

ПО ПРОЕКТУ IX.131.1.6: ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, ГЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ ТЕРРИТОРИЙ ВОСТОЧНОЙ ЯКУТИИ И ШЕЛЬФА ВОСТОЧНО-СИБИРСКОГО МОРЯ.

Геологическая часть

На основе теоретических исследований по комплексному анализу имеющихся геолого-геофизических данных актуализированы и уточнены научные представления о строении, истории геологического развития и потенциальной нефтегазоносности арктических территорий Якутии и шельфов прилегающих морей. С учетом выполненных исследований по сравнительной характеристике строения и истории развития осадочно-породных бассейнов на территории Восточной Якутии, шельфа Восточно-Сибирского моря, востока Сибирской платформы и Северной Аляски, установлено значительное сходство геологических условий рассматриваемых территорий. В частности, для них характерна приуроченность к юго-восточному сектору единого Арктического циркумполярного супербассейна, присутствие в разрезе древних платформ отложений в диапазоне от рифея до неогена включительно, одинаковая тектоническая позиция территорий в региональном плане супербассейна, наличие разновозрастных рифтов и полигенетических разломов, нефтегазопроявлений, диапировых соляных куполов, фактов о сходной истории развития установленных и прогнозируемых месторождений нефти и газа. В итоге оценка нефтегазовых ресурсов существенно оптимизирована, углеводородный потенциал рассматриваемых территорий значительно увеличился, что подтверждается многочисленными нефте- и битумопроявлениями в Российском секторе Восточной Арктики и крупными запасами нефти и газа на месторождениях Аляски.

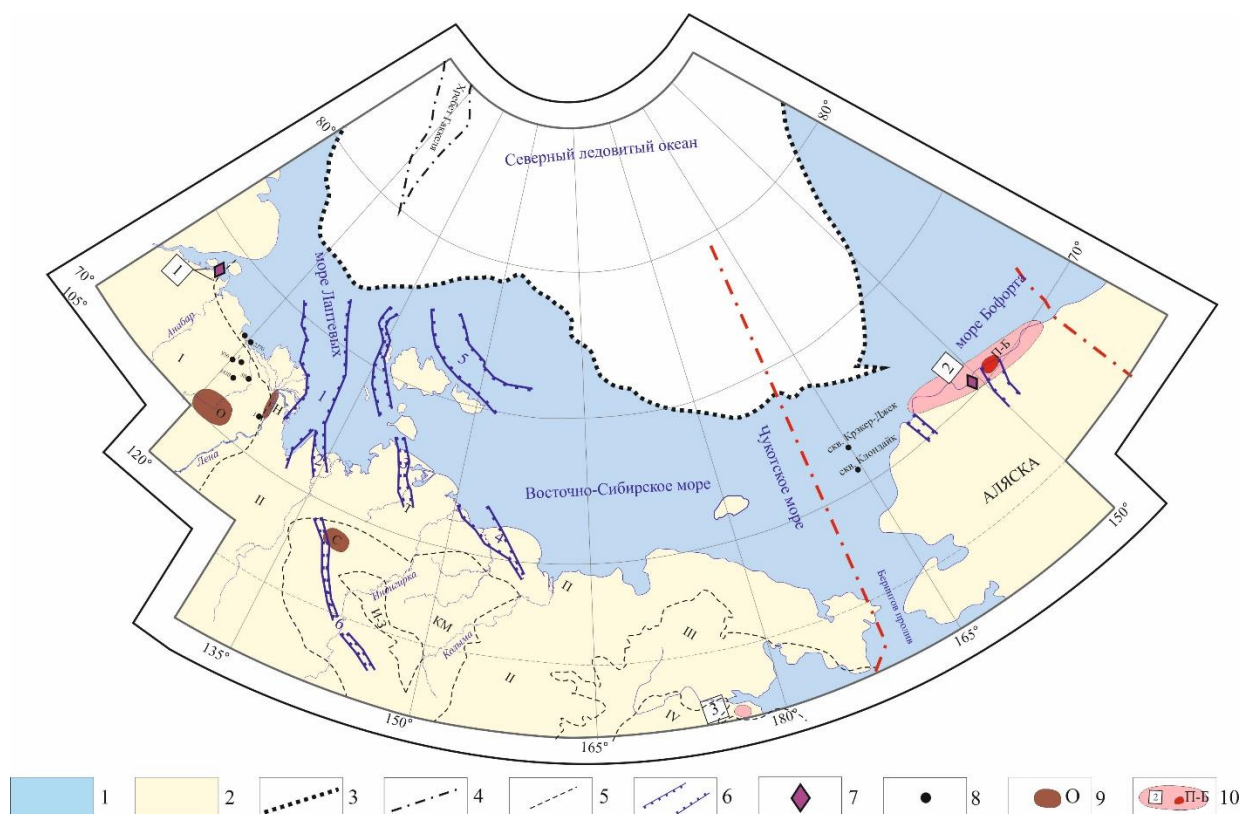


Рис. 1. Обзорная схема юго-восточного сектора Арктического супербассейна
 Условные обозначения:

