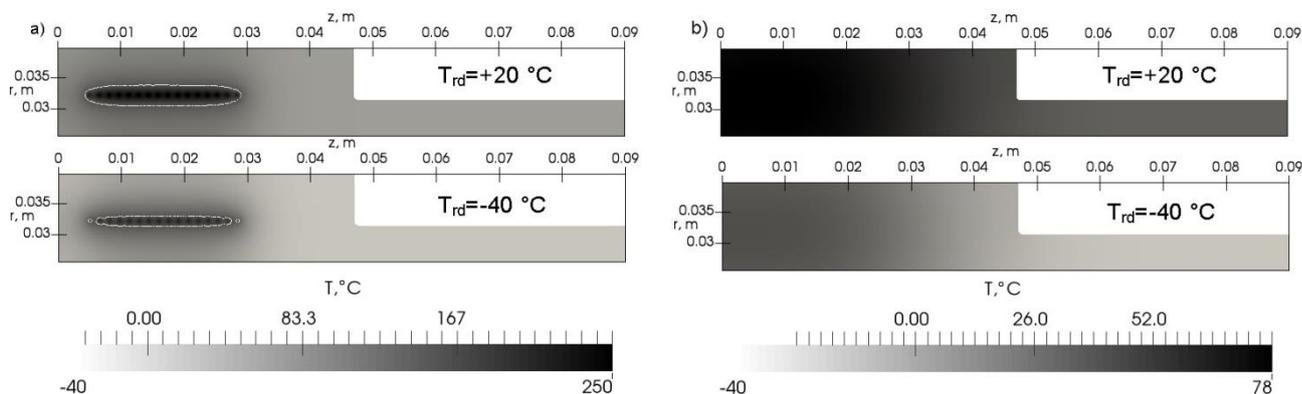


Рис.1. Распределения температур при электромуфтовой сварке при различных температурах окружающего воздуха: а) в момент времени 68 с; б) в момент времени 430 с

ТАБЛИЦА. Расчетные значения температур, напряжений и перемещений при электромуфтовой сварке полиэтиленовых труб в различных температурах окружающего воздуха в момент времени $t=68$ с и $t=430$ с

T_{rd}	t, с	По ϕ ,	По r,	По z,	Перем.	Перем.	Темпер.
		МПа	Мпа	Мпа	z, мкм	r, мкм	T, °C
+20	68	-2.59; 0.67	-2.68; 0.7	-2.68; 0.84	-47; 5	-25.9; -0.25	20; 250.7
	430	-0.05; 0.32	-0.18; 0.77	-0.51; 0.54	-46; 0	-11.87; 26.9	31.2; 78.9
-40	68	-2.1; 0.57	-2.33; 0.61	-2.2; 1.11	-92.8; 0.59	-39.7; 0.73	-40; 191
	430	-0.48; 0.32	-0.5; 0.24	-1.04; 0.84	-74.3; 0.61	-39.8; 17.3	-40; 31.2

На таблице представлены границы интервалов температуры, напряжений и перемещений при допустимой (20°C) и ниже нормативной (-40°C) температуре окружающего воздуха при $t=68$ и $t=430$ секунд с момента начала процесса сварки.

Расчеты показывают, что сжимающие радиальные напряжения, характеризующие давление между муфтой и трубой, при сварке в условиях допустимой температуры окружающего воздуха (20°C) достигает 2.68 МПа, при температуре минус 40°C – не превышает 2.33 МПа, что может оказаться недостаточным для получения качественного соединения. Низкое значение давления при низкой температуре воздуха обусловлено высокими растягивающими радиальными напряжениями в периферийных участках соединения, что, в свою очередь, объясняет большее «разбухание» при низкой температуре внутренней поверхности трубы, по сравнению с «разбуханием» при сварке в условиях допустимых температур. В то же время, температура

на внутренней поверхности трубы выше равновесной температуры, температура на внешней поверхности муфты – ниже.

Окружные и осевые напряжения при сварке в условиях низких температур также ниже, чем при сварке в условиях допустимых температур ОВ. Окружные сжимающие напряжения при стандартной сварке достигают значения 2.68 МПа, в то время как в условиях низких температур – 2.1 МПа. Осевые напряжения достигают значений 2.68 и 2.2 МПа соответственно.

На рисунке 2 представлены поля радиальных напряжений и перемещений при допустимой (20 °С) и ниже нормативной (-40 °С) температуре окружающего воздуха в момент завершения кристаллизации материала в зоне термического влияния (в момент достижения 80 °С).

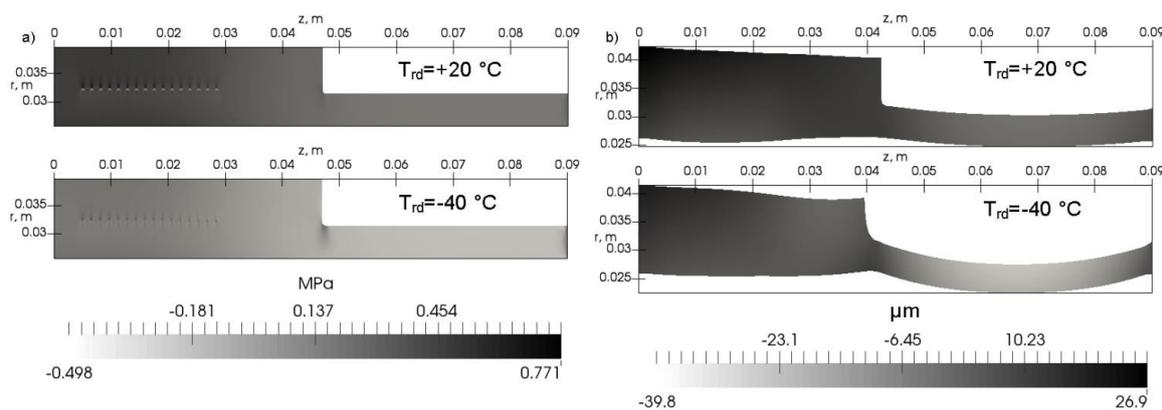


Рис.2. Распределение радиальных напряжений а) и деформаций б) при $T_{rd}=20$ и $T_{rd}=-40$ °С на момент завершения кристаллизации материала в зоне термического влияния

Из рисунка 2 видно, что в момент завершения кристаллизации радиальные сжимающие напряжения на периферийных участках выше при сварке в условиях низких температур, что приводит к большим деформациям. Кроме того максимальные значения напряжений при сварке при низких температурах выше. Таким образом, электрофузионная сварка полиэтиленовых труб при низких температурах по существующей технологии может привести к большим значениям остаточных напряжений.

Список литературы

1. Starostin N.P., Ammosova O.A. Calculation of the technological parameters of electrofusion welding of polyethylene pipes at low temperatures, Proceedings of the 11th International Conference on Mechanics, Resource and Diagnostics of Materials and Structures (MRDMS-2017): AIP Conference Proceedings 1915, 040057 (2017).
2. Старостин Н.П., Аммосова О.А. Моделирование теплового процесса стыковой сварки полиэтиленовых труб при низких температурах // Журнал инженерной физики и теплофизики. – 2016. – Т.89, № 3. – С. 714–720.

УДК 621.315.17

СОСТАВНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ТРАВЕРСЫ ДЛЯ ОПОР ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ЛИНИЙ ЭЛЕКТРОПЕРЕДАЧ

Попов С.Н., Федоров Ю.Ю., Васильев С.В

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Как показывает практика эксплуатации, деревянные траверсы, предусмотренные для промежуточных П-образных опор линий электропередач (ЛЭП), подвержены в местах соединения с опорами интенсивной биокоррозии (гниению). Происходящее при этом локальное снижение прочности древесины приводит к возникновению аварийных ситуаций и требует проведения ремонтных работ в кратчайшие сроки.

Предусмотренные конструкциями применяемых опор деревянные траверсы характеризуются большими габаритами по длине (до 8,5 м) и высокой массой, что затрудняет их доставку к местам установки в условиях бездорожья и усложняет монтажные работы.

Применение композитных стеклопластиковых профилей, производство которых освоено российской промышленностью, обеспечивает возможность создания сборно-разборных конструкций со значительно уменьшенными габаритами в транспортном положении и со сниженной массой.

Композитная стеклопластиковая траверса – более прочная, легкая и экологически безопасная альтернатива траверсам из традиционных материалов. Результаты исследований, проводимые производителями, показывают, что долговечность конструкций из таких материалов в разы превосходит срок службы аналогичных конструкций из традиционных материалов. Исследования работоспособности композитных стеклопластиковых профилей в составе элемента опоры ЛЭП, в данном случае траверсы, не проводились в условиях резко континентального холодного климата, характерного для Республики Саха (Якутия). В данной статье представлены исследования несущей способности композитной траверсы и опытно-промышленные испытания по изучению недостатков и преимуществ при монтаже.

На основании анализа результатов проведенного патентного поиска и известной научно-технической информации предлагаются три конструктивных варианта сборно-разборных стеклопластиковых траверс. Траверсы предназначены для закрепления электроизоляторов на промежуточных опорах ЛЭП 35 и 110 кВ portalного типа с расстоянием между осями опор 3000 мм и 4000 мм. Сборно-разборные конструкции траверс необходимы для проведения ремонтно-восстановительных работ. Конструкция траверс должна обеспечивать минимальные габариты в транспортном положении и максимальное упрощение монтажных операций.

Для изготовления траверс предусмотрено применение стеклопластиковых профилей типа «швеллер» изготовленных по технологии пултрузии.

Для опор ЛЭП 110 кВ изготовление траверс рекомендуется из швеллера 240 х 72 х 12. Для ЛЭП 35 кВ предпочтительно использование швеллера 200 х 60 х 10. Следует отметить, что в предлагаемых конструкциях предусмотрена возможность монтажа при изменениях расстояния между осями опор на величину до 0,5 м, которая может проявиться после демонтажа или разрушения старой траверсы в результате продолжительной эксплуатации.

Расчетная масса траверсы при применении для ее изготовления швеллера 240 х 72 х 12 мм составляет 90 кг, из швеллера 200 х 60 х 10 мм – 50 кг.

Представленные конструкции траверс обеспечивают возможность подвески электроизоляторов типа ЛК-70/110, ЛК-120/110, ПС70, ПС120 по традиционной схеме закрепления их на деревянных траверсах в отверстиях, выполненных перпендикулярно оси траверсы.

На рис. 1а. схематично представлена конструкция траверсы для ЛЭП 110 и 35 кВ, изготовленная из стеклопластикового швеллера 240 х 72 и 12. Траверса содержит два основных элемента длиной по 4,1 (3,1) м, скрепленных между собой третьим соединительным элементом длиной 2 м. Каждый основной элемент прикрепляется к соединительной детали болтами и гайками. Прикрепление траверсы к стойкам опор осуществляется хомутами или традиционным болтовым соединением с шайбой-подпятником рис. 1в. Такая конструкция обеспечивает соединение траверс и стоек практически независимо от отклонений расстояния между опорами в достаточно широком диапазоне и исключает сверлильные работы на высоте.

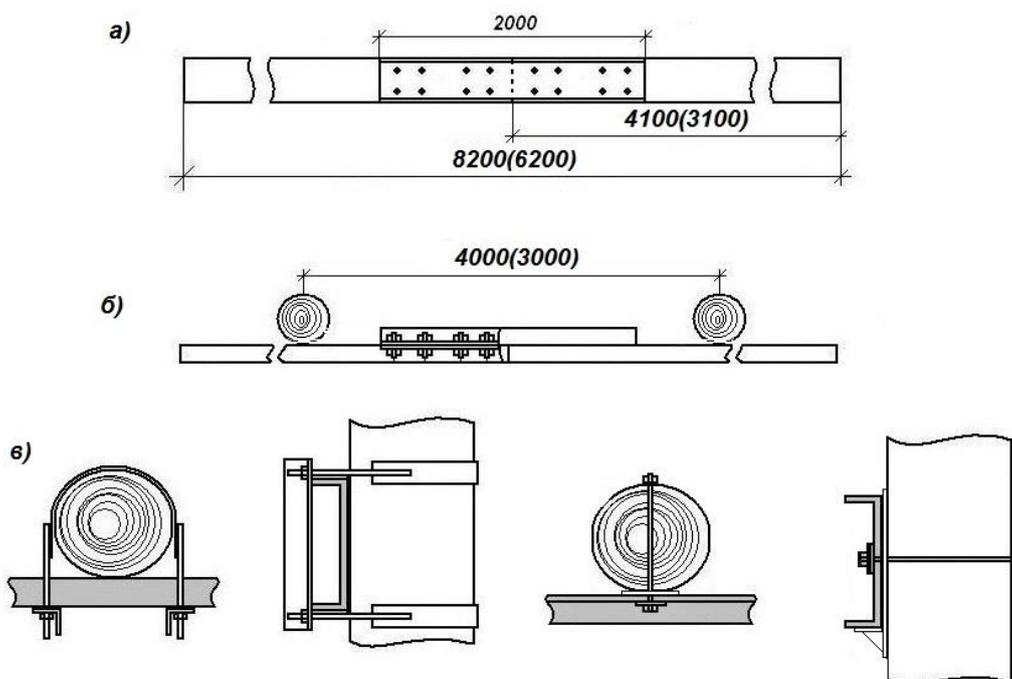


Рис.1. Стеклопластиковая траверса для опоры ЛЭП 35 и 110кВ (в скобках даны размеры траверсы для ЛЭП 35кВ):

- а) схема конструкции траверсы;
- б) размещение крепежных деталей;
- в) соединение траверсы к стойке опоры.

