

Выполнение госзаданий за 2018 год

По Научному проекту IX.131.1.6 Геологическое строение, геохимия органического вещества и перспективы нефтегазоносности потенциально нефтегазоносных территорий Восточной Якутии и шельфа Восточно-Сибирского моря (руководители: д.г-м.н. Ситников В.С., к.г-м.н. Чалая О.Н.) получено

Проект выполняется лабораторией геологии месторождений нефти и газа и лабораторией геохимии каустобиолитов. Руководители: д.г-м.н. Ситников В.С., к.г-м.н. Чалая О.Н.

Геология:

1. Получены новые геологические результаты, подтверждающие правомерность воззрений о наличии на востоке республики в геологическом прошлом крупной палеоплатформы, являвшейся продолжением древней Сибирской платформы. Уточнены границы крупных фрагментов этой палеоплатформы, сохранившихся на суше и шельфе Восточно-Сибирского моря вблизи от территорий, недра которых при их длительном геологическом развитии были переработаны мезозойской складчатостью Верхоянья и частично в процессе активизации тектонических движений в кайнозое. Крупные сохранившиеся фрагменты указанной домезозойской платформы прогнозируются непосредственно на шельфе Восточно-Сибирского моря, что значительно повышает прогнозный углеводородный потенциал его осадочного разреза
2. Получены новые доказательства значительной роли региональных, субширотных, трансформных разломов при существенном проявлении субгоризонтальных, тектонических дислокаций типа сдвига. В результате, уточнены представления прошлых лет о геологической природе пограничных складчатоблоковых структур, выделенных ранее на границе континентальных территорий и морских акваторий.
3. О потенциальной нефтегазоносности исследуемых территорий, свидетельствуют многочисленные проявления нефти, газа, битумов, установленные здесь к настоящему времени в различных геологических условиях в отложениях широкого статиграфического диапазона.
4. По результатам геохимических исследований установлено, что девонские отложения о. Котельный обладали значительно большим нефтематеринским потенциалом по сравнению с каменноугольными. Вместе с тем, в процессе эволюции шельфа Восточно-Сибирского моря среднепалеозойские породы достигли зоны апокатагенеза и в значительной мере реализовали свой потенциал уже в мезозойское время. В этой связи представляется, что при вертикальной

миграции флюидов первично девонские нефти могли формировать залежи в мезозойских отложениях в зоне сочленения массива Де Лонга и Восточно-Сибирского прогиба.

Геохимия:

В настоящее время при разработке государственных концепций по изучению шельфов окраинных и внутренних морей РФ особое внимание направлено на исследования малоизученных территорий восточной Арктики. Новые полученные результаты и обобщение геологической и геохимической информации по потенциально нефтегазоносным территориям Восточной Якутии и шельфа Восточно-Сибирского моря могут стать основой при планировании геолого-разведочных работ на нефть и газ в этом регионе. Исследования, проводимые в рамках данного научного проекта, относятся к одному из направлений стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (Указ Президента РФ от 1 декабря 2016 г. № 642) «Повышение эффективности добычи и глубокой переработки УВ-сырья, формирование новых источников энергии».

Основная задача данного этапа проекта состояла в историко-генетической реконструкции катагенеза РОВ и геохимических особенностей среднепалеозойских и мезозойско-кайнозойских отложений ОПБ Восточной Якутии и шельфа Восточно-Сибирского моря.

В 2018 г. лабораторией геохимии каустобиолитов выполнены детальные исследования битуминозной части РОВ на молекулярном уровне, включая методы спектроскопии в УФ и видимой области, ИК-Фурье спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии.

Материалом для детальных геохимических исследований послужили 26 образцов пород из обнажений по разрезу ниже-среднедевонских и каменноугольных отложений побережья северо-западной части о. Котельный и 5 образцов из центральной его части по берегам р. Балыктах.

На данном этапе для решения вопросов нефтегазоносности меловых отложений шельфа Восточно-Сибирского моря были изучены особенности динамики катагенетических преобразований РОВ на примере одноимённых отложений континентальной части бассейна на территории Индигиро-Зырянского прогиба (ИЗП)

В результате выполненных исследований получены новые данные по геохимии РОВ пород девон-каменноугольных отложений о. Котельный и проведено обобщение результатов с учётом современных достижений органической

геохимии, в том числе в области геохимии биомаркеров, что позволяет определять нефтематеринские свойства пород.

По геохимическим показателям установлено, что девонские отложения о. Котельный обладали значительно большим нефтематеринским потенциалом по сравнению с каменноугольными. В процессе эволюции шельфа Восточно-Сибирского моря среднепалеозойские породы достигли зоны апокатагенеза и в значительной мере уже реализовали свой потенциал. При вертикальной миграции флюидов первично девонские нефти могли формировать залежи в мезозойских отложениях в благоприятных геологических условиях в зоне сочленения массива Де Лонга и Восточно-Сибирского прогиба.

Установлены особенности состава ископаемого ОВ нижнемеловых отложений ИЗП и показано, что при преобладающей роли гумусового ОВ было существенным участие водорослевого материала в отличие от смешанного РОВ одноименных отложений Предверхоянского и Лено-Анабарского прогибов. Получены и систематизированы данные по динамике катагенетических преобразований РОВ меловых отложений ИЗП. Учитывая пребывание нижнемеловых отложений в условиях ГФН и ГФГ, можно предположить здесь генерацию наряду с газообразными, и жидких углеводородных флюидов, и следовательно формирование нефтяных оторочек в прогнозируемых газоконденсатных залежах, как и в газоконденсатных залежах Хапчагайских месторождений. При этом не исключается роль подтока жидких УВ за счёт вертикальной миграции из нижележащих юрских отложений бастахской свиты.

Полученные результаты могут быть использованы при прогнозе перспектив нефтегазоносности территорий восточной Якутии и шельфа Восточно-Сибирского моря.

По Научному проекту IX.131.1.7. «Научные основы разработки методологии экологического мониторинга и реабилитации нарушенных экосистем криолитозоны на объектах нефтегазодобывающих комплексов». (руководитель: к.х.н. Ю.С. Глянцева) получено:

Впервые в естественных условиях ведется многолетний мониторинг (13 лет) почв криолитозоны на территории, подвергшейся крупномасштабному нефтезагрязнению (в районе бывшего нефтепровода «Талакан-Витим»). По результатам мониторинга выявлены поверхностные углеводородные поля техногенного генезиса. При общей тенденции к снижению с 91 г/кг до 64 г/кг уровень загрязнения в 2018 г. все еще остается очень высоким (рис. 1). Изменение состава нефтезагрязнения указывает на протекание процессов окислительной деструкции нефтяных компонентов в почве и нефтезагрязнение приобретает

асфальтово-смолистый характер. Установленные в отдельные годы наблюдений отклонения уровня загрязнения в сторону увеличения при отсутствии новых разливов позволяют сделать вывод о высокой миграционной способности нефтяных компонентов в мерзлотных почвах в течение длительного периода времени.

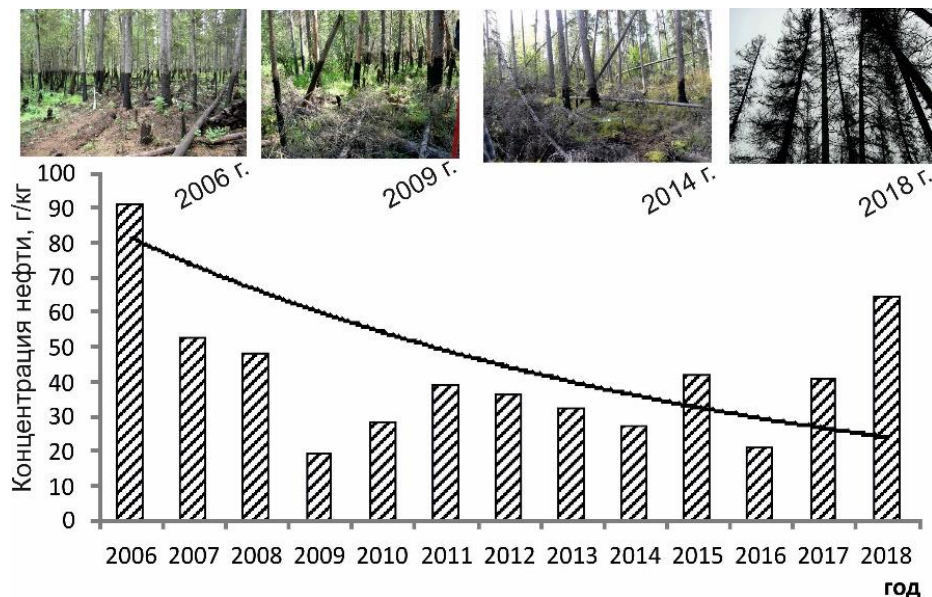


Рис. 1. Динамика изменения среднего остаточного содержания нефти в почвах.

Нефтезагрязнение отрицательно сказалось на состоянии почвенного биоценоза, которое характеризуется скудным разнообразием почвенной микрофлоры с преобладанием грибных форм микроорганизмов, которые не участвуют в процессах самоочищения или улучшения плодородия почв.

Общая численность микроорганизмов и их форм, как и уровень нефтезагрязнения достаточно сильно колеблется по годам наблюдений (рис. 2). Это может быть связано с погодно-климатическими условиями, физико-химическими свойствами почв, а также с негативным влиянием накопления продуктов трансформации нефтезагрязнения, состав которых по химическим данным постоянно изменяется в сторону более глубокого окисления. С 2016 г. отмечается снижение качественного и количественного состава углеводородоксиляющей микрофлоры (УОМ), что может быть связано с исчерпанием легких углеводородов более доступных для метаболизма микроорганизмов.