1 – морские территории; 2 – континентальная суша и острова; 3 – бровка шельфа; 4 – граница хребта Гаккеля; 5 – граница тектонических элементов: I – Сибирской платформы, II – Верхояно-Чукотской складчатой области (КМ – Колымский срединный массив, И-З – Индигиро-Зырянская впадина, Т – Тастахский прогиб, П – Приморская впадина, III – Охотско-Чукотский вулканогенный пояс, IV – Охотская складчатая область; 6 – рифты: 1 – Усть-Ленский, 2 – Усть-Янский, 3 – Тастахский, 4 – Усть-Индигирский, 6 – Фаддеевский, 6 – Момский; 7 – диапировые соляные купола; 8 – скважины; 9 – битумные поля: О – Оленекское, Н – Нижнеленское, С – Селенняхское; 10 – нефтегазоносные районы и месторождения: 1 – Нордвикский район, 2 – нефтеносный район северной Аляски, П-Б – месторождение Прадхо-Бей, 3 – Анадырский район.

Геохимическая часть проекта IX.131.1.6 «Геологическое строение, геохимия органического вещества и перспективы нефтегазоносности потенциально нефтегазоносных территорий Восточной Якутии и шельфа Восточно-Сибирского моря»:

Сравнительная геохимическая характеристика органического вещества пород ниже-среднедевонских отложений о-ва Котельный (Новосибирские о-ва шельфа Восточно-Сибирского моря) и Индигиро-Зырянского прогиба

Проведено сравнительное изучение нефтематеринских свойств пород и химической структуры хлороформенных битумоидов (ХБ) органического вещества (ОВ) пород из отложений нижнего и среднего девона о. Котельный (архипелаг Новосибирские острова) и одноимённых отложений на Селенняхском поднятии Индигиро-Зырянского прогиба (ИЗП). Выполнены детальные исследования битуминозной части РОВ пород на молекулярном уровне, включая методы спектроскопии в УФ и видимой области, ИК-Фурье спектроскопию, хромато-масс-спектрометрию.

Получены новые данные по геохимии органического вещества, подтверждающие точку зрения на общую историю геологического развития и сходство условий формирования нефтегазоносности территорий шельфа морей Лаптевых и Восточно-Сибирского и континентальной части востока Сибирской платформы.

Результаты сравнительного изучения органического вещества пород ниже-среднедевонских отложений и битумопроявлений по составу и распределению реликтовых углеводородов на о. Котельный (Новосибирский архипелаг) и Селенняхском поднятии (Индигиро-Зырянский прогиб) указывают на единый тип исходного аквагенного органического вещества и его высокую степень зрелости. Повышенное и высокое содержание битумоидов в шлюпочной свите о-ва Котельный, сравнимое с неличенской свитой Селенняхского поднятия, которая рассматривается как доманикоидная, может свидетельствовать о достаточно высоком генерационном потенциале девонских отложений на шельфе.

Таким образом, при прогнозной оценке нефтегенерационного потенциала органического вещества пород и нефтегазоносности на шельфе прилегающих арктических морей могут быть использованы результаты геохимических исследований одноимённых отложений по более изученной континентальной части востока Сибирской платформы.

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

Для разработки научных основ реабилитации нефтезагрязнённых почв криолитозоны были изучены процессы трансформации загрязнения в естественных условиях (мониторинг), а также в камеральных и натурных экспериментах с применением биологических способов очистки.

Впервые в процессе многолетнего мониторинга (13 лет) изучены процессы деградации нефтезагрязнения, избирательность и этапность их протекания и выяснена способность нефтезагрязненных почв криолитозоны (Западная Якутия) к самовосстановлению.