Нагрузки, которые необходимо обеспечить при проведении стендовых испытаний различных вариантов конструкций траверс для опор ЛЭП, руководствовались нормативным документом «Правила устройства электроустановок» ПУЭ-7 [1] и специальной литературой [2,3].

Траверса в нормальном режиме работы высоковольтной линии должны быть рассчитаны на следующие сочетания нагрузок [1]:

- нагрузка от веса провода и веса гололеда на проводе;
- воздействие поперечной ветровой нагрузки на провода, свободные или покрытые гололёдом;

Нормативную толщину стенки гололёда принимаем, согласно [1] в соответствии с картой районирования России: 10; 15; 20 мм для районов по гололеду I; II; III соответственно.

Нагрузка F и угол приложения испытательной нагрузки α соответственно будут равны: $F = 4,67; 6,72; 10,83$ (кН) $\alpha = 17,7^\circ; 15,3^\circ; 11,3^\circ$.

Для определения деформационно-прочностных характеристик траверс разработан и изготовлен стенд, позволяющий моделировать напряженно-деформированное состояние стеклопластиковых изделий. Нагружение траверсы по её центру моделирует подвес центрального провода. Нагружение траверсы по её консоли моделирует подвес бокового провода.

В ходе испытаний согласно показаниям динамометра и дальномера определяются деформационно-прочностные характеристики траверс. На рис.2 приведена фотография испытаний траверсы опоры ЛЭП 110 кВ.



Рис.2. Стендовые испытания траверсы опоры ЛЭП 110 кВ.

В процессе стендовых испытаний к изделиям прикладывали имитационные нагрузки. Измеряли деформационно-прочностные характеристики стеклопластиковых траверс при приложении нагрузки к точкам подвеса бокового и центрального провода рис.3. Результаты испытаний приведены на рис.4.

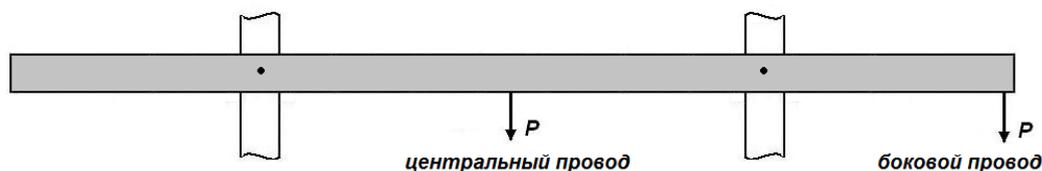


Рис.3. Точки приложения испытательной нагрузки на траверсу

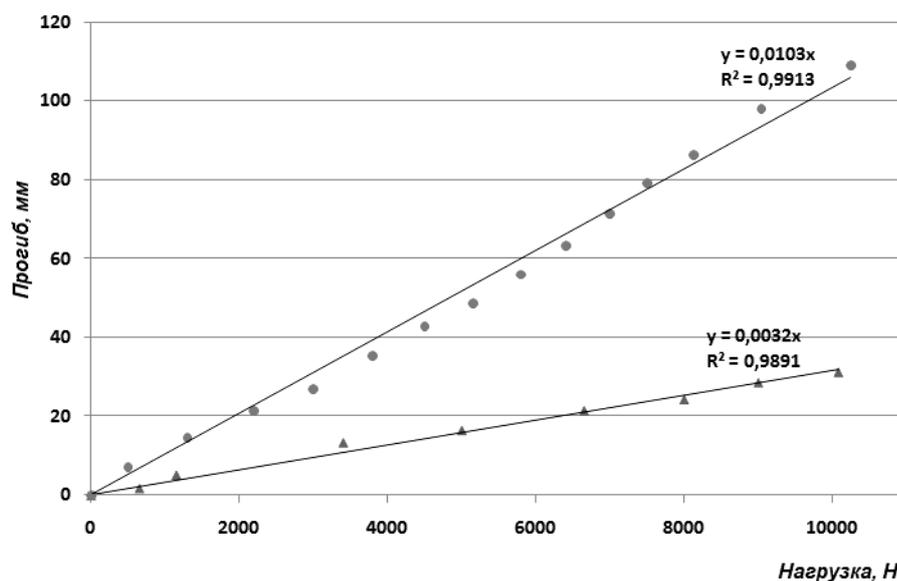


Рис.4. График нагрузка – прогиб для траверсы на 110 кВ (профиль – швеллер). Приложение нагрузки к траверсе в точке подвеса центрального (▲) и бокового (●) проводов.

Опытно-промышленные испытания разработанных траверс проводили на действующей ЛЭП ЗЭС ПАО «Якутскэнерго» в г. Мирном Республики Саха (Якутия). Замена траверсы на промежуточной деревянной П-образной опоре ЛЭП 110кВ проводили не спуская стойки при помощи автокрана. На рис.5 представлена фотография ручной транспортировки собранной траверсы, на которой продемонстрирован легкий вес композитной траверсы (80кг) по сравнению с деревянной (~250÷300кг). Крепление траверсы на стойки опоры проводили в зимнее время при низких температурах и крепление к стойкам опоры осуществляли через хомуты рис.6. В ходе испытаний было установлено, что удобным способом крепления траверсы при замене, является комбинированное крепление, т.е. во-первых производится крепление традиционным болтовым на старом отверстии, а второе крепление хомутами, что позволяет исключить сверлильные работы на высоте.



Рис.5. Доставка траверсы к месту монтажа.



Рис.6. Опытная траверса на опоре ЛЭП 110кВ.

Анализ результатов проведенных стендовых испытаний составных траверс опор ЛЭП показывает их работоспособность с точки зрения обеспечения необходимой несущей способности изделий. Опытно-промышленные испытания показали преимущество легкого веса стеклопластика перед традиционными деревянными и металлическими при изготовлении траверс опор ЛЭП, особенно составных. Составную траверсу можно по частям в ручную доставить до места установки, т.к. максимальный вес самой большой составляющей траверсы весит около 30÷35 кг. Преимущество малого веса очевидна при аварийной замене траверсы без применения подъемной техники. Долговечность стеклопластика (более 70 лет) позволяет многократное использование траверсы, в случае замены стоек опор, что отразится на экономии средств при реконструкции ЛЭП.

Необходимо отметить, что широкие перспективы применения стеклопластиковых траверс при проведении ремонтно-профилактических работ и строительстве новых ЛЭП в ближайшем будущем потребуют значительного расширения ассортимента стеклопластиковых изделий, выпускаемых российской промышленностью. Тем более, что затраты производителей при освоении

выпуска новых размеров профилей при применении пултрузионных технологий не столь велики и составляют 800-1000 тыс. руб. на один тип. Расширение ассортимента типоразмеров позволит в зависимости от эксплуатационных условий оптимизировать конструкции траверс.

Список литературы

1. Правила устройства электроустановок. Издание 7 переработанное и дополненное – Утв. приказом Минэнерго России от 08.07.2002 №204. – М.: Энергоатомиздат, 2002.
2. Крюков К. П., Новгородцев Б. П. Конструкции и механический расчет линий электропередачи. 2е изд., перераб. и доп. Л.: Энергия, Ленингр.отд., 1979. – 312с.
3. Свод правил СП 20.13330.2011. Нагрузки и воздействия. Актуализированная редакция СНиП 2.01.07-85. [Текст]. – Введ. 2011-05-20. – М.: Министерство регионального развития Российской Федерации, 2011. – 85 с.

УДК 535.212

РАЗРАБОТКА УСТАНОВОК УСКОРЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ НА СВЕТОВОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.С. Кондаков, А.И. Герасимов

Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН

Работа посвящена проблеме ускоренных испытаний на световое старение полимерных материалов, широко применяемых в виде различных изделий для бытовых и промышленных нужд в том числе и в объектах горной промышленности. Так, например, для изучения старения полимерного материала при естественной солнечной радиации, образцы выставляют в специальных открытых полигонах на различные временные сроки. Эти временные сроки обычно исчисляются годами, что очень неудобно, когда надо прогнозировать поведение полимерных материалов в зависимости от времени экспозиции или эксплуатации. В связи с этим разрабатываются различные методы ускоренных испытаний. Ускоренные испытания, как правило, проводятся в более жесточённых условиях действия основных внешних факторов (температура, влажность, давление, действие света), вызывающих старению материалов в том числе и полимерных [1, 2]. Такие испытания проводятся в различных климатических камерах, создающих особые требуемые жесточённые значения основных факторов, ускоряющих по времени старению материалов. Световое старение ускоряется за счёт увеличения освещённости поверхности материала источниками света, излучения которых максимально совпадают по составу основных характеристик солнечного света, достигающего земную поверхность. Как пра-

вило в этих камерах образцы материалов закрепляются на боковой поверхности кассеты цилиндрической формы, а источник света располагается по её центральной оси и все образцы получают одинаковое световое облучение за один цикл экспозиции.

В ИПНГ СО РАН разработана установка для старения, где практически все испускаемые источником света (боковой стороной лампы) лучи падают на поверхность экспонируемого образца [3], что позволяет образцу получить за сутки количество ультрафиолета за несколько лет. Известно, что, если в одном из фокусов эллипса поместить источник света, то исходящие из него лучи после зеркального отражения от эллиптической кривой пройдут через второй фокус эллипса. Установка представляет собой защитный экран 1 с внутренней отражающей поверхностью из зеркального металлического листа в виде прямого эллиптического цилиндра, на одном из фокусов которого находится УФ-лампа 2, а на втором фокусе – образец 3 (рис.1).

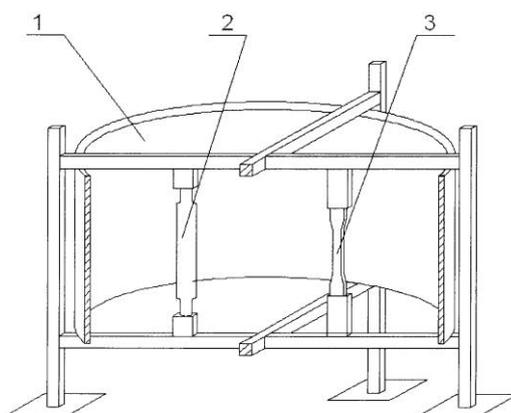


Рис.1. Установка для ускоренного старения

УФ-лампа и образец расположены параллельно образующей цилиндра. Для достижения заданной постоянной температуры испытуемого образца и охлаждения УФ-лампы и удаления образующегося озона вентилятором, защитный эллиптический цилиндр выполнен открытым. Причём испытуемый образец можно подвергнуть растяжению. Разработанная установка предназначена для ускоренных испытаний на старение полимерных материалов и их сварных соединений вместо их экспонирования под напряжением на годы и десятки лет.

Динамика старения определяется по ухудшению контролируемого параметра (например, предел прочности при растяжении) материала экспонированных на световое облучение при различных временных сроках. Все эти экспозиции осуществляются отдельно, что увеличивает суммарные временные затраты. Нами предлагается новая конструкция установки, на которой образцы будут закрепляться на различные расстояния от источника света, что обеспечит различные степени облучённости за счёт изменения освещённости поверхности образца по закону обратных квадратов расстояния их расположения до источника света [4].

На рис.2 приведён геометрический вид формы поперечного сечения такой установки, в которой образцы могут располагаться на 5 различных расстояниях от источника света.

L_1, L_2, L_3, L_4, L_5 - линии дуг окружностей с радиусами R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 соответственно. Углы $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ выбраны так, чтобы длины дуг L_1, L_2, L_3, L_4, L_5 были равными, что обеспечивает расположения по ним одинакового количества образцов. Это достигается путём решения следующей системы линейных уравнений: $\alpha_1 R_1 = \alpha_2 R_2 = \alpha_3 R_3 = \alpha_4 R_4 = \alpha_5 R_5$, $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 = 360^\circ$. При $R_1 = 50, R_2 = 35,4, R_3 = 28,9, R_4 = 25, R_5 = 22,4$ (см) получаем $\alpha_1 \approx 43^\circ, \alpha_2 \approx 61^\circ, \alpha_3 \approx 74^\circ, \alpha_4 \approx 86^\circ, \alpha_5 \approx 96^\circ$. При этом длины дуг каркаса установки будут равны примерно 37,5 см, на которых можно закреплять по 30 образцов с шириной по 1 см с некоторыми просветами между собой.

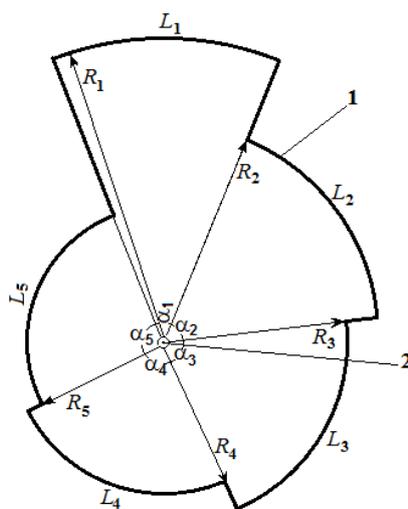


Рис.2. Форма поперечного сечения каркаса установки для закрепления образцов. 1 - линия расположения образцов, 2 – точка расположения источника света

Расчётом показано, что УФ-лампа с силой света 345,21 Вт ультрафиолетового излучения подобного излучению солнца, за 30,5 суток на расстояние 50 см создаст облучение равное среднегодовой солнечной инсоляции на горизонтальную поверхность в климатических условиях г. Якутска равной 3726 МДж/м² [5] (т.е. ускорит время в 12 раз). Если такую УФ-лампу использовать в качестве источника света внутри установки с образцами, расположенными на расстоянии 50, 35,4, 28,9, 25, 22,4 см, то за одну экспозиции продолжительностью 30,5 суток мы получим 5 партий по 30 образцов в каждой, облучённость которых соответственно будут приравнены 1-му, 2-ум, 3-ём, 4-ём, 5-ти годам солнечной инсоляции.