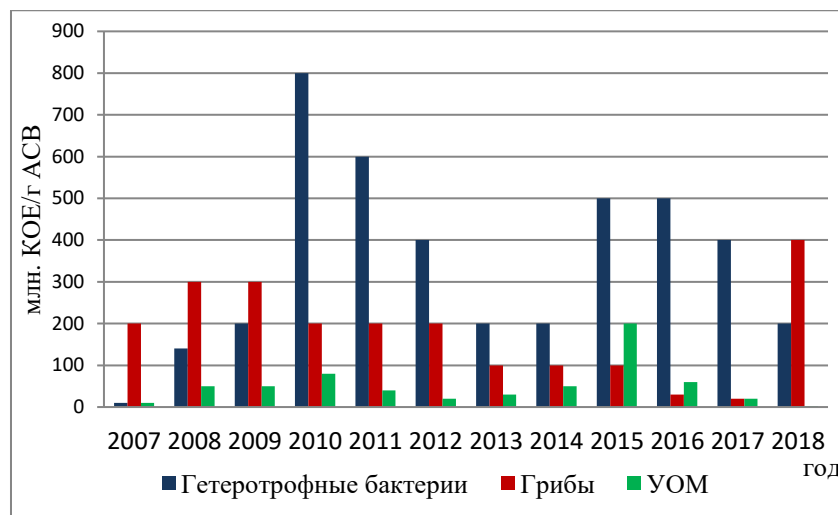


Рис. 2. Динамика изменения общей численность основных групп микроорганизмов в почвах исследуемой территории.

На нефтезагрязненных участках высшая растительность теряет свое многообразие: наблюдается усыхание хвойных деревьев; разнотравье, характерное для чистых территорий, сменяется монокультурой *Equisetum sylvaticum* (хвощ лесной).

Проведенные многолетние исследования показали, что процессы самовосстановления почв в условиях криолитозоны идут крайне медленно. Высокий уровень остаточного нефтезагрязнения почв указывает на необходимость проведения дальнейшего мониторинга и разработки способов восстановления нефтезагрязненных почв в условиях криолитозоны.

Приоритетное направление: IX.131. Геология месторождений углеводородного сырья, фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа, научные основы формирования сырьевой базы традиционных и нетрадиционных источников углеводородного сырья.

Программа СО РАН: IX.131.4. Научные основы формирования сырьевой базы традиционных и нетрадиционных источников углеводородного сырья в Сибири в XXI веке (координатор – академик А.Э. Конторович).

По проекту IX.131.4.5. Термодинамические условия формирования месторождений гидратов природных газов и особенности их разработки в северных регионах (научный руководитель д.т.н. Э.А. Бондарев) получено:

Наименование научно-исследовательской работы (темы) этапа 2018 года: Усовершенствовать методы прогноза и предотвращения гидратных пробок в системах добычи и транспорта природного газа (отв. исполнитель: в.н.с., д.т.н. Рожин И.И.).

Дана оценка влияния гидратообразования на технологические параметры современных магистральных газопроводов в арктических регионах России. В рамках общей постановки задачи Стефана и модели неизотермического течения реального газа определены чаши оттаивания мерзлых грунтов и интервалы возможного образования газовых гидратов при охлаждении газа за счет теплообмена с мерзлыми грунтами и за счет дросселирования. Результаты вычислительного эксперимента позволяют: 1) оценить риск аварийного снижения давления при недостаточной осушке газа; 2) снизить затраты на теплоизоляцию газопровода. Показано, что при недостаточной осушке газа давление газа на выходе может снизиться ниже допустимого предела. В то же время для полностью сухого газа имеется возможность снизить затраты на теплоизоляцию газопровода как минимум вдвое.

Для более обоснованной оценки математическая модель исследуемого процесса 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. Получено, что модель, в которой этот коэффициент считается постоянным, приводит к существенному занижению допустимого времени работы газопровода (см. рис. 1). Следовательно, при математическом моделировании образования гидратов в системах транспорта природного газа необходимо обязательно учитывать взаимосвязь процессов теплообмена и гидродинамического взаимодействия газа со стенками трубопровода.

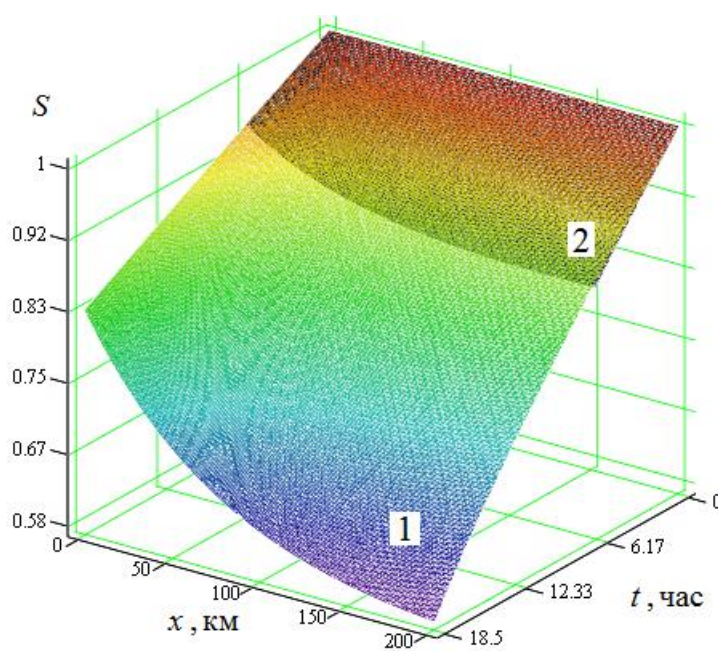


Рис. 1. Изменение безразмерной площади проходного сечения по длине газопровода без теплоизоляции и во времени: 1 – при ψ , определяемом по формуле ВНИИ-ГАЗа, вошедшей в отраслевой стандарт ОАО Газпром; 2 – при $\psi = 0.02$

Предложено обобщение алгоритма решения обратной задачи определения массового расхода газа при изменяющемся во времени сечении трубопровода по замерам давления, которое позволило выявить признаки образования в нем гидратов, заключающиеся в различной динамике распределения давления и температуры по его длине. Показано, что время образования гидратной пробки в наибольшей степени определяется перепадом давления на участке трубопровода и меньшей степени – температурой грунта.

Работа скважины с образованием гидратных пробок адекватно описывается двумерной и квази-одномерной моделями с совершенно идентичными результатами по всем технологическим параметрам. Объясняется это сравнительно небольшим временем теплового взаимодействия потока газа с горными породами. В случае закачки в скважину метанола или других ингибиторов гидратообразования, при оценке опасности образования талой зоны для устьевого оборудования скважины следует использовать двумерную модель.

Полученные результаты могут быть использованы для научного обоснования методов контроля за техническими решениями при реализации проекта эксплуатации магистральных газопроводов в условиях резко континентального климата Северо-Востока России.

По Проекту V.45.2.1. Исследование и разработка полимерных и композиционных материалов для северных и арктических условий эксплуатации (научный руководитель, д.т.н. М.Д. Соколова) получено:

1. Исследовано влияние различных технологических приемов, основанных на применении методов совместной механохимической обработки компонентов композита и ультразвукового воздействия, на физико-механические и триботехнические свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). В качестве модификаторов полимеров использованы углеродные волокна (УВ):

-УВИС-АК-П производства ООО «НПЦ» УВИКОМ» (Россия);

-ЛО-1-12Н/40 производства ОАО «СветлогорскХимволокно» (Беларусь), полученные путем термообработки из однонаправленной вискозной ленты;

-«Белум» - волокна марки ЛО-1-12Н/40, на поверхность которых методом плазмохимической обработки нанесен слой фторорганических соединений (Беларусь).

Установлено, что оптимальные свойства наблюдаются у композита с содержанием углеродного волокна 5 мас.%, полученные с использованием совместной механоактивации полимера с УВ при скорости вращения барабанов планетарной мельницы 400 об/мин при массовом соотношении 50% концентрата и 50% ПТФЭ. Износостойкость у этого композита выше в 2020 раз по сравнению с ПТФЭ и в 5 раз по сравнению с композитом, полученным простым смешением концентрата с полимером, с сохранением прочности и улучшением эластичности композитов по сравнению с исходным полимером. Схема получения износостойких композитов представлена на рис.1.

На разработанный состав ПКМ на основе ПТФЭ с 5 мас. % УВИС-АК-П, полученного с использованием данной технологии, получен патент РФ № 2675520 на изобретение.

Для композитов на основе СВМПЭ выявлено, что оптимальными свойствами обладают композиты с содержанием УВ в количестве 5 мас.%. Установлено, что использование совместной активации компонентов и ультразвукового воздействия приводит к повышению прочности и модуля упругости на 10-15 % при сохранении эластичности композитов на уровне исходного полимера. Зарегистрировано снижение коэффициента трения на 30% и скорости массового изнашивания в 5,5 раз по сравнению с исходным полимером, также в 1,6 и 1,3 раза соответственно по сравнению с композитами, полученными простым смешением компонентов. Улучшение эксплуатационных характеристик ПКМ связано с усилением межфазного взаимодействия полимера с УВ.

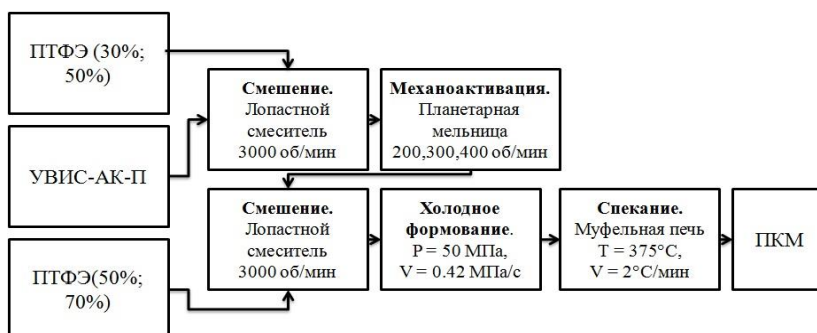


Рис.1- Технологическая схема получения композитов

С целью повышения модифицирующей способности необработанного УВ марки ЛО-1-12Н/40 использован метод совместной механоактивации УВ с легкоплавким ультрадисперсным ПТФЭ с последующим введением модифицированного УВ в СВМПЭ. При этом наблюдается существенное снижение коэффициента трения, а износостойкость композитов остается на уровне композитов с содержанием УВ марки «Белум» (рис.2). Таким образом, показана перспективность использования данной технологии для поверхностной обработки УВ.