Показано, что процессы биodeградации под влиянием собственной углеводородоокисляющей микрофлоры (УОМ) активизируются только на 2-3 год после аварийного разлива в то время, как для почв средней полосы активизация УОМ наблюдается уже через 2-3 месяца после аварии. Процессы биodeградации в мерзлотной почве затухают приблизительно через 10 лет. К этому времени в почвах практически не остается доступных для жизнедеятельности УОМ углеводородов, однако уровень загрязнения все еще остается высоким. Установлена динамика изменения коэффициента, равного отношению суммы изопреноидов пристана и фитана к сумме рядом эллиминирующихся н-алканов – $\sum iC_{19}+iC_{20}/\sum nC_{17}+nC_{18}$, которая носит параболический характер (рис. 2).

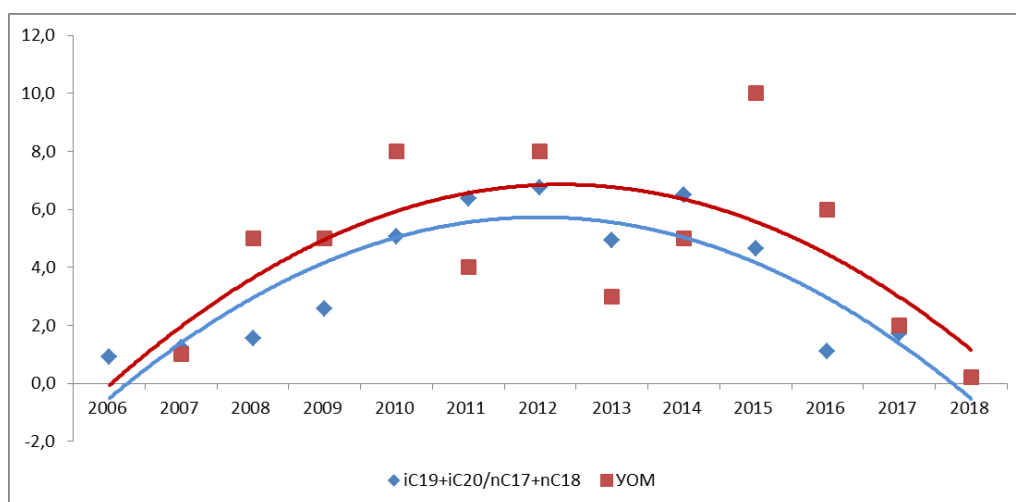


Рис. 2. Динамика изменения $\sum iC_{19}+iC_{20}/\sum nC_{17}+nC_{18}$ и численности УОМ, 10^7 КОЭ/г АСВ почвы.

Многие исследователи называют это соотношение коэффициентом биodeградации. Как показали наши исследования, это соотношение правильнее называть коэффициентом, отражающим интенсивность протекающих в данный момент процессов биodeградации. Когда в процессе биodeградации практически все алканы (нормальные, изоалканы и изопреноиды) окажутся исчерпанными, т.е. биodeградация нефтезагрязнения будет максимальной, данный коэффициент становится близким к 1. Установлена корреляция между численностью УОМ, участвующих в процессах биodeградации, и значениями рассматриваемого коэффициента. Динамика изменения численности УОМ (рис. 2), также как и динамика изменения коэффициента носит параболический характер.

При однократном разливе нефти основная ее часть сорбируется верхним гумусовым слоем (0-10см). На глубине (10-20 см) концентрация нефтезагрязнения ниже (рис. 3). Однако, как и в верхнем слое нефтезагрязнение сохраняет способность к миграции (изменение остаточного содержания нефти то в меньшую, то в большую стороны по годам наблюдений).