Разработанные установки предназначены для прогнозирования изменения физико-механических свойств полимерных материалов при световом старении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пвалов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. – М.: Химия, 1982. – 224 с.
2. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. – М.: Мир, 1978 – 676 с.

3. Установка для старения: пат. 136172 РФ. №2013136798/28; заявл. 06.08.13; опубл. 27.12.13, Бюл. №36
4. Бутиков Е.И. Оптика: Учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. шк., 1986. – 512 с.
5. <http://www.solbat.su/meteorology/insolation>

УДК 678.049:539.4

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ПРОЧНОСТЬ И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Петухова Е.С.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Основная нормативная информация на трубы из полиэтилена содержится в следующих документах: ГОСТ Р 50838-2009 (ИСО 4437:2007) Трубы из полиэтилена для газопроводов. Технические условия; СП 42-103-2003 Проектирование и строительство газопроводов из полиэтиленовых труб и реконструкция изношенных газопроводов; ГОСТ 18599-2001 Трубы напорные из полиэтилена. Технические условия [1-3]. Указано, что температура стенки трубы газопровода не должна опускаться ниже минус 15°C [1, 2], а водоснабжение с использованием полиэтиленовых труб должно осуществляться в диапазоне температур от 0 до 40 °С [3]. Данные температурные ограничения не являются препятствием для применения полиэтиленовых трубопроводных систем в регионах, относящихся согласно современной классификации, к районам с холодным и очень холодным климатом [4], так как температурные условия в случае газопроводных труб решаются путем их прокладывания в вечномерзлые грунты, температура которых, как известно, на глубине 1-1,5 м не опускается ниже минус 15°C, а в случае водопроводов обеспечением непрерывного потока воды, температура которой не опускается ниже 0°C. Существующие технические решения не умаляют актуальность задачи повышения низкотемпературных деформационных свойств и трещиностойкости материала труб. Данные свойства труб возможно повысить путем пластификации полимерной матрицы.

Объектами исследования являлись:

- полимерная матрица – полиэтилен марки ПЭ2НТ11 (ПАО «Казаньоргсинтез»);
- пластифицирующие добавки – стеариновая кислота (СК, ГОСТ 6484-96) и дибутилсебацинат (ДБС, ГОСТ 8728-88).

Выбранные пластификаторы хорошо зарекомендовали себя при разработке самых разнообразных полимерных материалов, в том числе, линейного полиэтилена, полиэтилена высокого давления, а также полиактида [6-8]. За счет снижения сил межмолекулярного трения повышаются эластические свойства полимера, в том числе, при отрицательных температурах [9].

Введение пластификаторов в полимерную матрицу осуществляли путем их добавления в расплав полиэтилена при температуре 180°C и скорости вращения валков смесителя 30

об/мин, продолжительность смешения составляла 10 минут. Полученную смесь экструдировали при температуре 180°C и скорости вращения скорости шнеков экструдера 10-15 об/мин. Все операции осуществляли с использованием различных насадок лабораторного пластикордера PL2200 фирмы Vrabender (Германия)

Методы исследования:

- физико-механические характеристики определяли согласно ГОСТ 11262-80 при температурах +20(23), -15, -30, -50, -60°C. Скорость движения траверс разрывной машины (UTS-20K, UTS-Testsysteme GmbH, Германия) составляла 50 мм/мин;

- трещиностойкость определяли согласно методике, описанной в ASTM D 5045-99 (2007) Standard test methods for plane –strain fracture toughness and strain energy release rate of plastic materials [10] и в работе [11]. В качестве критерия оценки трещиностойкости материалов был выбран критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} , применяющийся при исследовании специальных образцов с искусственно нанесенной трещиной. Расчет производился по формуле:

$$K_{Ic} = \sigma \sqrt{\pi l} \cdot \xi\left(\frac{l}{b}\right)$$

где σ – разрушающее напряжение образца с надрезом, МПа; l – длина (глубина) надреза, м; $\xi(l/b)$ – табулированная функция. Поскольку в нашем случае $l/b > 1$, $\xi(l/b)$ приняли равным максимальному значению 2,82 [11, 12].

- электронно-микроскопические исследования проводили на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-7800F (Япония). Образцы для исследования представляли собой низкотемпературный скол материала, полученный после их непродолжительной выдержки в жидком азоте.

На рис. 1 представлены результаты исследования относительного удлинения при разрыве и предела текучести полиэтилена марки ПЭ2НТ11.

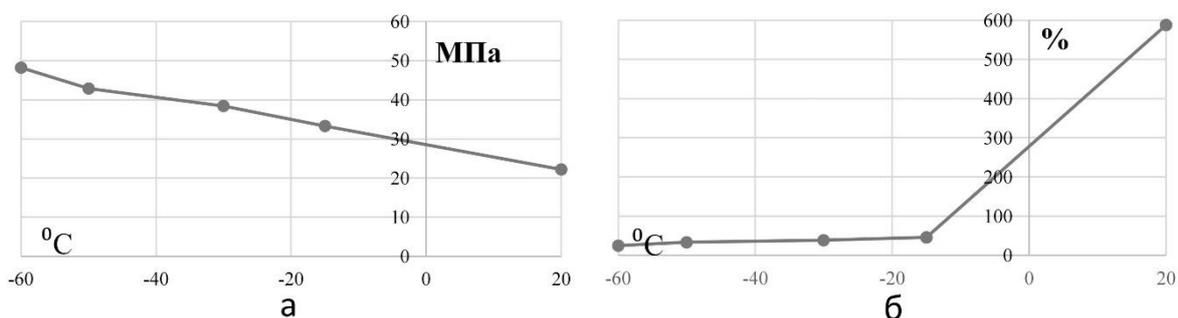


Рис. 1. Зависимость относительного удлинения при разрыве и предела текучести полиэтилена марки ПЭ2НТ11 от температуры

Установлено, что с понижением температуры предел текучести полимера постепенно увеличивается, что связано со снижением подвижности макромолекулярных цепей полимера, сопровождающееся нарастанием его жесткости и кажущимся повышением прочности [13, 14].

Исследование показателя относительного удлинения при разрыве показало, что при минус 15°С деформационные свойства полиэтилена приближаются к хрупкому состоянию.

В таблице 1 представлены результаты исследования физико-механических характеристик пластифицированных материалов при комнатной температуре и температуре минус 50°С, а также критического коэффициента интенсивности напряжений, определенного при температуре минус 15°С. Такая температура выбрана исходя из данных приведенных на рис. 1, а также требований нормативной документации [1, 2].

Таблица 1. Физико-механические характеристики и трещиностойкость пластифицированных материалов на основе ПЭ2НТ11

№	Наполнители, % (мас.)		Комнатная температура(+20-23°С)		Минус 50 °С		Минус 15 °С
	СК	ДБС	σ_T , МПа	ϵ_p , %	σ_T , МПа	ϵ_p , %	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
1	-	-	22,2	727,1	49,0	53 – более 300*	14,9
2	1	-	22,5	688,8	46,0	32-125	15,2
3	3	-	21,9	738,5	47,7	45-113	17,5
4	5	-	22,0	783,6	48,7	36-224	15,9
5	-	1	23,0	678,4	45,8	81 – более 300*	16,7
6	-	3	21,1	727,8	44,3	более 300*	16,0
7	-	5	24,7	710,3	39,4	более 300*	15,0

σ_T – предел текучести; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; K_{Ic} – критический коэффициент интенсивности напряжений; * – величина ограничена возможностью движения траверсы в холодильной камере разрывной машины

Видно (табл. 1), что при комнатной температуре с свойства исходного ПЭ2НТ11 и пластифицированных материалов на его основе различаются незначительно. При температуре минус 50°С наблюдается некоторое снижение предела текучести полиэтилена после пластификации, что косвенно свидетельствует о снижении сил внутреннего трения. Видно, что пластификация полиэтилена ДБС в количестве 3-5 мас.% обеспечивает материалу стабильные и высокие значения относительного удлинения при разрыве, тогда как остальные исследованные составы характеризуются существенным разбросом исследуемой величины. Следует отметить, что согласно [1-2] удлинение при разрыве должно составлять не менее 350% при комнатной температуре. В нашем случае, заданное значение удлинения достигнуто при температуре минус 50°С, в особенности с учетом того, что движение траверсы разрывной машины было ограничено размерами холодильной камеры, которая обеспечивала заданную температуру испытаний.

При условии, что все измерения проведены в строго идентичных условиях трещиностойкость является константой материала [15]. Исследования проводили при температуре минус

15°C, так как именно при этой температуре подвижность макромолекул начинает снижаться [16-17]. Установлено, что пластификация полиэтилена как СК, так и ДБС приводит к росту исследуемого показателя на 10-20%. Полученные результаты свидетельствуют о том, что пластификация обеспечивает некоторый рост вязкости разрушения и, соответственно, увеличивает стойкость материала к хрупкому разрушению.

На рис. 2 представлены результаты электронно-микроскопического исследования пластифицированных материалов на основе ПЭ2НТ11.

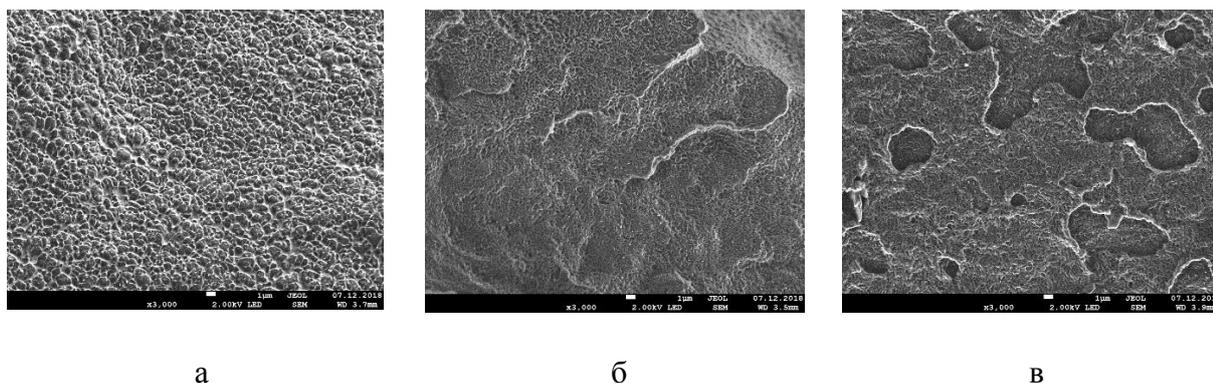


Рис. 2 Электронные микрофотографии низкотемпературных сколов (x3000): а – ПЭ2НТ11; б – ПЭ2НТ11+ 1 мас.% ДБС; в – ПЭ2НТ11+3 мас.% СК

Видно (рис.2, б), что размеры надмолекулярных образований материала, содержащего ДБС, характеризуются значительно более мелкими размерами, чем исходный ПЭ2НТ11, что вероятно обусловлено проникновением пластифицирующей добавки в межсферолитное пространство. Структура таких композитов однородна, что свидетельствует о формировании термодинамически устойчивой системы [18]. Образец, содержащий СК, характеризуется наличием пор размером от 1 до 15 мкм. Полученный результат свидетельствует о неудовлетворительной растворимости СК в полиэтилене. Именно наличием таких пор объясняются нестабильные значения удлинения при разрыве при отрицательных температурах. Рост трещиностойкости, в свою очередь, можно объяснить тем, что поры могут являться препятствиями на пути роста трещины, т.е. трещина, наткнувшись на пору начинает расти заново.

Таким образом, исследование низкотемпературных свойств и трещиностойкости пластифицированных материалов на основе ПЭ2НТ11 показало, что пластификация положительно сказывается на деформационных характеристиках материала при условии удовлетворительной растворимости пластификатора в полимере. Поры, возникающие в материале, при неудовлетворительной растворимости пластификатора, могут привести к росту его трещиностойкости вследствие того, что поры представляют собой препятствие на пути роста трещины. Оптимальным комплексом свойств характеризуется материал, содержащий 3 мас.% ДБС.

Работа выполнена в рамках Госзаказа Министерства науки и высшего образования РФ № 0377-2018-0001.

Список литературы

1. ГОСТ Р 50838-2009 (ИСО 4437:2007) Трубы из полиэтилена для газопроводов. Технические условия. Введ. 01.01.2011. М.: Стандартинформ, 2012. 62 с.
2. СП 42-103-2003 Проектирование и строительство газопроводов из полиэтиленовых труб и реконструкция изношенных газопроводов. Введ. 27.11.2003. М.: ЗАО "Полимергаз", ФГУП ЦПП, 2004. 90 с.
3. ГОСТ 18599-2001 Трубы напорные из полиэтилена. Технические условия. Введ. 01.01.2003. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 35 с.
4. ГОСТ 16350-80 Климат СССР. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей. Введ. 01.07.1981. М.: Издательство стандартов, 1986.
5. <http://www.camelotplast.ru/info/polietilen-pe2nt11-9.php>
6. Nattaporn Khanookon, Rangrong Yoksan, Amod A. Ogale. Effect of stearic acid-grafted starch compatibilizer on properties of linear low density polyethylene/thermoplastic starch blown film // Carbohydrate Polymers, 2016, Vol. 137. P. 165–173.
7. Kim H., Biswas J., Choe. S. Effects of stearic acid coating on zeolite in LDPE, LLDPE, and HDPE composites // Polymer. 2006. Vol. 47. pp. 3981–3992.
8. I. Pillin, N. Montrelay, Y. Grohens. Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor // Polymer, 2006, Vol. 47, pp. 4676–4682.
9. G. Wypych. Handbook of Plasticizers. Elsevier, 2017, 870 p.
10. ASTM D 5045-99 (2007) Standard test methods for plane –strain fracture toughness and strain energy release rate of plastic materials.
11. Черепанов Б.П. Механика хрупкого разрушения. М.: Наука, 1974. 640 с.
12. Родионов А.К., Бабенко Ф.И. Оценка трещиностойкости сварных стыковых соединений газопроводов, изготовленных из полиэтиленовых труб ПЭ 80 // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2012, № 5. С. 435-446.
13. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М. : Научный мир, 2007. 573 с.
14. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Издательский центр «Академия», 2005. 368 с.
15. Бирдегулов Л. Р., Щипачев А. М. Исследование трещиностойкости металлов // Juvenis scientia. 2016. № 2, С. 28-32.
16. Николаева Е.А. Основы механики разрушения. Пермь: ПГТУ, 2010. 103 с.