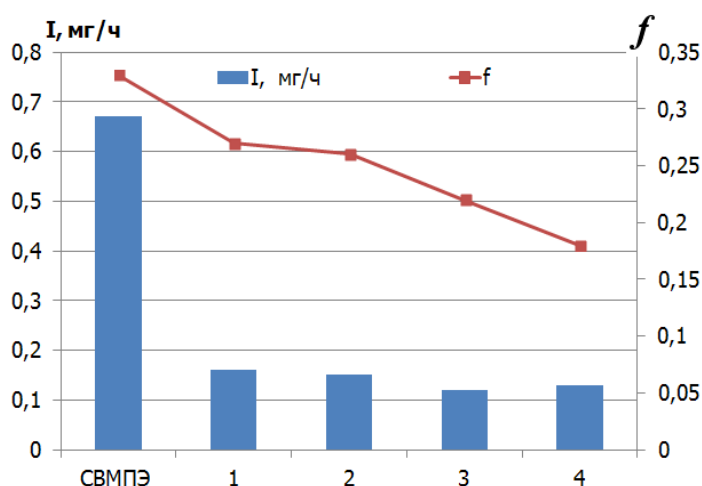


Рис.2 - Зависимость скорости массового изнашивания (I) и коэффициента трения (f) от способа получения ПКМ: 1) СВМПЭ+5мас.% Белум (простое смешивание); 2) СВМПЭ+5 мас.% Белум (УЗ); 3) СВМПЭ+5 мас.% Белум (совместная активация); 4) СВМПЭ +[2 мас.% УПТФЭ+5 мас. ЛО-1-12Н/40] (совместная активация)

2. Разработаны рецептуры на основе эпихлоргидринового (HydrinT6000) и бутадиен-изопренового (СКДИ-15) каучуков с различным содержанием и сочетанием ускорителей вулканизации и других ингредиентов. Выявлено оптимальное содержание в резиновых смесях технического углерода марок N550 и N774. Для эластомерных композитов на основе HydrinT6000 показана высокая эффективность применения новых пластификаторов с низкой температурой плавления и с линейным строением молекул в повышении низкотемпературных характеристик (ДОО, ДОС, 3G8, рис. 3). Разработанные материалы на основе HydrinT6000 характеризуются сочетанием высокой масло- и морозостойкости: при -55°C значения K_m составляют от 0,40 до 0,50; обладают удовлетворительным комплексом физико-механических свойств. На разработанный состав подана заявка о выдаче патента РФ.

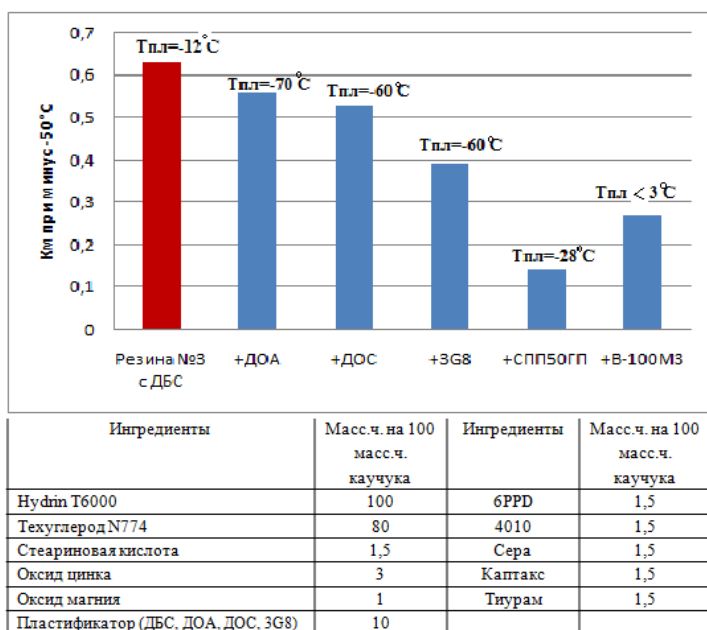
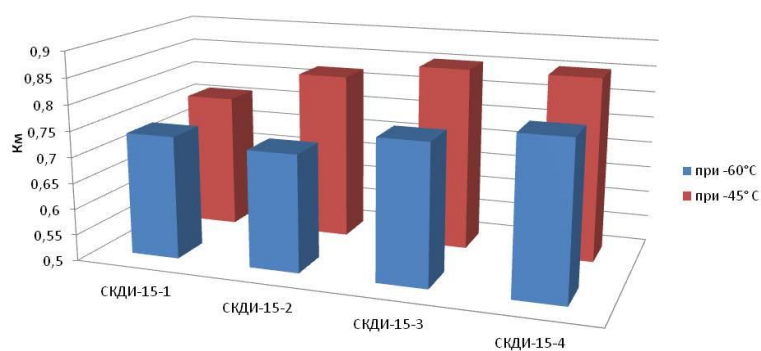


Рис. 3 - Состав резины на основе каучука HydrinT6000 и его низкотемпературные свойства в зависимости от температуры плавления разных пластификаторов

Для материалов на основе СКДИ-15 наивысшие значения коэффициента морозостойкости получены в композициях с применением технического углерода N550 и ускорителя вулканизации Сульфенамида Ц (рис.4).

Разработанные композиции на основе СКДИ-15 обладают превосходными низкотемпературными (при -60 °C значения Kм составляют от 0,725 до 0,797), высокими физико-механическими, износостойкими показателями, степенью эластического восстановления, но недостаточной стойкостью к углеводородным средам, что обуславливает их применение для изготовления изделий не контактирующих с углеводородными средами.



№	Ингредиенты	Массовые части на 100 м.ч. каучука			
		СКДИ-15-1	СКДИ-15-2	СКДИ-15-3	СКДИ-15-4
1	СКДИ-15	100,0	100,0	100,0	100,0
2	Техуглерод N774	50,0	-	-	-
3	Техуглерод N550	-	50,0	50,0	50,0
4	Оксид цинка	2,5	2,5	3,0	5,0
5	Стеариновая кислота	1,5	1,5	2,0	2,0
6	Сера	2,5	2,5	1,5	2,0
7	Альтакс	1,5	1,5	-	-
8	Сульфенамид Ц	-	-	0,9	0,7

Рис.4-Состав резин на основе СКДИ-15 и их низкотемпературные свойства

3. Проведены исследования физико-механических свойств полиэтилена (ПЭ) трубной марки ПЭ2НТ11 при комнатной и низких температурах до минус 50° С. Показано, что с понижением температуры предел текучести ПЭ2НТ11 постепенно возрастает, а удлинение при разрыве снижается (рис.5). Полученные результаты свидетельствуют о том, что сегментальная подвижность макромолекул ПЭ уже при минус 15°С снижается настолько существенно, что свойства материала приближаются к поведению хрупкого тела.

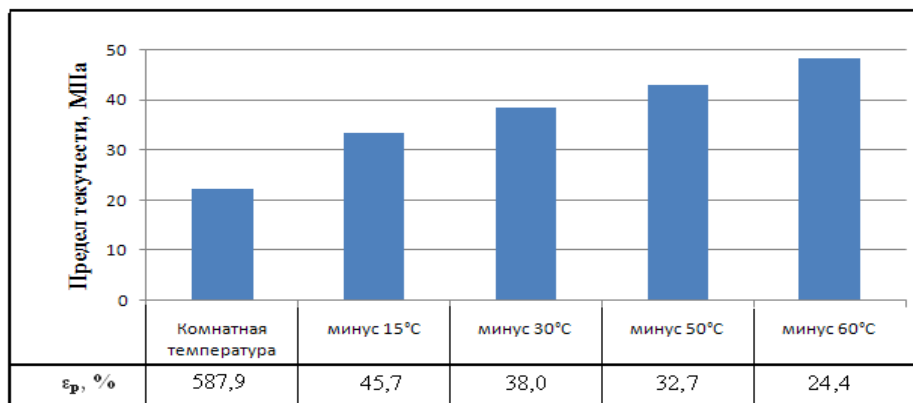
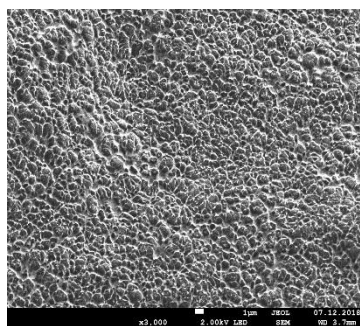


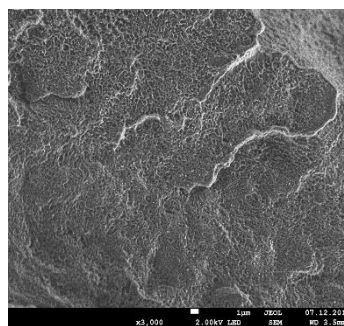
Рис.5 - Зависимость предела текучести и относительного удлинения при разрыве ПЭ от температуры

В связи с этим, для улучшения физико-механических свойств ПЭ при низких температурах использовали пластифицирующие добавки: стеариновую кислоту (СК, ГОСТ 6484-96) и дибутилсебацат (ДБС, ГОСТ 8728-88). Установлено, что наилучшим сочетанием низкотемпературных свойств обладают композиты, содержащие в качестве пластифицирующей добавки ДБС. Исследования физико-механических характеристик композитов при температурах до минус 50 °С показало, что введение ДБС в полиэтиленовую матрицу обеспечивает рост удлинения при разрыве в 10 и более раз, трещиностойкости до 10% при снижении предела текучести до 10% и модуля упругости до 15%. Это связано с тем, что данный пластификатор обеспечивает гибкость макромолекул ПЭ при отрицательных температурах благодаря хорошей совместимости с полимерной матрицей, что сопровождается формированием однородной мелкосферолитной надмолекулярной структуры (рис.6).