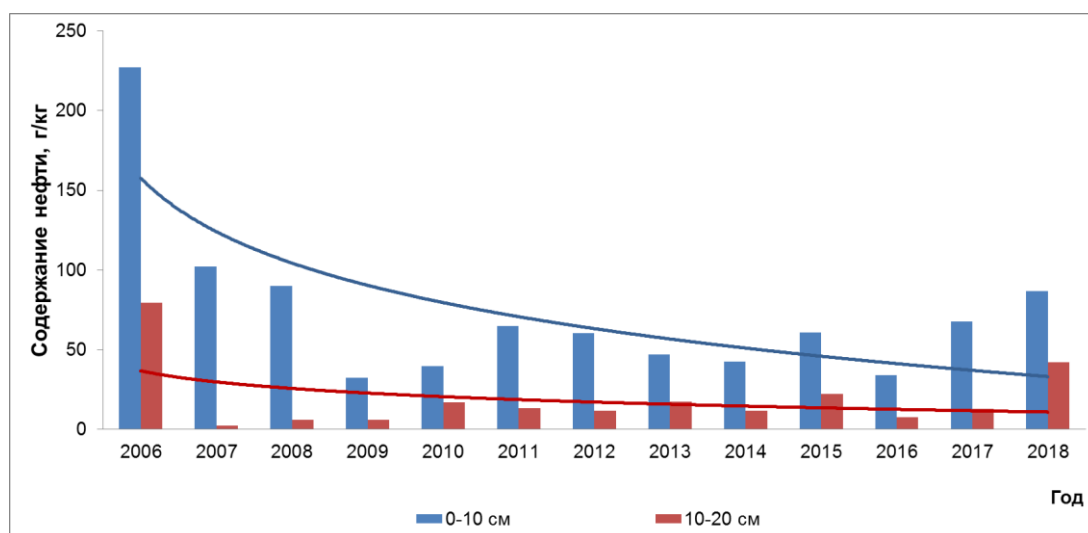


Рис. 3. Динамика изменения остаточного содержания нефти в почвах исследуемой территории на глубине 0-10 см и 10-20 см.

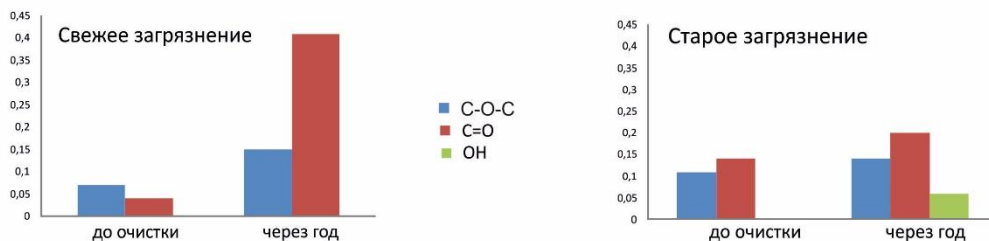
Причинами миграции нефтезагрязнения в почвенном профиле являются: высокая водонасыщенность почв во время весеннего оттаивания (май), а также при протайке сезонно-талого мерзлотного слоя почв (август-сентябрь). Это приводит к вторичному перераспределению нефти за счет ее десорбции с талыми водами, т.е. вертикальной и латеральной внутрипочвенной миграции. Как видно (рис. 3), при общей тенденции к снижению уровень загрязнения через 13 лет после аварии все еще остается очень высоким как в поверхностном слое почв (0-10 см) 86,7 г/кг, так и на глубине (10-20 см) 42,2 г/кг.

На этой же территории на отдельных участках были проведены натурные эксперименты со свежим (сразу после аварии) и старым (7 лет) загрязнением с применением биологического способа очистки. В качестве биопрепарата в обоих случаях применялись накопительные культуры аборигенных УОМ. Максимальная степень деструкции 77,4% была достигнута при очистке свежего загрязнения по сравнению с давним - 34,2%. Установлено, что за 1 год инкубации биопрепарата происходит значительное изменение химической структуры свежего загрязнения, что обусловлено окислительной деструкцией нефтяных УВ. В случае старого загрязнения эффект очистки менее выражен, т.к. углеводородные компоненты загрязнения находятся в плохо усваиваемой микроорганизмами форме (высокомолекулярные метаново-нафтенновые и нафтенново-ароматические структуры). То же касается и асфальтово-смолистых компонентов. Т.е. длительность загрязнения является важным фактором, влияющим на эффективность процессов очистки почв. Вследствие этого необходимо как можно раньше выявлять нефтезагрязнения и немедленно проводить восстановительные мероприятия.

Для пролонгации процессов биодegradации нефтезагрязнения с давними сроками необходима разработка новых способов биологической очистки. Вероятно, это будет связано с применением не накопительных культур УОМ, а комплекса чистых штаммов аэробных и анаэробных УОМ в составе с целлюлозолитической, фосфат- и азотфиксирующей микрофлорой, участвующей в самоочищении и повышении почвенного плодородия.



Окислительная биodeградация нефтезагрязнения по спектральным характеристикам поглощения кислородсодержащих соединений



Микробиологическая активность почв



Результаты камерального эксперимента по биологической очистке почвы от нефтезагрязнения показали, что эффективность очистки в зависимости от применяемых способов возрастает в ряду опытов: фиторемедиация (высевание травосмеси) (Кдестр. 12,4%) → интродукция УОМ (Кдестр. 19,6%) → одновременно интродукция УОМ с фиторемедиацией (Кдестр. 21,8%).