17. Саввина А.В., Федоров Ю.Ю. Новый метод оценки стойкости к быстрой трещине полиэтиленовых труб при низких температурах // Справочник. Инженерный журнал. 2016. №11. С.52–56.

18. Брацыхин Е.А., Шульгина Э.С. Технология пластических масс: учебное пособие для техникумов. Л.: Химия, 1982. 328 с.

УДК 622.279.72:622.691.4

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФРАКТОГРАФИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА ПРИ КЛИМАТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ*

В.О. Старцев

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», ГНЦ РФ

E-Mail: vostartsev@vaim.ru, ул. Радио, 17, г. Москва, 105005, Россия

Приведена метод количественного анализа фрактограмм поверхностей разрушения эпоксидного полимера на основе смолы ЭД-20 после механических испытаний на растяжение, включающая определение светлоты поверхности и сканирования рельефа методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии. Получены новые сведения о механизме климатического старения эпоксидных полимеров. Обнаружено увеличение площади шероховатой зоны на фрактограммах разрушения образцов, связанное с уменьшением предела прочности при растяжении, по мере увеличения продолжительности климатического воздействия.

Ключевые слова: климатическое старение, механические свойства, фрактография, профилометрия, эпоксидный полимер.

Фрактографический анализ поверхностей разрушения является перспективным, но редко применяемым методом исследования климатической стойкости эпоксидных полимеров. В современной научной литературе немного примеров использования обоснованных количественных фрактографических характеристик [1-3]. Актуальность и примеры использования фрактографического анализа для оценки свойств эпоксидных полимеров представлены в работах [4-7]. Фрактографический анализ может оказаться эффективным методом для выявления причин изменения механических свойств эпоксидных полимеров при их климатическом старении, при условии определения и обоснования количественных характеристик фрактограмм и их взаимосвязи с механическими характеристиками.

Целью настоящей работы является обоснование методики количественного анализа фрактограмм разрушения эпоксидного полимера для получения новых сведений о механизмах их климатического старения.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-18029

Исследовали полимер на основе 2,2 ди-(4-гидроксифенил) пропана (эпоксидная смола ЭД-20), отвержденный циклоалифатическим аминным отвердителем Этал-45М [8]. Отверждение проводили при температуре 22°C в течение 5 суток с доотверждением при температуре 70°C в течение 6 часов. Образцы (тип 2 по ГОСТ 11262-80) экспонировали 12 месяцев на открытом стенде в умеренно теплом климате Геленджика, характеристики которого приведены в [9–12].

Предел прочности, модуль упругости и относительное удлинение при растяжении определяли в исходном состоянии и после 3, 6, 9, 12 месяцев экспонирования (10 параллельных образцов в одной серии измерений). Перед проведением измерений образцы сушили при 60°C до стабилизации массы для исключения пластифицирующего воздействия сорбированной влаги.

После проведения испытаний на растяжение для получения изображений фрактограммы поверхности изломов образцов использовали оптический стереомикроскоп, для оценки рельефа поверхности изломов — конфокальный лазерный сканирующий микроскоп. Проведенные методические исследования показали, что оптимальным является увеличение объектива $\times 50$. Одно сканирование представляет собой получение трехмерной матрицы значений высоты поверхности исследуемой области $M[i,j]$, где $i=1,2,\dots,768, j=1,2,\dots,1024$. Размер сканируемой области составляет 256×192 мкм, шаг сканирования в горизонтальной плоскости составляет 0,125 мкм в горизонтальной плоскости и 0,01 мкм в вертикальном направлении.

На поверхности излома образца в исходном состоянии (канал L в цветовой модели $CIE L^*a^*b$ [9,11,13]) отчетливо видны зеркальная, переходная и шероховатая зоны разрушения с хорошо выраженной текстурой расходящихся «лучей» от центра зарождения трещины. Подобные структурные области были ранее выявлены при фрактографических исследованиях аналогичного эпоксидного полимера Этал-247 [14].

После 3 месяцев натурной экспозиции в Геленджике также отчетливо видны зеркальная, переходная и шероховатая зоны разрушения.

Размеры измеренной поверхности составляют 1024 на 768 точек (786 432 значения высоты отдельных фрагментов поверхности). Измеренная поверхность на каждом выбранном участке выравнивали путем аппроксимации измеренной поверхности плоскостью.

Полученные значения высоты поверхности суммировали с модулем минимального значения высоты, после чего строили распределение высоты поверхности при фиксированном шаге шириной 0,05 мкм вдоль направления сканирования.

Полученные распределения высоты поверхности V аппроксимировали функциями плотности вероятности нормального, логнормального и гамма-распределения.

Аналогичным образом был проведен колориметрический анализ. На участках выделяли квадраты размером 40×40 пикселей (300×300 мкм), изображения переводили в цветное про-

странство $CIE L^*a^*b^*$ и определяли медиану для цветового канала L (светлоты). Светлота характеризуется координатой L , изменяющейся от 0 (самый темный) до 100 (самый светлый). Для колориметрических оценок использовали медиану светлоты. Для исключения влияния влаги на гистограммы яркости [14], анализировали фрактограммы высушенных образцов эпоксидных полимеров в исходном состоянии и после 3, 6, 9, 12 месяцев экспонирования.

Анализ полученных параметров функций показал, что вид функций несущественно влияет на величину средней высоты текстурных неоднородностей (3–6%), поэтому при проведении математических вычислений использовали нормальное распределение.

Результаты обработки рельефа поверхностей разрушения в исходном состоянии и после 3, 6, 9, 12 месяцев экспонирования показали, что в зеркальной зоне разрушения средняя высота неоднородностей составила 1,1–2,4 мкм, в переходной зоне увеличивается до 5,5–9,0 мкм, в шероховатой зоне достигает 14–40 мкм. По результатам колориметрического анализа участков фрактограмм разрушения медиана светлоты L на всех этапах натурального экспонирования флуктуирует в пределах 0,3–7 единиц в зеркальной зоне, 21–36 единиц в переходной зоне и 70–90 единиц в шероховатой зоне.

Таким образом, после экспонирования эпоксидного полимера возрастает площадь шероховатой зоны высушенных образцов: средняя медиана светлоты высушенных исходных образцов составляет 71 усл. ед. и увеличивается до 73, 78, 90, 96 усл. ед. после 3, 6, 9, 12 месяцев экспонирования, соответственно (рис. 1). При сопоставлении этих оценок с величиной предела прочности при растяжении образцов был получен важный результат анализа фрактограмм: климатическое воздействие вызывает снижение предела прочности, которое сопровождается практически линейным увеличением средней медианы светлоты, а значит и увеличением площади шероховатой зоны.

ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружено увеличение площади шероховатой зоны на фрактограммах разрушения, связанное с уменьшением предела прочности при растяжении высушенных образцов эпоксидного полимера на основе смолы ЭД-20, по мере увеличения продолжительности климатического воздействия.

2. Выявлена отрицательная корреляционная зависимость между пределом прочности при растяжении и средней медианой светлоты на фрактограммах излома образцов эпоксидного полимера на основе ЭД-20.

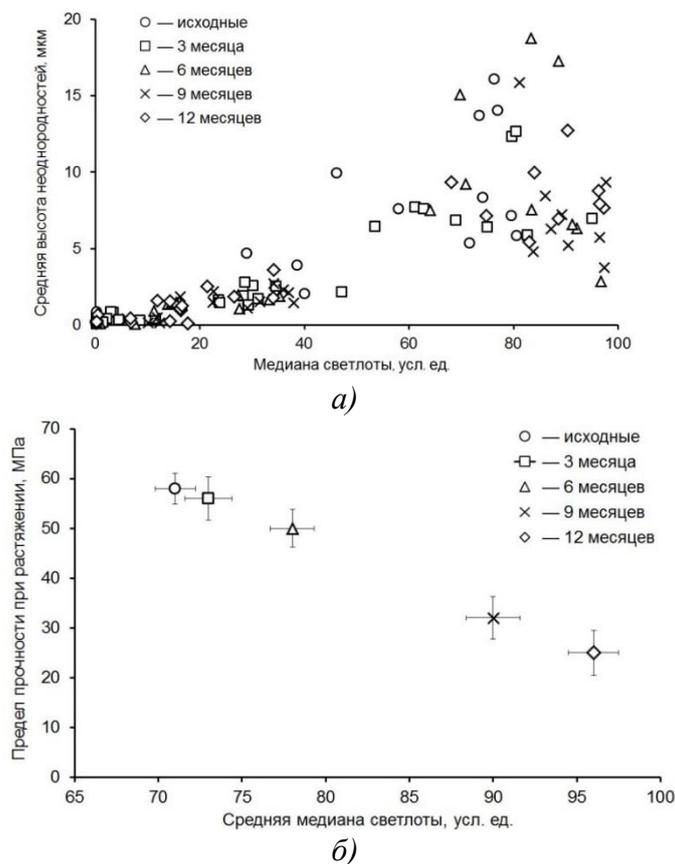


Рис. 1 — корреляция между средней высотой неоднородностей и светлотой участков с зеркальной, переходной и рельефной структурой на участках фрактограмм излома эпоксидного полимера после экспонирования в течение 0, 3, 6, 9, 12 месяцев (а), корреляция между пределом прочности при растяжении и средней медианой светлоты образцов на участках фрактограмм разрушения высушенных образцов эпоксидного полимера после экспонирования в течение 0, 3, 6, 9, 12 месяцев (б)

ЛИТЕРАТУРА

1. Sugiman S., Putra I.K.P., Setyawan P.D. Effects of the media and ageing condition on the tensile properties and fracture toughness of epoxy resin // *Polymer Degradation and Stability*. 2016. Vol. 134. P. 311–321.
2. Plangsangmas L., Mecholsky J.J., Brennan A.B. Determination of fracture toughness of epoxy using fractography // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 72, No 2. P. 257–268.
3. Lin Y.C., Chen X. Investigation of the effect of hygrothermal conditions on epoxy system by fractography and computer simulation // *Materials Letters*. 2005. Vol. 59, No 29–30. P. 3831–3836.
4. El-Sayed T., Hand R.J. Fractographic analysis of epoxy coated glass // *Ceramics International*. 2012. Vol. 38, No 3. P. 2543–2549.
5. Atif R., Inam F. Fractography analysis of 1.0 wt% nanoclay/multi-layer graphene reinforced epoxy nanocomposites // *Journal of Composite Materials*. 2017. Vol. 51, No 23. P. 3281–3290.

6. Hull D. Influence of stress intensity and crack speed on fracture surface topography: mirror to mist to macroscopic bifurcation // *Journal of Materials Science*. 1996. Vol. 31. P. 4483–4492.
7. Hein L.R.O. Quantitative fractography by digital image processing: NIH Image macro tools for stereo pair analysis and 3-D reconstruction // *Journal of Microscopy*. 2001. Vol. 204, No 1. P. 17-28.
8. Старцев В.О., Молоков М.В., Старцев О.В., Низина Т.А., Низин Д.Р. Влияние алифатического разбавителя ЭТАЛ-1 на климатическую стойкость эпоксидных полимеров на основе смолы ЭД-20. // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2016, № 12. С. 26–36.
9. Startsev V.O., Nizina T.A., Startsev O.V. A colour criterion of the climatic ageing of an epoxy polymer // *International Polymer Science and Technology*. 2016. Vol. 43, No 8. P. 45–49.
10. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017, № 2. С. 56–68.
11. Старцев В.О., Низина Т.А. Прогнозирование климатического старения эпоксидных полимеров по изменению цветовых показателей // *Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн.* 2015, № 12. Ст. 10.
12. Startsev V.O. Across-the-thickness gradient of the interlaminar shear strength of a CFRP after its long-term exposure to a marine climate // *Mechanics of Composite Materials*. 2016. Vol. 52, No 2. P. 171–176.
13. Низина Т.А., Старцев В.О., Селяев В.П., Старцев О.В., Низин Д.Р. Анализ влияния актинометрических параметров на интенсивность изменения цветовых характеристик эпоксидных композитов в условиях морского климата // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2015, № 5. С. 95–101.
14. Startsev V.O., Lebedev M.P., Frolov A.S., Nizina T.A. Relationship between the deformability and fractographic characteristics of fracture surfaces of epoxy polymers // *Doklady Physical Chemistry*. 2017. Vol. 476, No 1. P. 149–152.