ϵ_p (минус 50°С) =32,7%

а



ϵ_p (минус 50°С) >300%

б

Рис. 6- Микрофотографии полиэтиленовых композитов (x3000): а – ПЭ2НТ11; б – ПЭ2НТ11+3 мас.% ДБС

4. Исследование химического состава и микроструктуры минеральных порошков, получаемых из местного сырья, а также влияния механоактивации минерального порошка на физико-механические свойства асфальтовяжущих веществ

Минеральный порошок, несмотря на небольшую концентрацию в составе асфальтобетона, оказывает существенное влияние на структурообразование асфальтового бетона, так как по сравнению с другими компонентами, входящими в его состав, минеральные порошки обладают более развитой реагирующей поверхностью. В результате взаимодействия минерального порошка с битумом происходит образование асфальтовяжущего вещества, от свойств которого зависят основные характеристики асфальтобетона – прочность, плотность, водопоглощение и теплоустойчивость [1].

С целью определения пригодности и активности минеральных порошков из местного сырья Республики Саха (Якутия) по отношению к дорожному битуму исследованы их химический состав и адсорбционные свойства. Согласно данным рентгенофазового анализа [2], минеральные порошки из природных цеолитов и бурых углей относятся к некарбонатным основным горным породам и содержат в своем составе оксиды различных металлов: кремния, алюминия, железа, магния и т.д., что должно будет оказывать активизирующее действие на структурообразование в битуме и способствовать его прочному сцеплению с минеральной подложкой. Результаты ранее проведенного анализа микроструктуры и текстурных характеристик минеральных порошков, показывают, что предлагаемые минеральные порошки из местного минерального сырья, как в исходном состоянии, так и подвергнутые механической активации, обладают меньшим размером частиц, большей удельной геометрической поверхностью, а также увеличенным количеством пор по сравнению с традиционными известняковыми порошками.

При этом, благодаря увеличению дисперсности и повышению поверхностной активности минеральных порошков будут усиливаться адсорбционные свойства и адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз в системе «битум-минеральный порошок».

Анализ группового состава битумов, показал, что благодаря избирательной диффузии масляной фракции битума вглубь частиц минеральных порошков из цеолитов и бурых углей и адсорбции смол в поверхностных слоях частиц, установлено (рисунок 1) повышение концентрации асфальтенов в битуме, что улучшает его адгезионные свойства к поверхности минеральных материалов и прочностные характеристики асфальтобетонов. Масла и смолы, поглощенные вглубь частиц минерального порошка, при эксплуатации асфальтобетонного покрытия будут подвергаться процессу обратной диффузии, что позволит битуму дольше сохранять упруго - пластические свойства, замедлить его старение, что положительно скажется на долговечности асфальтобетонного покрытия [2, 3].

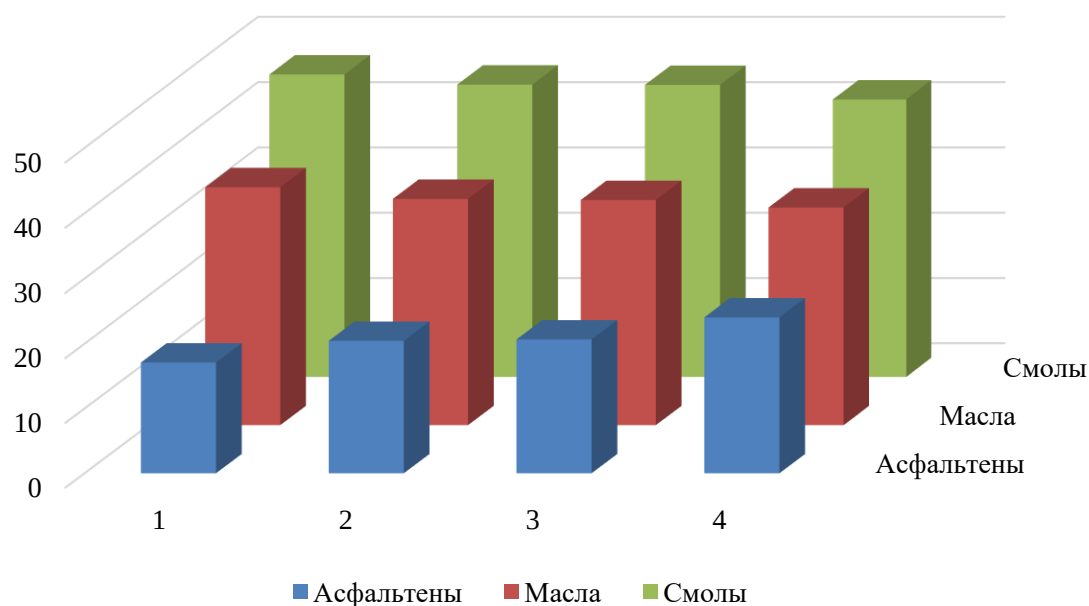


Рисунок 7 - Результаты анализа группового состава битумов:

1 - Исходный битум БНД 90/130; 2- Битум БНД 90/130 после взаимодействия с известняковым минеральным порошком; 3 - Битум БНД 90/130 после взаимодействия с минеральным порошком из природного цеолита; 4 - Битум БНД 90/130 после взаимодействия с минеральным порошком из бурого угля

Результаты определения рабочего температурного интервала показали, что минеральные порошки из местного минерального сырья оказывают лучшее структурирующее воздействие на битум по сравнению с традиционным известняковым минеральным порошком. Так, температура размягчения по кольцу и шару вяжущего с использованием цеолита увеличивается до 3,22 °С, с использованием порошков бурого угля – до 6,09 °С. При этом рабочий температурный интервал композиционного вяжущего расширяется на 11,65% в случае использования порошков из цеолита и на 4% - в случае использования порошков из бурого угля.

Согласно ГОСТ Р 52129-2003 определено оптимальное содержание битума в асфальтовом вяжущем, обеспечивающее формирование тончайших битумных пленок на поверхности зерен минеральных порошков [4-6]: 19% битума – в случае использования порошков природного цеолита и 18,5% битума - в случае использования порошков бурого угля.

Для образцов асфальтового вяжущего вещества оптимальных составов определены основные физико-механические характеристики, анализ которых подтверждает соответствие требованиям нормативных документов к минеральным порошкам из некарбонатных пород (таблица 1). Образцы асфальтового вяжущего вещества, приготовленные с применением минеральных порошков в активированном состоянии, обладают большей прочностью, о чем свидетельствует более высокая водостойкость данных образцов.

Таблица 1 - Физико-механические характеристики минеральных порошков

Показатели свойств \ Минеральный порошок	ГОСТ Р 52129-2003 МП-2	из природного цеолита	из активированного природного цеолита	из бурого угля	из активированного бурого угля
Зерновой состав, % по массе					
мельче 1,25 мм	не менее 95	100	100	100	100
мельче 0,315 мм	от 80 до 95	90	100	90	100
мельче 0,071 мм	не менее 60	70	99,8	70	98,4
Пористость, % от объема	не более 40	16,80	17,90	23,10	26,80
Набухание образцов из смеси порошка с битумом, % от объема	не более 3,0	2,43	2,60	2,24	2,31
Водостойкость образцов из смеси порошка с битумом, % от объема	не более 0,7	0,58	0,75	0,50	0,69
Предел прочности при сжатии при 20°C, МПа	-	2,37	2,32	1,47	1,39
Предел прочности при сжатии в водонасыщенном состоянии, МПа	-	1,37	1,73	0,73	0,96

Научная новизна: установлена возможность применения природного цеолита и бурого угля, обладающих высокой структурирующей способностью по отношению к битуму в качестве минеральных порошков для производства асфальтобетонов

Практическая значимость: использование минеральных порошков из природных цеолитов и бурых углей позволит расширить сырьевую базу для производства асфальтобетонных материалов и снизить затраты на строительство и эксплуатацию автомобильных дорог в условиях Республики Саха (Якутия).

5. Исследование влияния совместной механоактивации минеральных добавок и части вяжущего на физико-механические свойства и структуру мелкозернистых бетонов

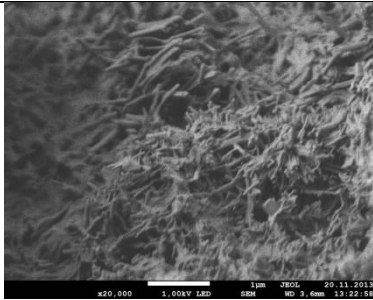
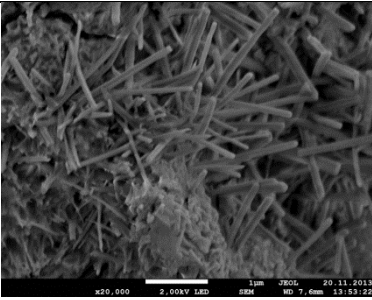
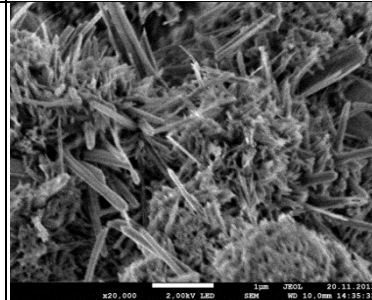
Одним из способов введения минеральных добавок в бетонные смеси является замена ими части цемента, при которой общее содержание дисперсных частиц в смеси не меняется, однако проявляется их высокая активность и достигается микронаполняющий эффект за счет оптимизации концентрации в объеме композиционного материала [1]. При этом достигается снижение содержания дорогостоящего клинкерного цемента в композите, повышается плотность и

прочность бетонных материалов за счет оптимальных изменений в соотношениях капиллярных и гелевых микропор и интенсификации ранней гидратации бетонов [2-4].