Таким образом, наиболее эффективным способом реабилитации нефтезагрязненных почв криолитозоны является своевременное проведение очистных мероприятий с использованием биологического способа очистки, заключающегося в одновременной интродукции аборигенных УОМ с высеванием нефтотолерантных травосмесей.

По проекту IX.131.4.5. Термодинамические условия формирования месторождений гидратов природных газов и особенности их разработки в северных регионах (руководитель – д.т.н., доцент И.И. Рожин) получено:

Этап 2019 г. Определить основные физико-химические характеристики формирования и разложения гидратов природного газа в водонефтяных эмульсиях (отв. исполнитель – к.х.н. И.К. Иванова).

Изучение кинетических параметров процессов кристаллизации гидратосодержащей фазы и плавления гидратов природного газа в водонефтяных эмульсиях различной степени обводненности позволило предложить механизм образования гидратов и оценить их устойчивость к разложению (рис. 4). Установлено, что механизмы образования гидратов в обратных эмульсиях нефти определяются количеством воды в их составе: при содержании воды от 20-

40 мас.% гидратообразование протекает по микрореакторному пути с образованием неустойчивых тонкодисперсных гидратов, а при 40 мас. % и выше реализуется смешанный и эстафетный путь кристаллизации с коалесценцией капель воды и образованием устойчивых гидратосодержащих агломератов. Показано, что при гидратообразовании увеличивается среднечисленный диаметр диспергированных капель воды и уменьшается степень дисперсности эмульсий. Таким образом, процессы образования и разложения гидратов природного газа в водонефтяных эмульсиях приводят к расслоению эмульсий (до 98 % мас.) на нефть и воду. Полученный результат показывает возможность использования процесса гидратообразования для эффективного обезвоживания добываемого нефтяного сырья непосредственно на промыслах.

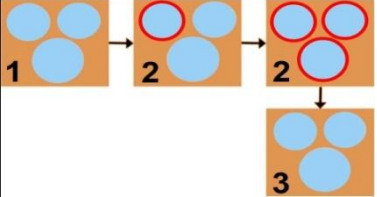
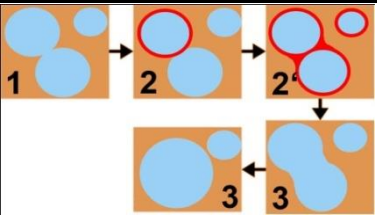
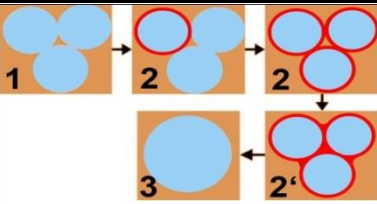
I. Количество воды в эмульсии нефти (менее 40 мас.%)	
	«Микрореакторный» механизм кристаллизации: - низкая степень свободы кристаллизации ($n_{кр}=2,5$); - образуются тонкодисперсные, неустойчивые газогидратные частицы ($K_{пл}=0,28 \text{ мин}^{-1}$). Без укрупнения капель после гидратообразования – сохранение стабильности эмульсии
II. Количество воды в эмульсии нефти (40-60 мас.%)	
	Смешанный механизм: - средняя степень свободы кристаллизации ($n_{кр}=2,7$); - образуются гидраты средней устойчивости ($K_{пл}=0,16 \text{ мин}^{-1}$). С укрупнением капель после гидратообразования на 0-2 мкм – дестабилизация эмульсии нефти
III. Количество воды в эмульсии нефти (более 60 мас.%)	
	«Эстафетный» механизм: - высокая степень свободы кристаллизации ($n_{кр}=3,9$); - образование устойчивых гидратосодержащих агломератов ($K_{пл}=0,12 \text{ мин}^{-1}$). С укрупнением капель воды до 6 мкм – потеря устойчивости эмульсии нефти

Рис. 4. Механизм образования гидратов природного газа в эмульсиях нефти с различным содержанием водной фазы. Стадии: 1 – до гидратообразования, 2 – гидратообразование, 2' – гидратообразование с агломерацией, 3 – разложение гидрата

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)

По этапу ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПТФЭ И СВМПЭ, В ТОМ ЧИСЛЕ ПРИ ТРЕНИИ В СРЕДЕ РАЗЛИЧНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ:

Проведены триботехнические исследования в режимах сухого и граничного трения в среде различных смазочных сред полимерных композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), наполненных разными марками дискретных углеродных волокон (УВ) на основе гидратцеллюзного сырья:

- УВИС-АК-П производства ООО «НПЦ» УВИКОМ» (Россия),
- «Белум» - волокна марки ЛО-1-12Н/40, на поверхность которых методом плазмохимической обработки нанесен слой фторорганических соединений (ОАО «Светлогорск-Химволоконо» (Беларусь)).