УДК 54.057, 544.478, 678.065, 678.078.22

СОПОЛИМЕРЫ БУТАДИЕНА С ИЗОПРЕНОМ КАК ОСНОВА ДЛЯ МОРОЗОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

Чернявский Г.Г., Левковская Е.И., Новикова Е.С., Сендерская Е.Е., Цыпкина И.М.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

Бутадиеновый синтетический каучук (СКД) из спектра каучуков общего назначения является одним из наиболее востребованных промышленностью. «Неодимовый» *цис*-1,4-поли-

бутадиен характеризуется высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев (96 – 98%) и высокой линейностью полимерных цепей [1], что обеспечивает ему отличные физико-механические показатели, а также улучшение важных для производителей шин свойств по сравнению с другими типами *цис*-полибутадиенов. Однако высокая стереорегулярность и сильно выраженная склонность к кристаллизации гомополимера бутадиена ограничивают его применение при низких температурах. Эффективным путём получения экологически чистых каучуков с высокими показателями технических свойств и отличными низкотемпературными характеристиками является сополимеризация бутадиена с изопреном под действием высокоактивных неодимовых катализаторов. При сополимеризации бутадиена с изопреном проявляется уникальная селективность действия неодимовых катализаторов. При любых соотношениях мономеров в исходной смеси образуются сополимеры с содержанием *цис*-1,4-звеньев, соответствующим структуре гомополимеров, т.е. вступающее в полимерную цепь звено одного мономера не оказывает влияния на структуру предыдущего звена. Это коренным образом отличает редкоземельные системы от известных *цис*-1,4-регулирующих катализаторов на основе титана, кобальта, никеля. При использовании титановых и никелевых катализаторов вхождение в полимерную цепь изопрена способствует увеличению содержания *транс*-1,4-бутадиеновых звеньев, а в присутствии кобальтовых катализаторов возрастает доля 1,2-структур при одновременном уменьшении содержания *цис*-1,4-бутадиеновых звеньев. При сополимеризации бутадиена с изопреном под влиянием редкоземельных катализаторов мономеры проявляют близкие реакционные способности, и их константы сополимеризации приближаются к 1. Это определяет статистическое распределение звеньев в сополимере (рисунок 1).

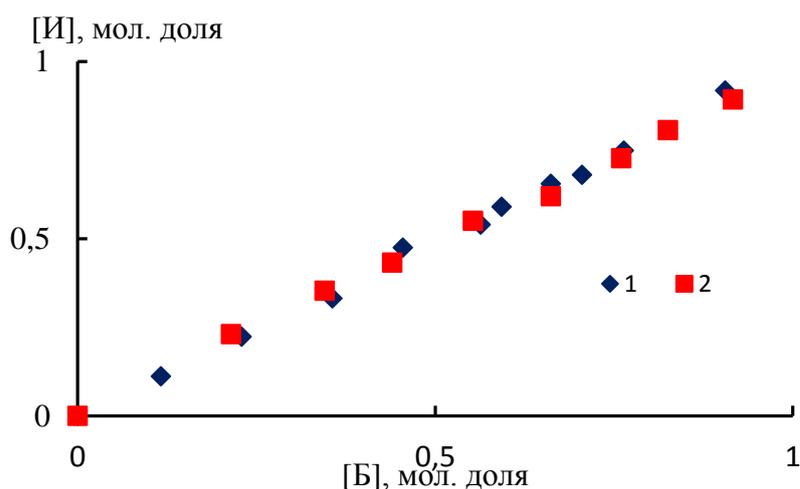


Рис.1. Зависимость состава сополимера от исходного соотношения мономеров: 1 – гетерогенный катализатор; 2 – гомогенный катализатор [2]

Линейная зависимость температуры стеклования сополимеров во всём диапазоне соотношений мономерных звеньев от состава и отсутствие второй температуры стеклования являются косвенным подтверждением упомянутых выше закономерностей: отсутствия влияния сомономеров на микроструктуру цепи и статистическое распределение бутадиеновых и изопреновых звеньев.

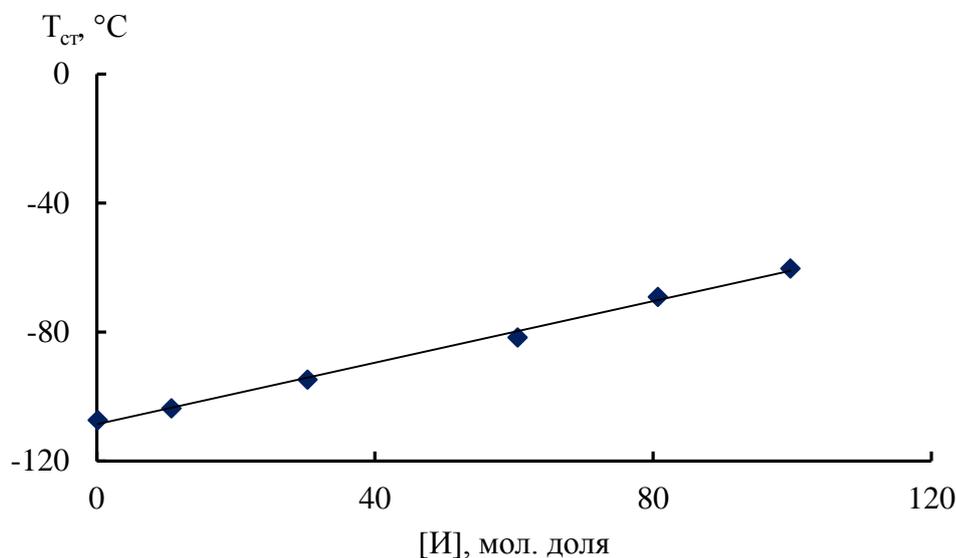


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования $T_{ст}$ от содержания изопреновых звеньев в сополимерах СКДИ [3]

Новые эластомеры мало отличаются от известных полибутадиенов по температуре стеклования ($T_{ст} = -102^{\circ}\text{C}$), в то же время их способность к кристаллизации цепей резко уменьшается. Отмеченные уникальные особенности редкоземельных катализаторов привели к созданию нового класса эластомеров – статистических *цис*-1,4-сополимеров бутадиена с изопреном различного состава. Так же, как неодимовые полибутадиены, они характеризуются высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев, линейностью полимерных цепей, отсутствием геля и олигомеров, но в отличие от гомополимеров имеют повышенную морозостойкость.

Преимущества по комплексу потребительских свойств, экологическая чистота полимеров (отсутствие олигомеров) и способа их получения (применение алифатического растворителя) определяют их высокую конкурентоспособность на рынках каучуков общего назначения.

По виду зависимости коэффициента морозостойкости K_v от содержания изопреновых звеньев в цепи можно определить их оптимальный интервал содержания в сополимере, который составляет 15-24% масс. При меньшем значении резко возрастает опасность кристаллизации резин, при большем – наблюдается тенденция к ухудшению их низкотемпературных свойств, вследствие повышения температуры стеклования исходного сополимера (рисунок 3) [4].

Данные каучуки могут использоваться в шинной промышленности для изготовления шин с повышенной ходимостью. Шинные резины, содержащие неодимовые бутадиен-изопреновые каучуки, имеют значительно более высокую усталостную выносливость при многократном растяжении, сопротивление разрастанию трещин и морозостойкость.

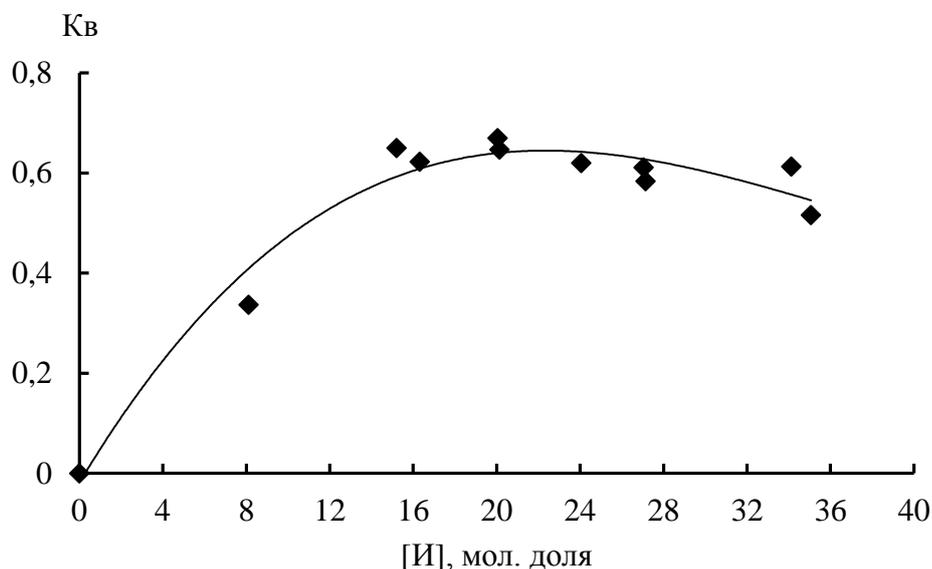


Рис. 3. Зависимость коэффициента морозостойкости K_v стандартных резин от содержания изопреновых звеньев в сополимере при минус 70°C [4]

Коэффициент морозостойкости: K_v – по эластическому восстановлению после сжатия.

Ранее в ФГУП «НИИСК» была разработана технология получения каучуков СКДИ, и были осуществлены четыре крупных опытно-промышленных выпуска каучука СКДИ с гомогенным катализатором на основе карбоксилата неодима. Каучук был подвергнут широкомасштабным всесторонним исследованиям и промышленным испытаниям на шинных заводах и заводах резино-технических изделий, результаты испытаний которых получили положительные отзывы потребителей. В 2004 году на ОАО «Нижекамскнефтехим» в ходе налаживания производства неодимового полибутадиена выпущена опытно-промышленная партия каучука СКДИ, испытания которого подтвердили полученные ранее положительные отзывы потребителей.

На сегодня технология получения каучуков СКДИ с использованием модифицированной каталитической системы на основе неодима отработана в ФГУП «НИИСК» в лабораторных условиях.

Помимо гомополимеров изопрена и бутадиена лантаноидные катализаторы позволяют получать сополимер бутадиена с изопреном, который, прежде всего, представляет интерес, как новый каучук, обладающий уникальными свойствами. А именно:

• в отличие от гомополимера сополимерный каучук обеспечивает более высокий уровень морозостойкости резин, чем СКД;

• шинные резины, содержащие СКДИ, имеют более высокую усталостную выносливость, что связано с лучшей совместимостью и совулканизацией СКДИ с полиизопреном, которая способствует упрочнению граничного слоя и уменьшает скорость разрастания трещин;

• при стендовых испытаниях величина пробега шин, содержащих СКДИ, выше, чем у контрольных образцов, содержащих СКД. Для легковых радиальных шин пробег увеличивается в 1,5 раза.

С использованием модифицированного гетерогенного катализатора в лабораторном автоклаве были получены укрупнённые образцы СКДИ с содержанием изопреновых звеньев 15 и 24% (масс.) в диапазоне вязкости по Муни от 48 до 65 ед. В таблице 1 приведены свойства синтезированных образцов СКДИ в сравнении с промышленным образцом СКД-Н производства ПАО «Нижнекамскнефтехим». Все полученные образцы сополимеров характеризуются высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев, которое составляет 98,8-99,3%, а также низкой хладотекучестью: для промышленного образца СКД-Н хладотекучесть составляет 12,2 мм/ч, а для образцов СКДИ – от 0,4 до 2,8 мм/ч.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики, микроструктура образцов СКДИ и СКД-Н

Показатели	СКД-Н «НКНХ»	Тип полимера		
		СКДИ-15	СКДИ-15	СКДИ-24
Вязкость по Муни	44,7	65,3	50,4	49,8
МБ (1-4)100°С				
[η]эксп., дл/г	-	4,47	3,65	3,57
Растворимость, %	100	100	100	100
[η]расч., дл/г	3,2	4,37	3,9	4,4
$M_n \cdot 10^{-3}$	121	142	113	86
$M_w \cdot 10^{-3}$	406	662	580	471
M_w/M_n	3,3	4,7	5,20	5,5
Микроструктура, % зв.				
<i>цис</i> -1,4	97,0	99,3	99,0	98,9
<i>транс</i> -1,4	2,4	0,6	0,85	0,8
1,2	0,6	0,1	0,15	0,3
Масс. доля ИЗ зв. по ¹ H - ЯМР, %	-	14,93	14,82	24,25
Хладотекучесть, мм/ч	12,2	0,4	2,8	2,6
T _{ст} , °С	-110	-107	-106	-98,5

При этом прочностные характеристики вулканизатов («напряжение при 100% растяжении», твердость, эластичность по отскоку) на основе промышленного СКД-Н и образцов

СКДИ близки, однако показатель «сопротивление раздиру» для всех образцов СКДИ (48-57 кН·м) выше, чем для образца СКД-Н (46 кН·м).

В таблице 2 представлены данные по морозостойкости вулканизатов на основе СКДИ и СКД-Н. Испытания образцов проводились в диапазоне температур от -40°C до -70°C . Согласно данным промышленный СКД-Н сохраняет морозостойкость до -45°C (0,39), в то время как образцы сополимеров бутадиена с изопреном имеют высокие коэффициенты морозостойкости от 0,60 до 0,67 при -70°C . Полученные результаты свидетельствуют, что сополимеры бутадиена с изопреном не имеют себе равных по морозостойкости и могут с успехом применяться в изделиях, эксплуатируемых при температурах до минус 70°C .