Для оценки возможности использования минерального сырья РС (Я) в качестве высокоэффективных добавок для бетонных смесей и подтверждения представленных выше заключений проведены структурные исследования бетонных композитов, содержащих совместно активированные минеральные добавки (цеолит, глина, песок) и часть вяжущего.

Результаты исследований методом сканирующей электронной микроскопии (JSM-6480LV», «JEOL», Япония) структуры образцов бетона, содержащего совместно механоактивированные ингредиенты, представленные на рисунке 8, показали, что в возрасте 7 дней образцы бетона, содержащие механоактивированные ингредиенты (г, ж, к), характеризуются наличием плотной дендри-топодобной структуры С-S-H геля, в то время как исходный бетон (а), в том же возрасте имеет более рыхлую, слабосформированную структуру с небольшим количеством волокнистых образований. В возрасте 14 дней структурообразование бетона с активированными добавками (д, з, л) практически завершается, наблюдается срастание кристаллов этtringита и заполнение ими межзернового пространства. Исходный бетон в возрасте 14 дней (в) имеет структуру, основным мотивом которой являются столбики гексагонально-призматической и игольчатой формы, что характерно для процессов формирования алюмоферритной фазы.

В проектном возрасте (28 дней) можно наблюдать, что цементный камень, содержащий активированные компоненты (е, и, м) полностью сформирован – межзерновое пространство заполнено плотной сеткой гидратированного вяжущего, в то время как структура исходного бетона (е) продолжает формироваться. Представленные данные подтверждаются результатами исследований методом дифференциально-сканирующей калориметрии (DSC 204 HP/1/G Phoenix фирмы NENZSCH, Германия) образцов бетонов, содержащих совместно механоактивированные компоненты.

	7 дней	14 дней	28 дней
А			
	а	б	в

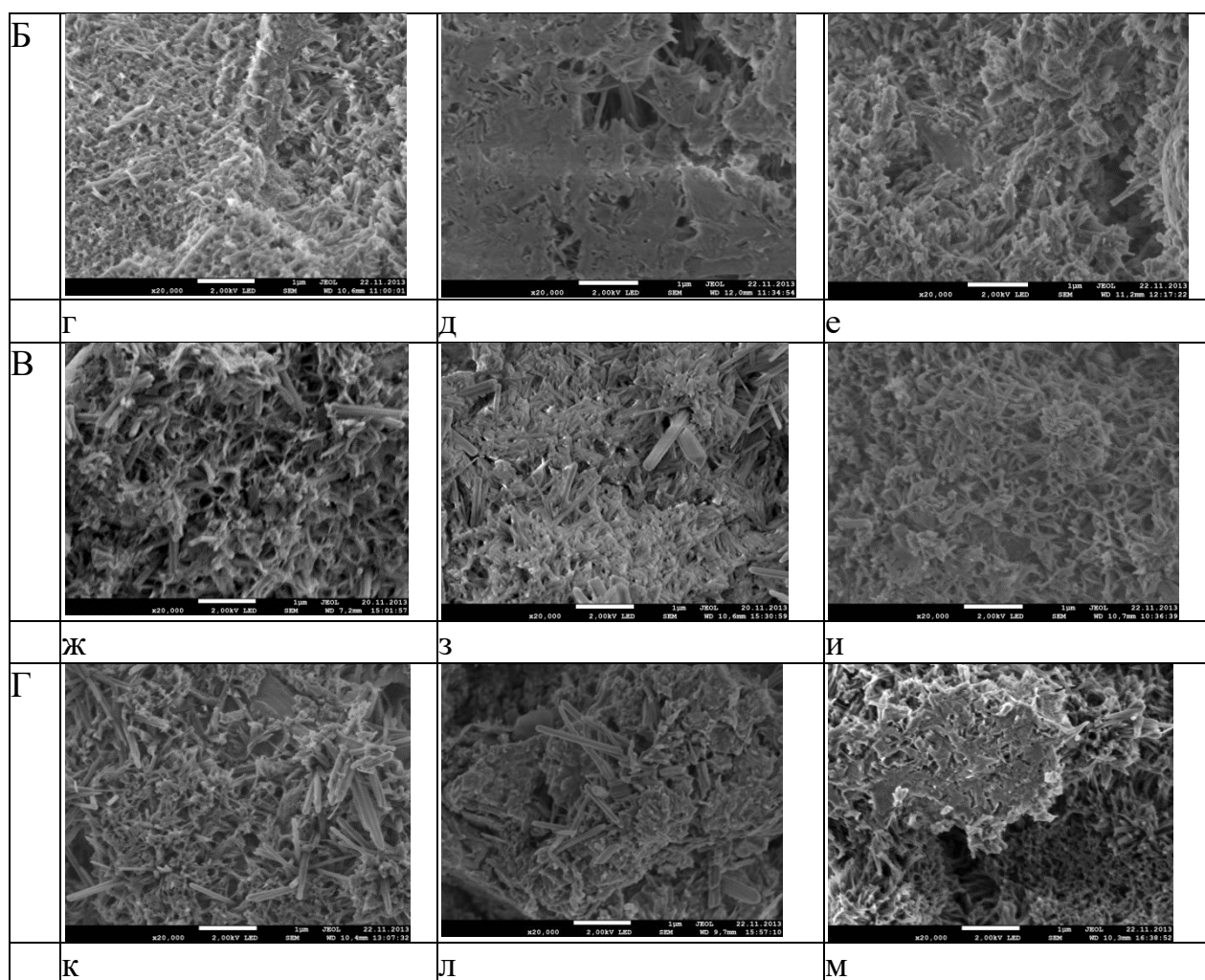


Рисунок 8 - Микроструктура исходного бетона и бетона, содержащего совместно механо-активированные компоненты, в возрасте 7, 14, 28 дней (x20000):

А – образец исходного бетона; Б – образец, модифицированный совместно активированным цементом и цеолитом; В – образец, модифицированный совместно активированным цементом и глиной; Г – образец, модифицированный совместно активированным цементом и песком.

Установлено, что на скорость протекания процессов особую роль оказывают наличие слабосвязанной влаги в образцах и механизмы рекристаллизационных процессов, которые, в свою очередь, зависят от состава и природы активированных модифицирующих добавок.

Результаты исследования физико-механических характеристик мелкозернистых бетонов, представленных в таблице 2, коррелируют с данными структурного анализа и подтверждают высокую эффективность использования местного сырья северных территорий РФ и механоактивационных технологий их обработки для изготовления мелкозернистых бетонов с высоким комплексом эксплуатационных свойств

Таблица 2 - Физико-механические свойства мелкозернистых бетонов

№	Состав	до- $\sigma_{сж}$, МПа	ρ , кг/м ³	P_L , %	W, %
1	Без добавки	23,0	1964	6,59	9,80

2		Цемент мас.% + Цеолит 15 мас.%	531,5	1921	5,71	8,80
3		Цемент мас.% + Глина 5 мас.%	529,7	1938	5,82	8,90
4		Цемент мас.% + Песок 15 мас.%	1533,5	1875	6,13	9,50

Примечание - $\sigma_{сж}$ - прочность при сжатии, МПа; ρ - плотность, кг/м³; P_p – полный объем пор, %; W – водопоглощение, %

Научная новизна: установлена возможность использования совместной активации части вяжущего и минеральных добавок из местного сырья месторождений Республики Саха (Якутия) для изготовления мелкозернистых бетонов. Разработаны оптимальные составы, обеспечивающие улучшение физико-механических и структурных свойств образцов.

Практическая значимость: разработка модифицированных бетонов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях Крайнего Севера, что даст возможность расширить диапазон применения бетонных конструкций и повысить ресурс и надежность их эксплуатации в подобных условиях.

6. Разработать математическую модель теплового процесса сварки в раструб полиэтиленовых труб.

Для определения технологических параметров сварки полиэтиленовых труб в раструб при низких температурах разработана математическая модель теплового процесса предварительного подогрева, нагрева и охлаждения свариваемых участков труб, учитывающая временные изменения степени кристалличности полиэтилена и количества выделенной (поглощенной) теплоты фазового превращения вещества. Используя разработанную модель расчетами теплового процесса, определены технологические приемы управления тепловым процессом сварки полиэтиленовых труб в раструб в условиях низких температур.

На рис. 9 приведена расчетная схема для расчета температурного поля для трех режимов сварки – нагрева (оплавления) трубы и муфты, технологической паузы и охлаждения. При оплавлении и технологической паузе расчет ведется для муфты и трубы в отдельности. При охлаждении считается, что труба и муфта контактируют по свариваемым поверхностям.