В качестве жидких смазочных сред при трении ПКМ использованы промышленное масло марки И-20А, трансмиссионное масло марки Siboil TAD-17u, также гидравлическое масло марки Роснефть Hidrotec HLP 46.

Установлено, что наибольший эффект повышения износостойкости, снижения температуры в зоне трения в процессе изнашивания ПТФЭ наблюдается в случае использования трансмиссионного масла марки Siboil TAD-17u (рис.5). Это, видимо, связано с наличием в этом масле целого ряда специальных антифрикционных присадок, определяющих большую прочность граничного слоя и температурную стойкость, снижающих износ по адгезионному типу, характерного при изнашивании ненаполненного ПТФЭ в режиме сухого трения.

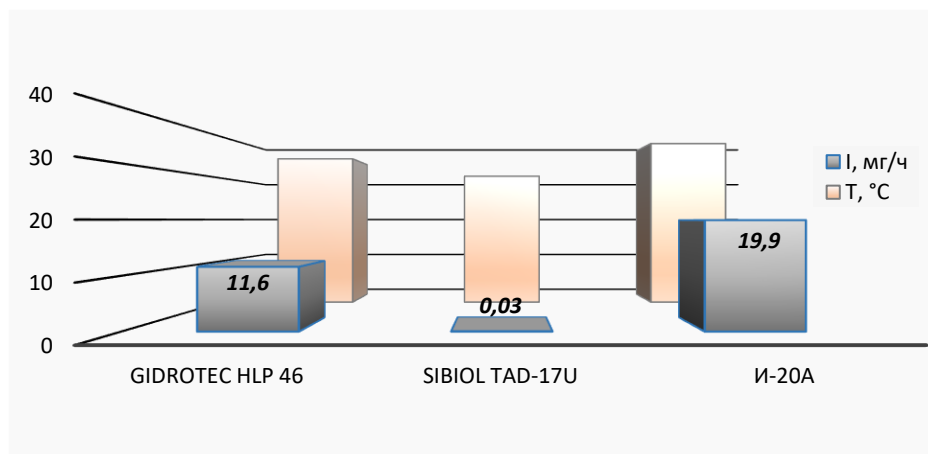


Рис. 5-Зависимость износостойкости ПТФЭ и температуры в зоне контакта от марки используемых смазочных сред.

При трении полимерных композитов ПТФЭ-5 мас.% УВИС-АК-П в среде смазочных масел зарегистрировано снижение коэффициента трения на порядок и площади дорожки трения в 1,7-2,7 раз по сравнению с трением композитов в режиме сухого трения, что связано с формированием прочного граничного слоя в результате взаимодействия активных компонентов смазочного материала с поверхностным слоем полимерного композита, о

чем свидетельствует повышение интенсивности пиков, относящихся к валентным и деформационным колебаниям метильной ($-\text{CH}_3$), и метиленовых ($-\text{CH}_2-$) групп на ИК-спектрах поверхностей ПКМ после трения в среде смазочного материала (рисунок 2).

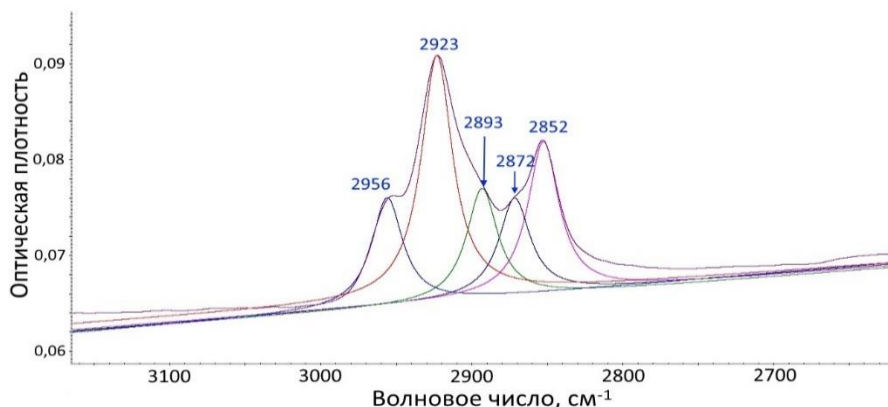


Рис. 6. ИК-спектр поверхности трения композита ПТФЭ+5%УВИС-АК-П в среде трансмиссионного масла в области $3200\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ и рассчитанные методом разделения пиков (функция Лоренца) компонентные пики.