Таблица 2. Морозостойкость вулканизатов на основе СКДИ и СКД-Н

Показатели	Тип полимера							
	СКД-Н «НКНХ»		СКДИ-15		СКДИ-15		СКДИ-24	
Вязкость по Муни каучука МБ(1-4)100 $^{\circ}\text{C}$	44,7		65,3		50,4		49,8	
Время вулканизации, мин	40	50	40	50	40	50	40	50
Кв								
-40°C	-	-	-	-	-	-	-	-
-45°C	0,39	-	0,80	-	0,82	-	0,82	-
-50°C	замерз	-	0,81	-	0,78	-	0,77	-
-55°C	замерз	-	0,75	-	0,75	-	0,75	-
-60°C	замерз	-	0,67	-	0,75	-	0,67	-
-65°C	-	-	-	0,70	-	0,67	-	0,68
-70°C	-	-	-	0,66	-	0,60	-	0,67

Для промышленной реализации ФГУП «НИИСК» предлагаются две марки бутадиен-изопренового каучука (СКДИ) – сополимеры СКДИ-15 и СКДИ-24, содержащие 15 и 24% (масс.) изопреновых звеньев соответственно. Сополимеры такого состава, как и бутадиеновый каучук, характеризуются высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев, линейностью полимерных цепей, отсутствием геля и олигомеров, но в отличие от гомополимеров имеют повышенную морозостойкость. Сополимер с повышенным содержанием звеньев изопрена (СКДИ-24) по морозостойким свойствам не имеет себе равных среди каучуков общего назначения.

Шины и резинотехнические изделия на основе СКДИ, не имеющего себе аналогов по морозостойким свойствам, могут быть с успехом рекомендованы для эксплуатации при освоении Крайнего Севера, что согласуется с утвержденной в 2017 году Правительством Россий-

ской Федерации программой «Социально-экономическое развитие арктической зоны Российской Федерации». По своей тематике, данная разработка соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации: транспортные и космические системы; перспективные виды вооружения, военной и специальной техники.

Список литературы

1. Z. Shen, J. Ouyang, F. Wang, Z. Hu, F. Yu, and B. Qian. J. The Characteristics of Lanthanide Coordination Catalysts and the *cis*-Polydienes Prepared There with // Polymer chemistry – 1980. – V.18. – P. 3345.
2. Эскина М.В., Ловчиков В.А., Хачатуров А.С., Чурляева Л.А., Шibaева А.Н., Скуратов К.Д., Лобач М.И., Кормер В.А. Распределение мономерных звеньев в сополимерах бутадиена с изопреном, полученных в присутствии редкоземельных катализаторов // Высокомолекулярные соединения – 1986. – сер. Б-т 28, №12. – С. 887-890.
3. Новикова Г.Е., Карлина И.А., Сидорович Е.А., Курлянд С.К., Чурляева Л.А., Шibaева А.Н., Лобач М.И., Кормер В.А. Структура и низкотемпературные свойства сополимеров *cis*-1,4-бутадиена и изопрена // Высокомолекулярные соединения – 1988. – сер. А-т 30, №7. – С. 1357-1360.
4. Фёдоров Ю.Н., Подалинский А.В., Юрчук Т.Е., Лобач М.И., Кормер В.А. Новый углеводородный каучук с повышенной морозостойкостью // Производство и использование эластомеров – 1991. – № 1. – С. 6-10.
5. Чернявский Г.Г., Левковская Е.И., Новикова Е.С., Сендерская Е.Е., Цыпкина И.М. Способ получения катализатора сополимеризации бутадиена с изопреном. Патент 2684279 РФ, C08F4/44, C08F236/08, C08F236/06, C01F17/00.

УДК 678.011

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ НА ПРИМЕРЕ БНКС-18

*Гайдукова Л.В., Агибалова Л.В., Баранец И.В., Курлянд С.К.,
Надerville Т.А., Рамиш А.С.*

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и
ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического
каучука имени академика С.В. Лебедева», г. Санкт-Петербург*

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) являются каучуками, занимающими одно из первых мест по объему производств [1]. Основным их достоинством является сбалансированное

сочетание маслобензостойкости и низкотемпературных свойств. Наилучшей морозостойкостью обладает БНК содержащий 18% НАК. Однако серийные резины, разработанные на основе СКН-18, работоспособны до -55°C .

В последние годы повышение требований к экологичности производства БНК привело к переходу на новый тип эмульгатора [2], что оказало влияние на структуру макромолекул каучука и привело к изменению свойств, как самого каучука, так и резин на его основе. Это спровоцировало многочисленные исследования каучука нового поколения [3-17]. Однако на данный момент нет исчерпывающей информации о бутадиен-нитрильных каучуках нового типа. Так в работе [3] отмечается, что БНКС и СКН отличаются характером распределения акрилонитрильных звеньев по цепи сополимера: СКН является статическим сополимером, а БНКС микроблочным. По мнению автора работы [4] БНКС, полученный горячей полимеризацией имеет сильно разветвленную структуру полимерной цепи и обладает склонностью нитрильных групп к образованию линейных и циклических сопряженных структур, что должно снижать гибкость молекул и повышать температуру стеклования. Автором работы [4] делается вывод, что именно присутствие солей жирных кислот в каучуке БНКС (до 5% мыл калиевых жирных кислот, согласно [2]) снижает морозостойкость резин на его основе. Авторы работы [5] высказали предположение, что в СКН молекулы более плотно упакованы и имеют меньший размер упорядоченных образований, чем БНКС с тем же содержанием НАК. Таким образом, создание морозостойких резин на основе БНКС требует корректировки рецептур с учетом индивидуальных особенностей каучука нового типа.

В данной работе представлено комплексное исследование бутадиен-нитрильных каучуков БНКС-18АН и БНКС-18АМН производства ОАО «Красноярский завод синтетического каучука» методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), трансмиссионной микроскопии, диэлектрической релаксационной спектроскопии (ДРС), гель-проникающей хроматографии (ГПХ), ротационной вискозиметрии, гидростатического взвешивания, определены реологические характеристики расплавов.

Бутадиен-нитрильные каучуки, как и другие каучуки эмульсионной полимеризации, полидисперсны и характеризуются достаточно широким интервалом молекулярно-массового распределения. На рисунке 1 представлены хроматограммы промышленных каучуков БНКС-18АН и БНКС-18АМН. Отчетливо видны различия в наборе молекулярных масс макромолекул этих каучуков. Наличие плеча у высокомолекулярного пика в БНКС-18АН и БНКС-18АМН свидетельствует о высоких степенях конверсии на стадии синтеза, при которых возможно образование геля [9].

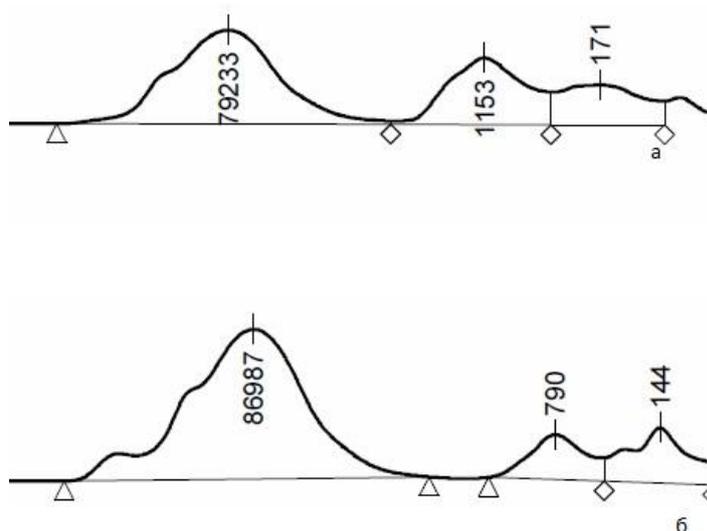


Рис. 1. Хроматограмма каучуков: а – БНКС-18АМН, б – БНКС-18АН

Данные диэлектрической релаксационной спектрометрии (ДРС) демонстрируют на кривой температурной зависимости тангенса диэлектрических потерь в области α -перехода один пик для каучука БНКС-18АМН (рисунок 2) и двойной пик для каучука БНКС-18АН (рисунок 3).

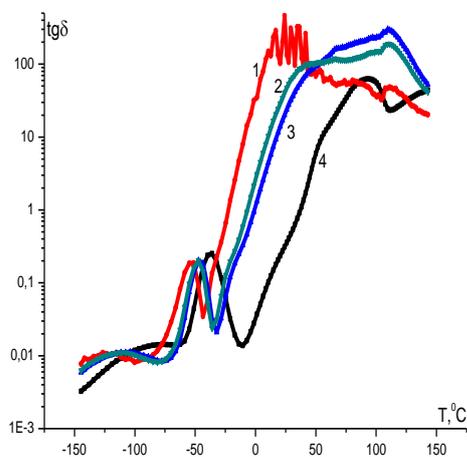


Рис. 2. Температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь для каучука БНКС-18АМН: 1 – 0.015 Гц, 2 – 0.205 Гц, 3 – 0.49 Гц, 4 – 110 Гц

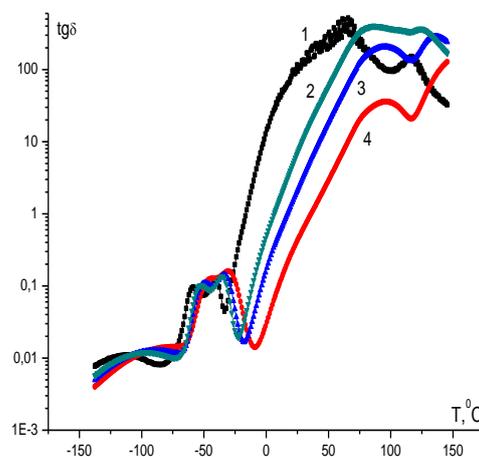


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь для каучука БНКС-18АН: 1 – 0.1 Гц; 2 – 4.21 Гц; 3 – 15.38 Гц; 4 – 110 Гц

Увеличение частоты воздействия на каучук (при испытаниях ДРС) на три порядка (от 0.1 Гц до 110 Гц) приводит к смещению температурного положения α -перехода каучука в сторону положительных температур. Интервал смещения с частотой эксперимента температурного положения α -перехода каучука БНКС-18АМН существенно больше, чем максимумов каучука БНКС-18АН. При этом низкотемпературный компонент каучука БНКС-18АН, имеющий температуру α -перехода около -52°C , связанный с движением сегментов в фазе, обогащенной диеном, сдвигается слабее, чем высокотемпературный компонент (выше -40°C) связанный с дипольной подвижностью в фазе, обогащенной нитрилом.

При температурах выше интервала стеклования наличие термофлуктуационных кластеров проявляется широким колоколообразным максимум в области $+100^{\circ}\text{C}$ на температурной зависимости тангенса диэлектрических потерь. С ростом частоты в условиях эксперимента интенсивность релаксационных кластерных переходов несколько снижается и перемещается в сторону положительных температур.

Морфологические исследования показали, что промышленные бутадиен-нитрильные каучуки БНКС-18АН и БНКС-18АМН обладают развитой надмолекулярной структурой, ограничивающей подвижность макромолекул. На рисунке 4 представлены характерные микрофотографии, отражающие типы фазовой организации макромолекул бутадиен-нитрильных каучуков:

- 1) области геля со сложной внутренней структурой в пределах границ раздела.
- 2) зернистая матрица с размерами «кластеров» от 300 нм до 1.6 мкм за пределами областей геля (рисунок 4в).

Внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия в бутадиен-нитрильных каучуках затрагивают высокоактивные нитрильные группы, сочетающие поляризуемость и ненасыщенность, а также высокополярные водородные взаимодействия, наблюдаемые в основном на двойных связях бутадиенового звена.

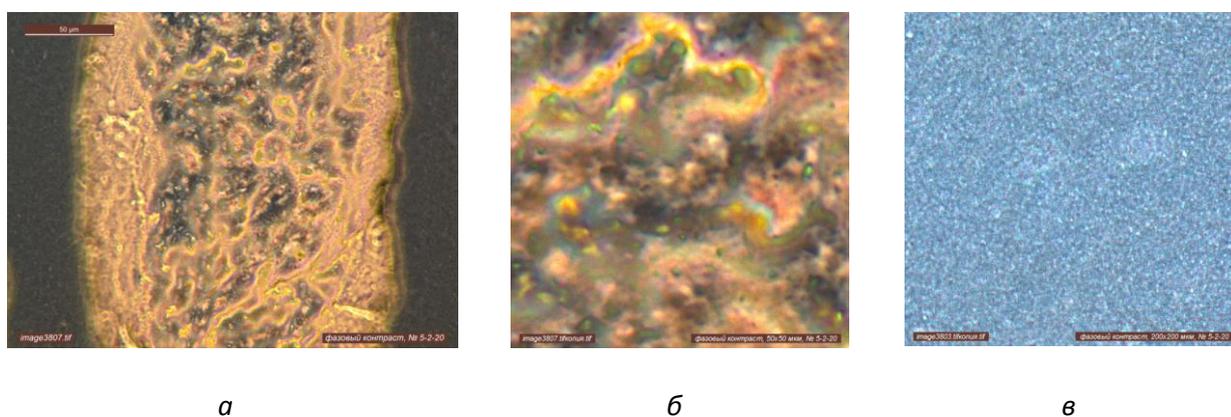
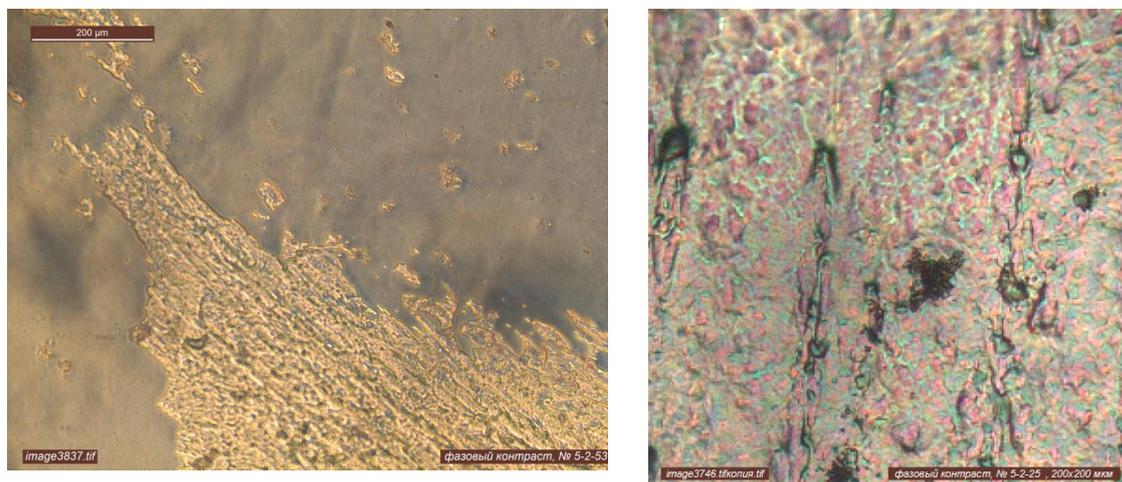


Рис. 4. Микрофотографии надмолекулярных структур каучука БНКС-18АМН, полученные в режиме фазового контраста: *а*, *б* - области геля, *в* - матрицы. Размер: *а*) 257 мкм x 182 мкм; *б*) 50 мкм x 50 мкм; *в*) 200 мкм x 200 мкм.