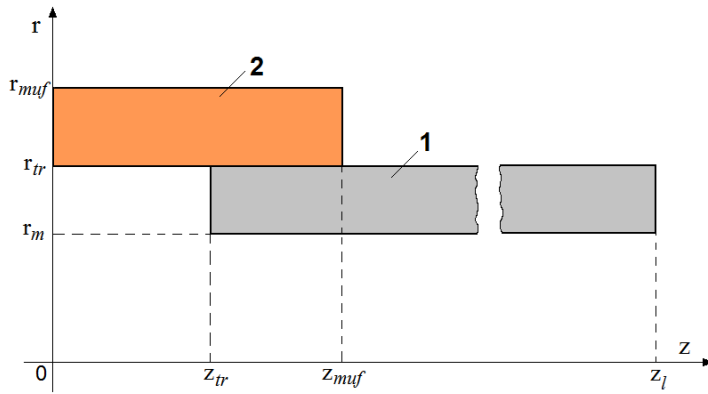


Рис.9. Расчетная схема раструбной сварки полиэтиленовых труб:
1 – стенка трубы, 2 – стенка муфты

Обозначим Ω область стенки муфты и трубы. Нестационарное температурное поле при сварке с учетом теплоты фазового превращения в интервале температур описывается уравнением:

$$\left(c(T) - \rho^- L^{100\%} \frac{dX_C}{dT} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \text{grad} T), \quad r, z \in \Omega, 0 < t \leq t_m, \quad (1)$$

с начальными и краевыми условиями. Коэффициенты уравнения выражаются следующими соотношениями:

$$c(T) = \rho^+ c^+ + X_C(T) \cdot (\rho^- c^- - \rho^+ c^+), \quad \lambda(T) = \lambda^+ + X_C(T) \cdot (\lambda^- - \lambda^+),$$

c^-, ρ^-, λ^- и c^+, ρ^+, λ^+ – удельная теплоемкость, плотность и теплопроводность для твердой и жидкой фазы материала трубы соответственно, T – температура; X_C – степень кристалличности; $L^{100\%}$ – удельная теплота фазового превращения полностью кристаллического полимера.

Степень кристалличности полиэтилена определяется по формуле:

$$X_C(T) = \begin{cases} X_C^\infty, & T \leq T_S, \\ X_C^\infty - \frac{\int_{T_S}^T q(u) du}{v_T}, & T_S < T < T_L, \\ 0, & T \geq T_L, \end{cases}$$

где $q(T)$ – зависимость теплового потока от температуры, отнесенная к единице массы вещества, регистрируемая дифференциальным сканирующим калориметром (ДСК); T_S, T_L – температуры солидуса и ликвидуса; X_C^∞ – максимальная степень кристалличности исследуемого полимерного материала; v_T – скорость изменения температуры.

Следовательно,

$$L^{100\%} \frac{dX_c}{dT} = \begin{cases} 0, & T \leq T_s, \\ -\frac{q(T)}{v_T}, & T_s < T < T_L, \\ 0, & T \geq T_L, \end{cases}$$

На рис.10 представлено распределения температур, полученные расчетом при различных температурах окружающего воздуха (ОВ) путем увеличения продолжительности оплавления t_h или температуры нагревательной пластины T_H от рекомендованных значений в условиях допустимых температур.

Расчеты показывают, что при изменении параметров сварки (продолжительности оплавления и температуры нагрева), несмотря на одинаковые размеры зон оплавления, распределение температур существенно отличаются.

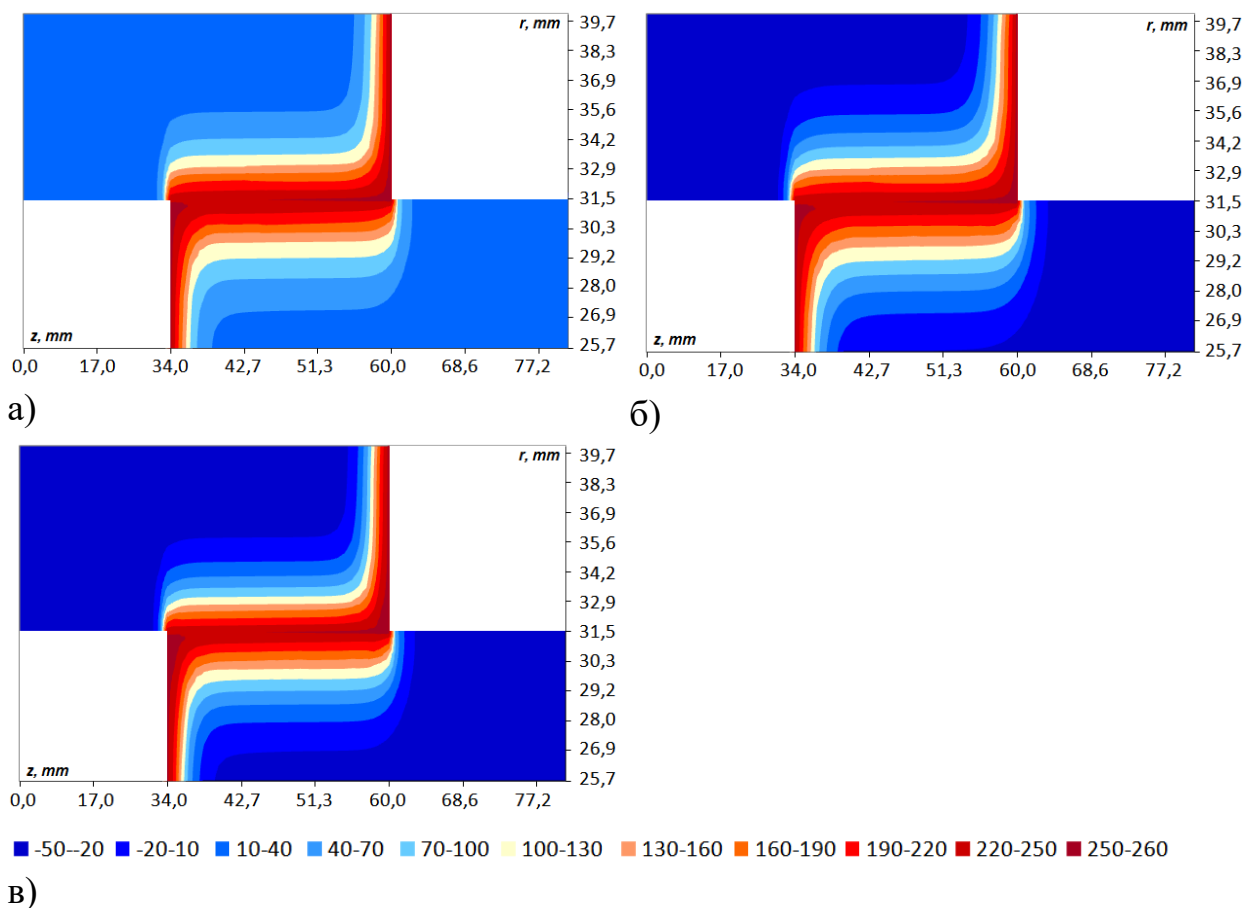


Рис.10. Распределение температур в сечении вертикальной плоскостью сварного раструбного соединения трубы и муфты при различных температурах ОВ и параметрах сварки: а – 20 °С, $t_h=24$ с, $T_H=260$ °С; б – -40 °С, $t_h=36$ с, $T_H=260$ °С; в – -40 °С, $t_h=24$ с, $T_H=290$ °С

Предположим, что при охлаждении для полученных сварных соединений, с одинаковыми размерами зон оплавления, каким-либо способом обеспечивались одинаковые условия охлаждения, как при температуре окружающей среды 20 °С. На рис.3 представлены распределение температур в соединениях,

в которых обеспечивались одинаковые размеры зон оплавления, после 2 минут свободного охлаждения при температуре 20°C.