Установлено, что ненаполненный СВМПЭ в режиме сухого трения выдерживает максимальную нагрузку 300 Н при скорости скольжения вала 0,5 м/с. При повышении нагрузки до 350 Н образец СВМПЭ по истечении первого часа испытаний начинает деформироваться и на поверхности наблюдается оплавление вследствие увеличения температуры в зоне контакта до 105°C , соответствующей размягчению полимера. Наполненный 5 мас.% УВ «Белум» СВМПЭ выдерживает нагрузку до 450 Н при скорости скольжения вала 0,5 м/с, что на 150 Н больше, чем выдерживает исходный СВМПЭ. Это объясняется тем, что ПКМ характеризуется повышенной прочностью при сжатии на 20% и сниженной ползучестью в 2 раза по сравнению с исходным СВМПЭ, что приводит к механическому торможению пластического деформирования полимерной матрицы в процессе трения. Зарегистрировано снижение температуры в зоне контакта при трении ПКМ по сравнению с исходным СВМПЭ, что связано с повышением теплопроводности за счет высокомолекулярного УВ.

При трении СВМПЭ и ПКМ в различных маслах наблюдается существенное снижение температуры в зоне контакта металлополимерной трибосистемы в 2,5–3,5 раза по сравнению с трением без смазки. Снижение температуры в зоне фрикционного контакта способствует повышению допустимой нагрузки, т.к. основным ограничивающим фактором использования СВМПЭ и композитов на его основе в узлах трения несмотря на их уникальную износостойкость и прочность является температура вследствие относительно низкой теплостойкости СВМПЭ. Наименьший износ у СВМПЭ и ПКМ на его основе наблюдается при трении в среде трансмиссионного масла марки Siboil TAD-17u.

Научная новизна. Установлено, что ресурс СВМПЭ и композитов на его основе в процессе сухого трения при повышении контактного давления определяется в основном не изнашиванием рабочей поверхности, а пластической деформацией поверхностных слоев

композитов вследствие повышения температуры в зоне фрикционного контакта. Установлено, что использование трансмиссионного масла в качестве смазочной среды при трении ПКМ способствует формированию более прочного граничного слоя, предохраняющий материал от изнашивания.

Практическая значимость. Получены зависимости износостойкости ПТФЭ и СВМПЭ, а также композитов на их основе с УВ в зависимости от контактного давления, позволяющие определить их нагрузочную способность в режиме сухого и граничного трения в среде различных смазочных масел при скорости скольжения стального контртела 0,2 и 0,5 м/с.

По этапу проекта ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И МОРОЗОСТОЙКИЕ СВОЙСТВА

Исследовано влияние технологии получения эластомерных материалов на основе эпихлоргидринового каучука марки Hydrin T6000 (разных вулканизационных систем и технологии введения пластификаторов) на структурообразование, физико-механические и морозостойкие свойства. Изучение влияния тиурамовой (ТСУ) и гуанидиновой (ГСУ) систем ускорителей выявили отличия в свойствах вулканизатов, обусловленные образованием разных сульфидных связей в пространственной вулканизационной сетке и различной их густоты. Вулканизаты с ТСУ характеризуются высокими значениями модуля накопления (G'), что свидетельствует о формировании более густой равномерной вулканизационной сетки и уменьшением тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) по мере роста частоты нагружения вследствие образования менее подвижных и более прочных моно- и дисульфидных связей (условное напряжение при 100% удлинении выше). Вулканизаты с ГСУ имеют низкие значения G' , соответственно плотность сетки у них меньше. Значения $\text{tg}\delta$ по мере роста частоты равномерно повышаются, что можно объяснить наличием у них преимущественно более подвижных полисульфидных связей вследствие чего они характеризуются более высокими значениями относительного удлинения (Рис. 7).