Изучено изменение характера надмолекулярных образований каучуков БНКС-18АН и

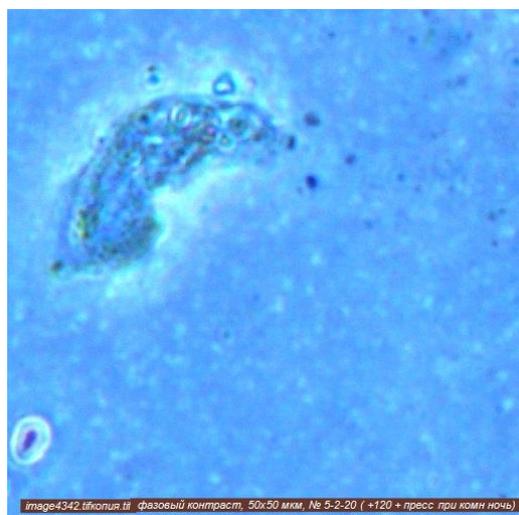
БНКС-18АМН после пластицирования каучуков на вальцах (при температурах $+40^{\circ}\text{C}$, $+70^{\circ}\text{C}$, $+106^{\circ}\text{C}$), прессования ($+40^{\circ}\text{C}$ и $+120^{\circ}\text{C}$), а так же длительных динамических ротационных воздействий (при $+40^{\circ}\text{C}$, $+70^{\circ}\text{C}$, $+106^{\circ}\text{C}$).

Морфологические исследования показали, что температурно-сдвиговые воздействия без введения модификаторов не обеспечивают исчезновения надмолекулярных структур БНКС-18АН и БНКС-18АМН. Характерные примеры представлены на рисунке 5.



a

б



в

Рис. 5. Микрофотографии надмолекулярных структур каучука БНКС-18АМН, полученные в режиме фазового контраста, после температурно-сдвиговых воздействий:

a) многократные ротационные нагрузки с частотой 1.7 Гц в течение 30 минут при температуре $+40^{\circ}\text{C}$

б) вальцевание в течение 15 минут при температуре $+70^{\circ}\text{C}$;

в) прессование при 120°C .

Размеры: *a*) 1026 мкм х 770 мкм; *б*) 200 мкм х 200 мкм; *в*) 50 мкм х 50 мкм.

В литературе отмечается, что морозостойкость нитрильных каучуков может улучшаться в процессе пластикации на вальцах за счет уменьшения композиционной неоднородности [4]. Кроме этого из полученных нами данных ДРС следует, что при температуре чуть выше $+100^{\circ}\text{C}$ происходит разрушение кластеров, образованных нитрильными группами. Изготовлены и исследованы образцы, пластицированные диапазоне температур от 20°C до 106°C в течение 15 минут. Результаты комплексных исследований изменений свойств каучуков в процессе их вальцевания представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства бутадиен-нитрильных каучуков до и после механоактивации

Показатель	БНКС-18АМН			БНКС-18АН		
	до	после	после	до	после	после
Вязкость по Муни, условные единицы	52	-	-	96	-	-
Температура/ продолжительность, °С/ мин	-	40/15	106/15	-	40/15	106/15
Температура стекло- вания, °С (ДСК)	-50,59	-50,26	-49,51	-59,47 -39,08	-59,56 -40,56	-59,93 -40,83
Изменение теплоем- кости, Дж/г*°С (ДСК)	0,510	0,420	0,363	0,061 0,097	0,069 0,068	0,089 0,088
Средневесовая моле- кулярная масса M_w (золи)	303000	254100	361600	735000	369600	392500
Среднечисловая моле- кулярная масса M_n (золь)	45200	44200	43160	56500	45500	38500
Коэффициент поли- дисперсности M_w/M_n (золь)	6,7	5,7	8,3	13,0	8,1	10,1
Содержание геля, %	5	0	4	8	2	3
Плотность, г/см ³	0,915	0,918	0,901	0,853	0,918	0,819
ПТР, 150°С, 5 кг, г/10мин	0,008	-	-	0,001	-	-

Из таблицы 1 видно, что промышленные каучуки БНКС-18АМН и БНКС-18АН, имеющие одинаковое содержание нитрильных групп, почти вдвое различаются по вязкости по Муни и средневесовой молекулярной массе. Каучук БНКС-18АН обладает более высоким со-

держанием геля, повышенным значением коэффициента полидисперсности и имеет две температуры стеклования, что свидетельствует о значительной неоднородности каучука, разветвленности его макромолекул и затрудняет его течение.

Вальцевание не влияет на подвижность макромолекул – температура стеклования каучуков практически не изменяются. В то же время вальцевание при +40°C приводит к существенной деструкции макромолекул БНКС-18АН – снижаются средневесовая и среднечисловая массы, коэффициент полидисперсности, содержание геля. Изменение этих характеристик для каучука БНКС-18АНН выражено заметно слабее. Повышение температуры пластикации до +106°C сопровождается увеличением содержания геля и значений средних молекулярных масс по сравнению с каучуками, пластицированными при +40°C. При этом каучук БНКС-18АНН отзывается большим повышением содержания геля при увеличении температуры механоактивации, чем БНКС-18АН. Из данных таблицы следует, что оптимальными условиями для механических воздействий на надмолекулярные структуры БНКС является механоактивация при +40°C, так как при более высоких температурах происходит структурирование каучуков.

Проведена проверка рекомендаций, представленных в диссертации [4], по снижению численных значений температур стеклования бутадиен-нитрильных каучуков путем смешения каучуков БНКС-18АНН и БНКС-18АН.

Как видно из таблицы 2 смешение каучуков БНКС-18АНН и БНКС-18АН не обеспечило снижение температуры стеклования смеси по сравнению с минимальной температурой стеклования исходных каучуков. Хранение смеси каучуков при комнатной температуре в течение трех месяцев привело к появлению двух температур стеклования, занимающих промежуточное положение между температурами стеклования исходных каучуков, что свидетельствует о сегментальных взаимодействиях макромолекул БНКС-18АН и БНКС-18АНН.

Таблица 2. Данные ДСК исходных каучуков и их смесей

БНКС-18АНН	Температура стеклования, °С	
	Смесь каучуков 50:50	БНКС-18АН
	Через 24 час после смешения	
-50,59	-48,95	-39,08
		-59,47
	Через 3 месяца после смешения	
	-47,56	
	-58,72	

Комплексное исследование промышленных бутадиен-нитрильных каучуков нового по-

коления – БНКС-18АН и БНКС-18АМН показало существенные различия в молекулярно-массовом распределении, разветвленности, композиционной однородности, подвижности макромолекул и реологическом поведении каучуков.

Установлено наличие развитой надмолекулярной структуры, ограничивающей подвижность макромолекул, что снижает морозостойкость изделий на основе данных каучуков. Частичное разрушение надмолекулярных образований реализуется в процессе пластикации каучуков при +40°C, а повышение температур пластикации приводит к структурированию каучуков. Процесс механоактивации более эффективен для каучука БНКС-18АН по сравнению с каучуком БНКС-18АМН.

Проведенные исследования показали, что температурно-сдвиговые воздействия и смешение каучуков БНКС-18АН и БНКС-18АМН без введения модификаторов не обеспечивают снижения температур стеклования бутадиен-нитрильных каучуков нового поколения.

Список литературы

1. Аксенов В.И., Золотарев В.Л., Производство синтетического каучука в России за 2018г. и предыдущий 10-летний период. Сборник тезисов IX Всероссийской конференции «Каучук и Резина -2019: традиции и новации». М.:2019. С 37-38.
2. ТУ 38.30313 – 2006 с изм №1-9 «Каучуки синтетические бутадиеннитрильные БНКС»
3. Ливанова Н.М. Доля свободного объема в дефектах структуры бутадиен-нитрильных эластомеров различной полярности и вращательной подвижности нитроксильных радикалов // Н.М. Ливанова, А.А. Попов // Высокомолекулярные соединения. Серия А – 2016. – том 58, №4 – С. 345-354.
4. Нестерова Л.А. Свойства и особенности переработки бутадиен-нитрильных каучуков, полученных с различными эмульгаторами: автореф. дис. ... к.т.н. 05.17.06 // Л.А. Нестерова; – М., 2004 – 24 с.
5. Соколова Л.В. О различии в строении бутадиен-нитрильных каучуков // Л.В. Соколова, Е.В. Матухина Е.В. // Каучук и резина – 2011. – №6 – С. 23-27.
6. Бухина М.Ф. Морозостойкость парафинатных бутадиен-нитрильных каучуков типа БНКС и резин на их основе // М.Ф. Бухина, Н.М. Зорина, Г.А. Лысова // Каучук и резина – 2000. – №4 – С. 28-31.
7. Папков В.Н. Бутадиен-нитрильные каучуки, синтез и свойства/ Папков В.Н., Гусев Ю.К., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Воронеж, 2014 г. - 218 с.
8. Дик Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Под ред. Шершнева В.А. – СПб.: Научные основы, 2010 г. – 620 с.

9. Мамедов Ш.М. Бутадиеннитрильные каучуки и резины на их основе /Мамедов Ш.М., Ядреев Ф.И., Ривин Э.М. Баку: Элм 1991 г. – 204.
10. Юрченко А.Ю. Пути улучшения свойств резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков для производства рукавов // А.Ю. Юрченко, Ю.Л. Морозов, Т.Т. Рахматулин, С.В. Емклянов // Каучук и резина – 2018. – №1 – С. 58-61.
11. Юловская В.Д. Влияние состава резиновой смеси на стойкость к старению вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков разной полярности // Юловская В.Д., Моханова Т.М., Петрова В.С., Карпова С.Г.// Каучук и резина – 2017. – №1 – С. 32-34.
12. Маскалюнайте О.Е. Влияние способа введения пластификатора на свойства парафинатных бутадиен-нитрильных каучуков БНКС и стандартных резин на их основе// Маскалюнайте О.Е., Морозов Ю.Л., Сухин Н.С., Бубенев В.А., Бухтиярова Н.М., Блинов В.С.// Каучук и резина – 2006. – №3 – С. 14-17.
13. Маскалюнайте О.Е. Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука, синтезированного с применением комбинации эмульгаторов. // Маскалюнайте О.Е., Морозов Ю.Л., Сухин Н.С., Заболотских С.Ю., Бубенев В.А., Бухтиярова Н.М. // Каучук и резина – 2006. – №4 – С. 9-14.
14. Шадрин Н. В. Влияние механической активации технического углерода П803 на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука// Шадрин Н.В., Капитонов Е.А.// Каучук и резина – 2014. – №5 – С. 30-32.
15. Востриков Д.С. Свойства резин на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и сополимера этилена с винилацетатом // Востриков Д.С., Бочкарев Е.С., Моисеенко А.А., Ваниев М.А. // Сборник тезисов IX Всероссийской конференции «Каучук и Резина -2019: традиции и новации». М.:2019. С 87-88.
16. Наумова Ю.А. Конформационные превращения макромолекул бутадиен-нитрильных каучуков в растворах сложных эфиров. // Наумова Ю.А., Колесова Л.А., Люсова Л.Р. // Сборник тезисов IX Всероссийской конференции «Каучук и Резина -2019: традиции и новации». М.:2019. С 97-98.
17. Забелина А.Н. Структурная модификация бутадиен-нитрильных каучуков низкомолекулярными силоксанами // Забелина А.Н., Глушак М.И., Хорошавина Ю.С., Рамш А.С., Курлянд С.К. // Сборник тезисов IX Всероссийской конференции «Каучук и Резина -2019: традиции и новации». М.:2019. С 101-102.

УДК 622.279.72:622.691.4

ВЛИЯНИЕ ГИБРИДНОГО УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА НИЖНИЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРЕДЕЛ ЭКСПЛУАТАЦИИ РЕЗИН

И.А. Мансурова, И.Б. Шилов, В.С. Белозеров

Вятский государственный университет, г. Киров

В работе изучено влияние гибридного наполнителя, состоящего из частиц технического углерода (ТУ N330) и малослойных углеродных нанотрубок (УНТ, OCSiAl, г. Новосибирск, Россия) на физико-механические свойства вулканизатов, а также сегментальную подвижность макромолекул каучука в условиях низких температур. Выполнены измерения температур структурного (методом дифференциальной сканирующей калориметрии) и механического (методом динамического механического анализа) стеклования макромолекул каучука в вулканизатах на основе комбинации полиизопренового (40,0 мас.ч.) и полибутадиенового (60,0 мас.ч.) каучуков.