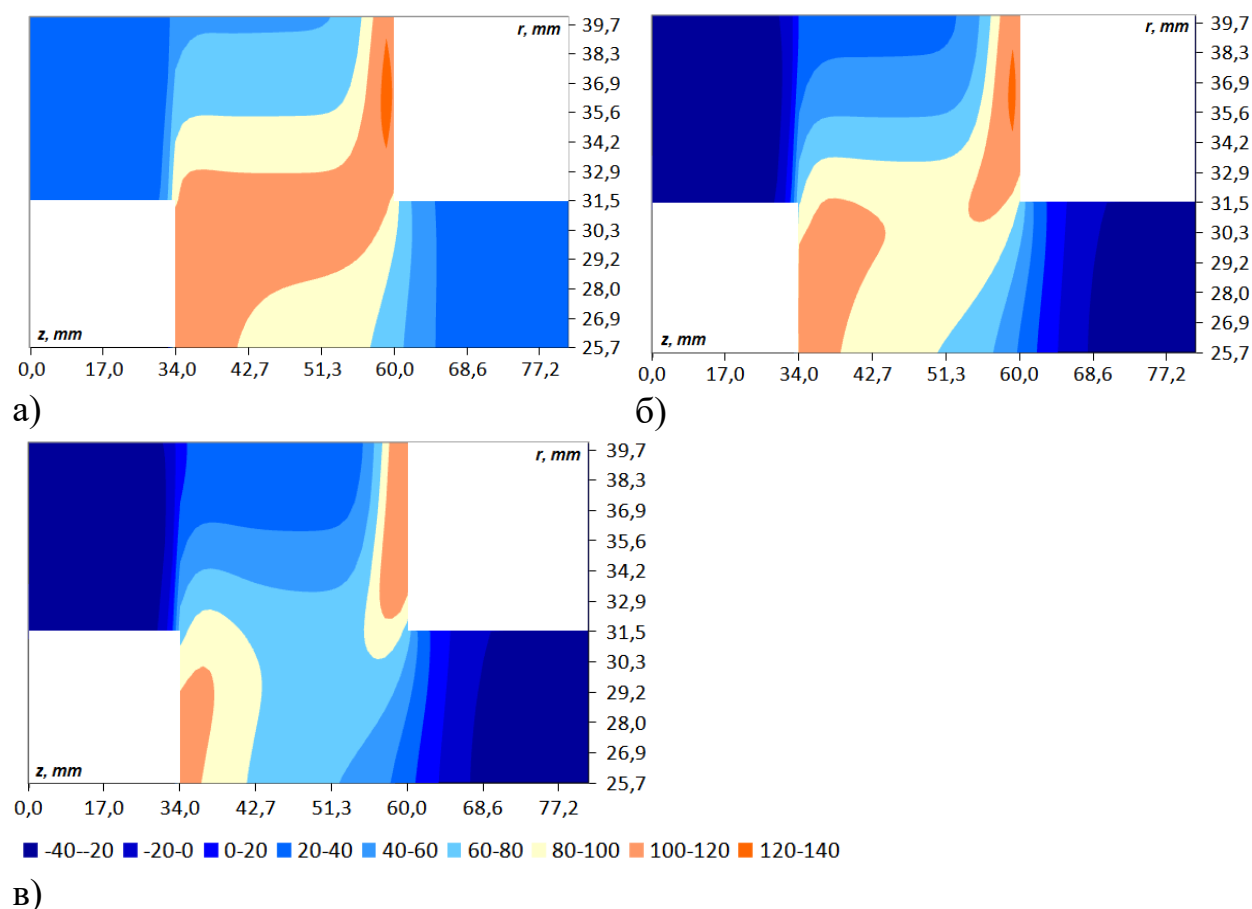


Рис.11. Распределение температур после 2 мин свободного охлаждения в сечении вертикальной плоскостью сварного раструбного соединения трубы и муфты, полученных при различных температурах ОВ и параметрах сварки: а – 20°C, $t_h=24$ с, $T_H = 260$ °C; б – -40 °C, $t_h=36$ с, $T_H = 260$ °C; в – -40 °C, $t_h=24$ с, $T_H = 290$ °C

По результатам расчетов видно, что при сварке при низких температурах обеспечение одинаковых объемов расплава и одинаковых условий охлаждения не позволяет получить динамику температурного поля, свойственную при сварке в раструб полиэтиленовых труб в условиях допустимых для сварки температур ОВ.

Допустим, что при сварке в раструб полиэтиленовых труб при температурах ОВ ниже нормативных в сварном соединении обеспечиваются условия охлаждения, идентичные охлаждению при допустимых температурах. Расчетами установлено, что простым и практически реализуемым способом достижения динамики температурного поля, характерной при формировании сварного соединения в условиях допустимой температуры ОВ, является предварительный подогрев зоны термического влияния до допустимой для сварки температуры с последующим оплавлением по регламентированному режиму.

Вычислительными экспериментами показано, что предварительный подогрев без обеспечения необходимых условий охлаждения, также не приводит к формированию качественного сварного шва. Рассматривается тепловой процесс сварки в раструб полиэтиленовых труб, выполняемый при температуре ОВ ниже нормативной. Пусть, используя предварительный подогрев, в зоне термического влияния в конце оплавления получено распределение температуры, характерное при сварке при температуре ОВ 20 °С. Предположим, что далее охлаждение сварного раструбного соединения проводилось на открытом воздухе при температуре ниже нормативной. На рис.4 представлено сравнение временных зависимостей максимальных температур при сварке в раструб полиэтиленовых труб при температуре -40°С по описанному режиму и при допустимых для сварки температурах 20 и -15 °С по регламентированному режиму. Аналогичные зависимости получаются и для других точек соединения.

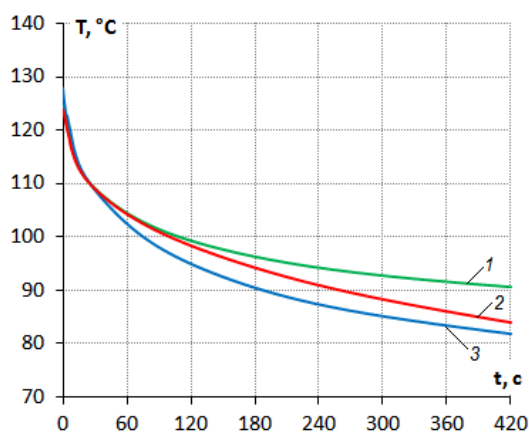


Рис.12 – Временные зависимости максимальных температур при различных режимах сварки: 1 – нагрев и охлаждение при температуре ОВ 20°С; 2 – нагрев и охлаждение при температуре ОВ -15°С; 3 – нагрев при температуре ОВ 20°С и охлаждение при -40°С

Результаты расчетов показывают, что при сварке в условиях низких температур обеспечение такого же распределения температуры в сварном раструбном соединении, как и при допустимой для сварки температуре, и охлаждение соединения на открытом воздухе при низкой температуре приводит к заметному увеличению скорости охлаждения. Для снижения темпа охлаждения необходимо использование теплоизоляции.

Научная новизна. Впервые проведено математическое моделирование теплового процесса сварки полиэтиленовых труб в раструб с учетом изменения теплоты фазового превращения полимера в интервале температур, используя данные дифференциального сканирующего калориметра и функцию изменения степени кристалличности.

Практическая значимость. Установлена стабильность температуры поверхности насадок в широком интервале отрицательных температур, что поз-

воляет существенно упростить математическое моделирование теплового процесса раструбной сварки путем исключения моделирования температурного поля сменных насадок.

Этап 7. Исследовать тепловой процесс в системе уплотнений вращающегося вала.

Вычислительными экспериментами показано, что для моделирования нестационарных температурных полей в полимерных манжетных уплотнениях применимо допущение об отводе всей теплоты от трения в вал. Разработана методика определения предельных нагрузочно-скоростных режимов в уплотнительной системе по температурному лимитирующему условию, учитывающая зависимость теплофизических характеристик полимерного материала от температуры.

При работе уплотнений из полимерных композиционных материалов одним из основных параметров, определяющих работоспособность, является температура. Расчеты теплового режима позволяют выбирать скорости скольжения и давления в уплотнениях по температурному лимитирующему условию. 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. При учете теплоотвода в манжету уплотнения вводят коэффициенты распределения тепловых потоков, пропорциональные теплопроводностям материалов вала и манжеты. При этом зависимость теплофизических характеристик полимерного материала уплотнения от температуры не учитывается.

На рис.13 представлены расчетные схемы теплового режима уплотнений без учета (модель 1) и с учетом теплоотвода в манжету (модель 2). Модели могут быть обобщены для системы уплотнений на общем валу (сдвоенных).

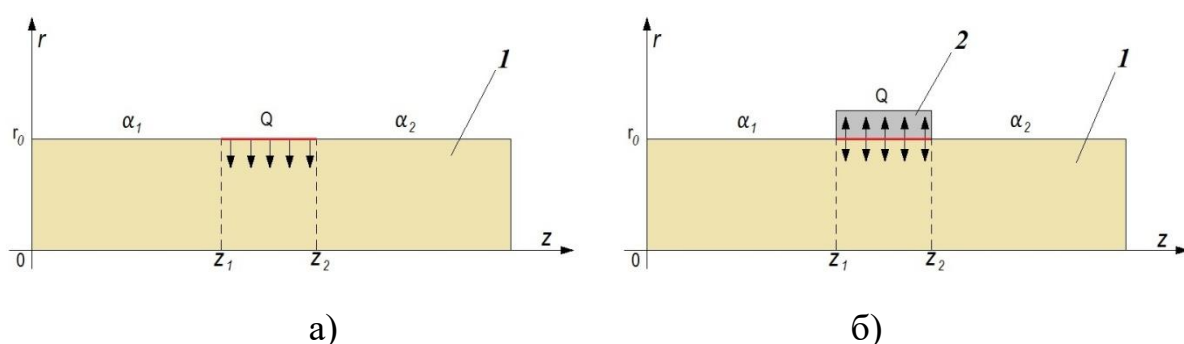


Рис.13. Расчетная схема теплового режима без учета (а) и с учетом (б) теплоотвода в манжету: 1 – вал; 2- манжета

Используя вариационную постановку осесимметричной квазилинейной задачи теплопроводности для уплотнительной системы и аппроксимацию производной функции температуры по времени определение температурного поля сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений, используя библиотеку вычислительного пакета FEniCS.

Анализ температурного поля в зависимости от местоположения манжеты по длине вала показывает, что разница температур на поверхности вала, рассчитанные по моделям 1 и 2, уменьшается по мере увеличения длины вала, контактирующей с рабочей жидкостью (рисунок 6, а). В случае минимального соприкосновения вала с рабочей жидкостью, при которой разница в температурах поверхности вала по рассматриваемым моделям должна быть максимальной, составляет 2,6 % от температуры в зоне трения (рисунок 6, б). Таким образом, для расчета температурных полей в манжетном полимерном уплотнении модели 1 и 2 практически равнозначны.

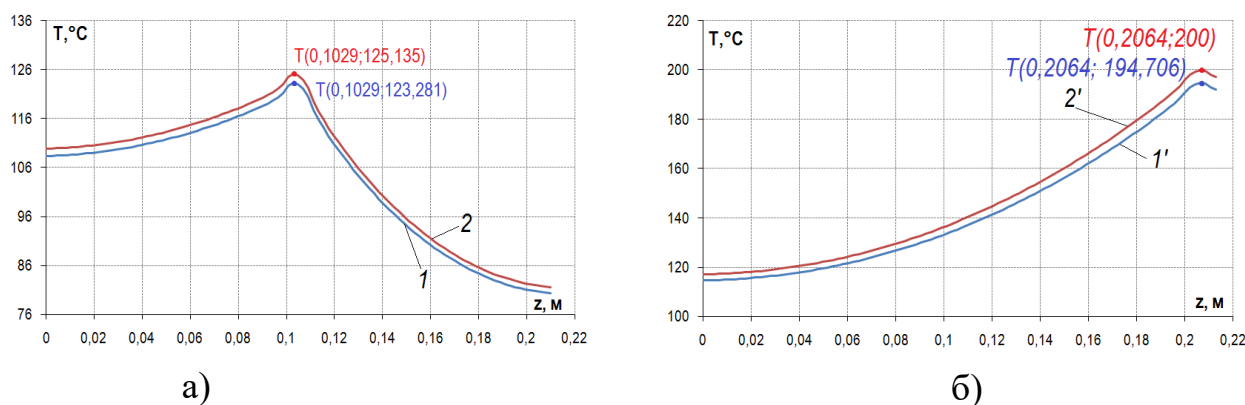


Рисунок 14. Зависимости температур на поверхности вала при $Q=22,608$ Вт, $v=0,5$ м/с, $t=7200$ с: 1, 1' – с учетом теплоотвода в манжету; 2, 2' – без учета теплоотвода в манжету

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: $T < T_{\text{пред}}$ ($T_{\text{пред}}=220$ $^{\circ}\text{C}$) и позволяющие определять при известном коэффициенте трения допустимые значения давлений в зоне контакта уплотнения и скоростей скольжения. На рис.7 допустимые сочетания значений давлений и скоростей скольжения для рассматриваемого уплотнения представляют координаты точек, ниже предельных кривых. 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.

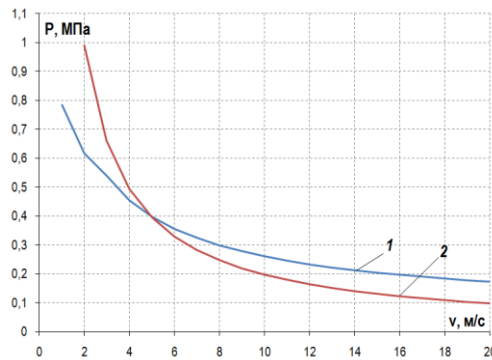


Рис.15. Предельные кривые «контактное давление – скорость скольжения» с учетом зависимости коэффициента теплоотдачи α от скорости скольжения (1) и постоянном значении α (2), рассчитанном при скорости скольжения 5 м/с

Предлагаемая модель теплового процесса обобщается для систем уплотнений (сдвоенных, строенных).

Научная новизна. Разработана методика определения допустимых нагрузочно-скоростных параметров полимерных уплотнений вращающегося вала по температурному лимитирующему условию, учитывающая зависимость теплофизических свойств материалов от температуры.

Практическая значимость. Использование разработанных методов расчета температурного режима полимерных уплотнений вращающегося вала в комплексе с известными методами расчета контактных давлений позволяет прогнозировать ресурс и допустимые условия работы, а также определять оптимальные технические параметры при проектировании.

Этап 8. Разработать уточненные многопараметрические модели прогнозирования для разработки методики определения остаточного ресурса и долговечности полимерных композитов при воздействии экстремальных климатических факторов и эксплуатационных нагрузок

В рамках уточненных вариационных постановках обратных задач прогнозирования остаточного ресурса композитов разработана методологии направленного сужения многомерных перспективных областей поиска, содержащих параметры оптимальных моделей прогнозирования оптимальной сложности. Проведено исследование влияния уровня погрешностей в измерении остаточного ресурса композитов на временном интервале ретроспекции на точность прогноза и размеры прогнозного горизонта. Разработаны функциональные аналитические соотношения, связывающие точность прогноза с уровнем погрешностей измерений и параметрами моделей прогнозирования, позволяющие исследовать влияние малых погрешностей в измерении остаточного ресурса на характер отклонения прогнозируемой зависимости от реальной временной зависимости остаточного ресурса.

В настоящее время важное как практическое, так и фундаментальное значение приобретают экспериментальные методы исследования, разработка и

применение современного математического аппарата для выявления качественных закономерностей физико-химических процессов, происходящих в композите, и построения на этой основе, а также на основе конструктивного анализа полученных экспериментальных данных о физико-химической структуре композита, адекватных математических моделей.

В рамках уточненных вариационных постановок обратных задач прогнозирования проведены сравнительные вычислительные эксперименты по оценке эффективности разработанных многопараметрических моделей прогнозирования оптимальной сложности и структуры, являющиеся обобщением уравнений Аррениуса. Обозначим определяющее свойство материала через R (остаточный ресурс, долговечность, надежность и т.п.), а его первоначальное значение через R_0 . Обозначим общее число факторов, воздействующих на материал, и приводящих к его повреждению и преждевременному старению через p . Обозначим через $F_j(u_{j,1}, u_{j,2}, \dots, u_{j,l_j}; t)$, ($j = 1, 2, \dots, p$) модель, описывающую воздействие j -го фактора на определяющее свойство материала, $u_{j,1}, u_{j,2}, \dots, u_{j,l_j}$ – система неопределенных параметров модели, l_j – число неопределенных параметров модели. Каждая из функций F_j , описывающая воздействие j -го фактора на сложнопостроенный композит, может быть представлена в виде разложения в ряд по некоторой системе базисных функций $\psi_{kj}(\beta_{kj}; t)$, ($k = 1, 2, 3, \dots$), которые в наиболее полной мере характеризуют особенности процесса увеличения поврежденности материала при воздействии экстремальных факторов внешней среды. Выбирая в качестве системы опорных функций при представлении описаний, воздействующих на композиционные материалы факторов F_j , в виде рядов, системы экспоненциальных функций, описывающих характер процессов, происходящих на молекулярном уровне, в соответствии с уравнением Аррениуса, построена универсальная модель прогнозирования, описывающую на физическом уровне процессы, происходящие в композиционных материалах, конструкциях при одновременном воздействии нескольких дестабилизирующих физических факторов.

Рассмотрен случай двух факторов ($p=2$), описывающих процессы старения и упрочнения. Исследовалось совместное одновременное воздействие двух факторов, характеризующих процессы старения и упрочнения на полимерный волокнистый композит (ПВК). Для построения оптимальной модели прогнозирования оптимальной сложности и структуры были использовано 6 экспериментальных измерений остаточного ресурса ПВК на интервале ретроспекции, составляющего 6 лет ($m=6$). Измерения были проведены по годам: $t=1, 2, \dots, 6$ лет. Экспериментальные данные для построения оптимальной модели прогнозирования оптимальной сложности и структуры были взяты из литературы. Результаты высокоточного прогноза на основе построенной по разработанной методологии оптимальной модели прогнозирования оптимальной сложности и структуры приведены на рис.16.

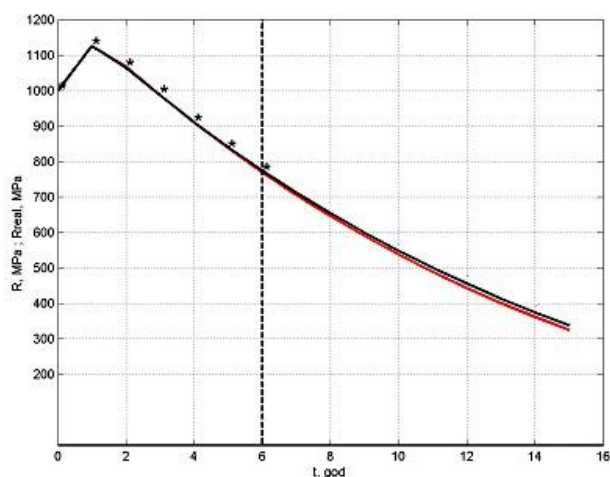


Рис.16. Применение оптимальных моделей прогнозирования оптимальной сложности и структуры для решения задач высокоточного прогноза остаточного ресурса ПВК. Число экспериментальных данных $m=6$. Черным цветом обозначена реальная зависимость остаточного ресурса; красным цветом обозначена прогнозируемая зависимость остаточного ресурса на основе оптимальной модели прогнозирования оптимальной сложности и структуры. Звездочками отмечены экспериментальные значения остаточного ресурса, взятые за основу при построении оптимальной модели прогнозирования оптимальной структуры и сложности. Оптимальное число параметров модели $n^*=8$.

Таким образом, при числе экспериментальных данных $m=6$, достоверные результаты прогнозирования могут быть получены для временного интервала порядка десяти лет (ошибка прогноза составляет до 4% при прогнозе до 9 лет). В частности, на последующие 5 лет ошибка прогноза не превосходит 2,5 %, ; на последующие 7 лет ошибка прогноза не превосходит 3,1% ; , на последующие 9 лет ошибка прогноза не превосходит 4 %,

Научная новизна. В рамках вариационных постановок обратных задач прогнозирования определяющих характеристик композитов при воздействии экстремальных факторов внешней среды разработаны эффективные методы построения оптимальных моделей прогнозирования оптимальной структуры и сложности, основанные на комбинированном применении необходимых и достаточных условий оптимальности и методов полного перебора. Разработаны аналитические функциональные соотношения, связывающие точность прогноза с уровнем погрешностей измерений и параметрами многопараметрических моделей прогнозирования, позволяющие исследовать влияние малых погрешностей в измерении остаточного ресурса на характер отклонения прогнозируемой зависимости от реальной временной зависимости остаточного ресурса.

Практическая значимость. Разработанные математические модели, построенные на основе анализа и выявления скрытых закономерностей в экспериментальных данных, характеризующих особенности физико-химических процессов, происходящих на различных уровнях композита, инициированных

воздействием экстремальных факторов внешней среды, и приводящих к деструктивному изменению его свойств, разработанные эффективные методы в рамках вариационных постановок обратных задач прогнозирования, могут быть применены для решения задач высокоточного прогноза определяющих характеристик композитов (остаточного ресурса, прочности, надежности, долговечности), в которых процессы деструкции связаны с протеканием сложно-взаимосвязанных физико-химических процессов, как на макро-, так и на микроуровне, для которых не удастся получить аналитическое описание в виде систем алгебраических, дифференциальных, интегро-дифференциальных уравнений и т.п. К таким областям относятся современные области применения композиционных материалов, такие, как технические устройства, функционирующие в условиях Крайнего Севера, Арктической, субарктической зоны, авиа- и космическая техника, нефтяная и газовая промышленность, судостроение и т.п.