УНТ вводили в состав резиновых смесей в виде порошкообразных мастербатчей, состоящих из частиц ТУ N330 и УНТ совместно с основным наполнителем ТУ N330 (общее количество наполнителя в вулканизатах составляет 48,5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука). Мастербатчи различаются содержанием УНТ (0,1 или 0,5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) и условиями приготовления (10-ти или 50-кратный избыток ТУ). По данным электронной микроскопии установлено, что первичные агрегаты ТУ в процессе приготовления мастербатчей адсорбируются на поверхности пучков УНТ (данные просвечивающей электронной микроскопии), нитевидные частицы УНТ (пучки нанотрубок диаметром, не превышающем 100 нм) «вплетены» в структуру наполнителя (данные сканирующей электронной микроскопии).

По результатам исследования упруго-прочностных свойств (условное напряжение при удлинении 100 и 300 %, условная прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве, сопротивление раздиру) установлено, что вулканизаты характеризуются ростом начальной жесткости без уменьшения способности материала к растяжению. Исключение составляет материал, содержащий мастербатч из 0,5 мас.ч. УНТ и 50-кратного избытка ТУ. Материал характеризуется ростом условных напряжений при удлинении 100 и 300 % (1,5 и 1,7 раза), снижением относительного удлинения при разрыве без снижения разрывной прочности.

По результатам исследования упруго-гистерезисных свойств (усталостная выносливость в режиме постоянной деформации) установлено, что вулканизаты, содержащие мастербатчи из 0,1 мас.ч. УНТ и 10 или 50-кратного избытка ТУ обладают высокой усталостной выносливостью (рост в 3,1 и 2,1 раза соответственно по сравнению с контрольным образцом, содержащим в качестве наполнителя только ТУ).

По данным динамического механического анализа установлено, что модифицированные вулканизаты характеризуются снижением величины модуля накопления E' в области стеклообразного состояния, а форма температурных зависимостей тангенса угла механических потерь ($\tan D$), значение и положение максимума $\tan D_{\max}$ существенно изменяются. Так, включение в наполнитель гибридных частиц ТУ/УНТ приводит к уширению пиков температурных зависимостей $\tan D$ для всех образцов на стеклообразной стороне зависимости относительно максимума α -перехода. При этом положение максимума $\tan D_{\max}$ смещается в сторону более низких температур на величину от 4 до 16 градусов Цельсия в сравнении с контролем. В отличие от других образцов материал, содержащий мастербатч из 0,5 мас.ч. УНТ и 50-кратного избытка ТУ характеризуется снижением значения величины максимума $\tan D_{\max}$ и расширением температурной зависимости $\tan D$ как на стеклообразной, так и высокоэластической стороне относительно максимума α -перехода.

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии указывают на наличие дополнительных низкотемпературных α -релаксационных переходов ($-123 \dots -118$ °С) во всех модифицированных вулканизатах, отсутствующих в контрольном образце.

Полученные результаты указывают на глубокие структурные изменения в материале с введением гибридного наполнителя. Наблюдаемое при низких температурах релаксационное поведение макромолекул обусловлено появлением в материале областей с менее плотной упаковкой макромолекул. Это подтверждается снижением значений плотности образцов с $2,03$ г/см³ для контрольного образца до $1,75 \dots 1,83$ г/см³ для модифицированных вулканизатов. Как следствие расширяется набор конформаций при сегментальном движении макромолекул в условиях низких температур.

Таким образом, использование гибридного наполнителя ТУ/УНТ обеспечивает получение материала с повышенной усталостной выносливостью и морозостойкостью, необходимых для стабильной работы оборудования и транспорта в условиях экстремально низких температур.

УДК 678.016

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ОСТАТОЧНОГО РЕСУРСА ПОЛИЭТИЛЕНА

Федоров Ю.Ю., Васильев С.В., Черных В.Д., Родионов А.К.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Прогнозируемый ресурс газопровода определяется минимальной длительной прочностью полиэтиленовых труб по истечении установленного срока эксплуатации 50 лет – MRS 8,0 МПа для труб из полиэтилена ПЭ80 и MRS 10,0 МПа для труб из ПЭ100, т.е. по истечении

срока эксплуатации прочность материала - предел текучести снижается от ~17 МПа до 8,0 МПа для полиэтилена ПЭ80 и от ~21 МПа до 10,0 МПа для ПЭ100.

Разработанная методика оценки и прогнозирования долговечности (остаточного ресурса) полиэтиленового газопровода предполагает исчерпание деформационных свойств, а после прочностных.

На рисунке – приведены экспериментальные данные и аппроксимирующие прямые изменения деформационно-прочностных показателей полиэтиленов в процессе теплового старения. Аппроксимация проводилась по экспоненциальному закону в виде:

$$\varepsilon = 1/B \ln(A/(\tau+\tau^*)) \quad (1)$$

Полиэтилен	A	B	τ^*
ПЭВП	18,0	-0,84	1,06
ПЭНП	22,2	-1,19	0,83

Результаты прогноза (рис. 1а) дают срок изменения относительной деформации при разрушении от исходного значения до значения равного деформации при пределе текучести материалов в пределах 15 ÷ 20 лет [1].

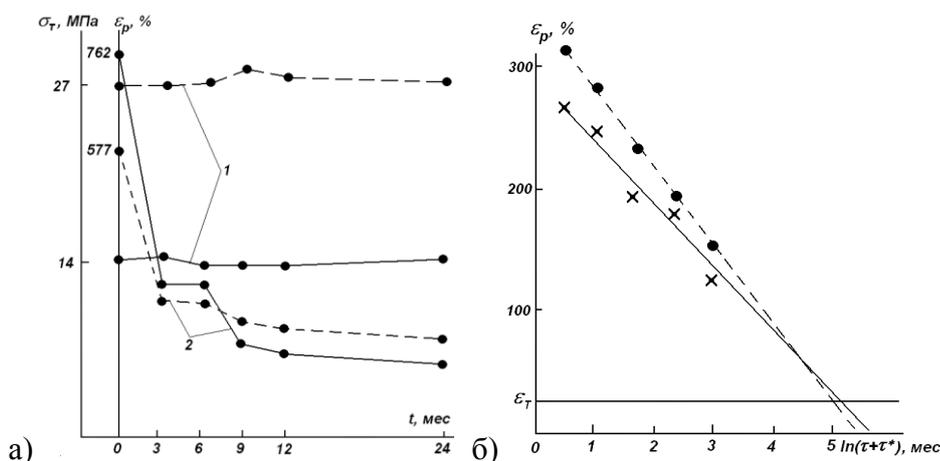


Рис.1. а) зависимость σ_T (1) и ε_p (2) полиэтиленов от времени теплового старения; б) определение предельного срока службы полиэтиленов: ПЭНП (-) и ПЭВП (--).

Приведенные примеры позволяют полагать, что в процессе эксплуатации материал трубопровода «исчерпывает» свои деформационно-прочностные характеристики по следующей схеме, см. рис.2.

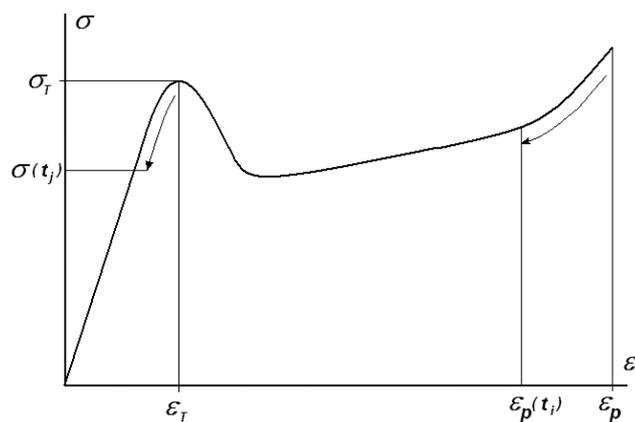


Рис. 2. Схема кинетики изменения диаграммы деформирования ($\sigma - \varepsilon$) образцов свидетелей, вырезанных из полиэтиленового трубопровода в процессе мониторинга.

В течение некоторого времени τ_1 происходит уменьшение величины ε_p от начального значения до значения $\varepsilon_p = \varepsilon_T$, при практически неизменном значении σ_T (как, например, на рис.1а, при $\tau_1 = 15 \div 20$ лет). Только затем начинается снижение несущей способности трубопровода, т.е. $\sigma(t) < \sigma_T$, которую можно описать методикой предложенной в [2].

Таким образом, разработанная методика оценки и прогнозирования долговечности (остаточного ресурса) газопровода предполагает две последовательные процедуры:

1. Определение τ_1 - времени потери деформационной способности материала газопровода, $\varepsilon_p \rightarrow \varepsilon_T$;
2. Определение τ_2 - времени потери несущей способности газопровода (исчерпания прочности материала),

$$\sigma_T = \sigma(\tau_1) \rightarrow \sigma(t) \rightarrow \text{MRS}$$

3. Прогнозируемый срок эксплуатации газопровода (остаточный ресурс), определяется как:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2,$$

при этом аппроксимирующая зависимость изменения $\varepsilon_p(t)$ выбирается в форме уравнения (1), а численные значения постоянных коэффициентов уравнения устанавливаются по экспериментальным данным испытаний образцов-свидетелей.

Список литературы

1. Рябец Ю.С. Исследование деформативности и прочности и разработка рекомендаций по применению пластмассовых труб в условиях холодного климата: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. 01.02.06 – Якутск, 1986. – 19 с.
2. Красников М.А. Методика прогнозирования остаточного ресурса газопроводов из полиэтиленовых труб //Газ Росси 2000. №4. С. 66-68.

АВТОРЫ

Агибалова Людмила Викторовна
Аммосова Ольга Александровна
Андреева Айталипа Валентиновна
Антоев Карл Петрович
Аргунова Кира Константиновна
Баранец Ирина Владимировна
Батугина Наталья Сергеевна
Белозеров Владислав Сергеевич
Бондарев Эдуард Антонович
Борисова Александра Афанасьевна
Будугаева Валентина Афанасьевна
Буренина Ольга Николаевна
Бурков Петр Владимирович
Васильев Спиридон Васильевич
Васильева Мария Александровна
Гаврилов Владимир Леонидович
Гайдукова Людмила Викторовна
Герасимов Александр Иннокентьевич
Глянцева Юлия Станиславовна
Гоголева Ольга Васильевна
Горохов Иван Викторович
Горохова Нарьяна Сергеевна
Гусев Евгений Леонидович
Давыдова Мария Ларионовна
Данзанова Елена Викторовна
Данилов Иван Евгеньевич
Данилова Сахаяна Николаевна
Джин Хо Чо
Дьяконов Афанасий Алексеевич
Евсеев Харлапий Харлапьевич
Ерофеевская Лариса Анатольевна
Заправдина Дарья Михайловна
Зотов Юрий Львович
Зуева Ираида Николаевна
Иванова Изабелла Карловна
Исакова Татьяна Александровна
Калачева Людмила Петровна
Калинин Александр Иосифович
Карелина Ольга Семеновна
Каширцев Владимир Аркадиевич
Колесова Елена Семеновна
Кондаков Алексей Семенович
Копылов Виктор Евгеньевич
Корякина Владилена Владимировна
Крысин Алексей Петрович
Курлянд Сергей Карлович
Федоров Андрей Леонидович
Фероров Юрий Юристанович
Халдеева Анна Романовна
Христофоров Иван Иванович
Цыпкина Ирина Михайловна
Чалая Ольга Николаевна

Курлянд Сергей Карлович
Кычкин Анатолий Константинович
Лебедев Владимир Петрович
Левковская Екатерина Игоревна
Легантьева Вера Александровна
Лифшиц Сара Хаимовна
Макаров Валерий Сергеевич
Мансурова Ирина Алексеевна
Маркова Марфа Алексеевна
Надервель Тамара Алексеевна
Николаев Александр Иванович
Новикова Екатерина Сергеевна
Оболкин Анатолий Петрович
Павлова Валерия Валерьевна
Павлова Капитолина Алексеевна
Петров Вячеслав Васильевич
Петрова Павлина Николаевна
Петрова Татьяна Федоровна
Петрова Туйара Николаевна
Петухова Евгения Спартаковна
Погодаев Александр Валентинович
Попов Савва Николаевич
Попова Ньургустаана Ивановна
Портнягин Альберт Серафимович
Портнягина Виктория Витальевна
Рамш Александр Сергеевич
Родин Сергей Сергеевич
Родионов Андрей Константинович
Рожин Игорь Иванович
Саввина Александра Витальевна
Саввинова Мария Евгеньевна
Сальников Александр Сергеевич
Севостьянова Розалия Федоровна
Семенов Матвей Егорович
Сендерская Евгения Евгеньевна
Сивцев Алексей Иванович
Ситников Вячеслав Стефанович
Слепцова Мария Ивановна
Слепцова Сардана Афанасьевна
Соколова Марина Дмитриевна
Соловьева Сардана Афанасьевна
Старосельцев Валерий Степанович
Старостин Николай Павлович
Старцев Валерий Олегович
Тихонов Роман Семенович
Ткач Сергей Михайлович
Федорова Айталипа Федоровна
Черных Вера Дмитриевна
Чернявский Григорий Геннадиевич
Шадрин Николай Викторович
Шилов Иван Борисович
Шульц Эльвира Эдуардовна

ISBN 978-5-6043456-0-3



9 785604 345603