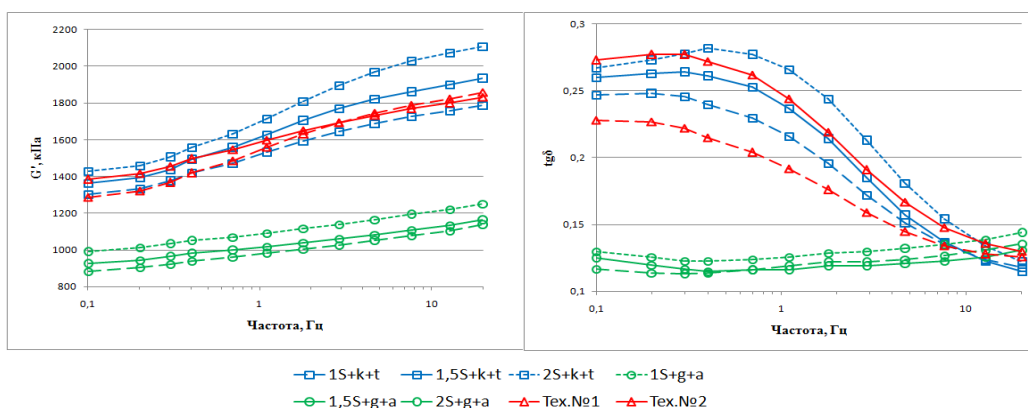


Рисунок 7. Зависимость модуля накопления (G') и тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) резин на основе ЭХГК от частоты нагружения.

Для введения пластификаторов были применены следующие технологии: 1) ингредиенты вводились последовательно по карте смешения; 2) каучук предварительно подвергли набуханию в пластификаторе. При использовании технологии набухания каучука в пластификаторе, пластификатор проявляет экранирующий эффект, уменьшая взаимодействие наполнитель-полимер и частично препятствуя процессу вулканизации, что проявляется в низких значениях модуля накопления больших гистерезисных потерях $\text{tg}\delta$ (рисунок 3) вследствие чего ухудшаются физико-механические свойства материала.

Технология получения эластомеров на основе ЭХГК марки Hydrin T-6000			
Вулканизационная система		Введение пластификаторов	
Тиурамовая система ускорителей	Гуанидиновая система ускорителей	Последовательное введение ингредиентов	Предварительное набухание каучука в пластификаторе
f_p 9,7÷10,8МПа f_{100} 5,8÷6,4МПа ϵ_p 170÷227% K_m при -55°C 0,44÷0,48 ν 1,43÷1,71 моль/см ³ G' при частоте деформации 0,1Гц 1303÷11429кПа $\text{tg}\delta$ при частоте деформации 0,1Гц 0,247÷0,267	f_p 10,3÷10,5МПа f_{100} 3,0÷3,9МПа ϵ_p 367÷525% K_m при -55°C 0,20÷0,28 ν 0,97÷1,10 моль/см ³ G' при частоте деформации 0,1Гц 884÷990кПа $\text{tg}\delta$ при частоте деформации 0,1Гц 0,117÷0,130	f_p 11,0÷11,6МПа f_{100} 4,8÷4,9МПа ϵ_p 301÷337% K_m при -50°C 0,53÷0,56 T_g -57,0÷-57,4°C G' при частоте деформации 0,1Гц 1329÷1384кПа $\text{tg}\delta$ при частоте деформации 0,1Гц 0,228÷0,231	f_p 9,3÷10,5МПа f_{100} 4,2÷4,3МПа ϵ_p 260÷280% K_m при -50°C 0,55÷0,62 T_g -56,3÷-60,2°C G' при частоте деформации 0,1Гц 1287÷1301 $\text{tg}\delta$ при частоте деформации 0,1Гц 0,266÷0,273

f_{100} – условное напряжение при 100% удлинении; f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; K_m – коэффициент морозостойкости при растяжении; T_g – температура стеклования; $\nu \cdot 10^4$, моль/см³ – плотность поперечного сшивания; G' – модуль накопления; $\text{tg}\delta$ – тангенс угла механических потерь

Научная новизна. Установлена зависимость структуры, физико-механических и низкотемпературных свойств эластомерных материалов на основе эписиликоновых каучуков от технологии изготовления материалов. Изучение влияния тиурамовой и гуанидиновой систем ускорителей выявили отличия в свойствах вулканизатов, обусловленные образованием разных сульфидных связей в пространственной вулканизационной сетке и различной их степенью густоты. Выявлено, что при использовании технологии набухания каучука в пластификаторе, пластификатор проявляет экранирующий эффект, уменьшая взаимодействие наполнитель-полимер, что и приводит, с одной стороны, к улучшению низкотемпературных свойств, с другой – ухудшению физико-механических свойств материала.

Практическая значимость. Резино-технические изделия уплотнительного назначения на основе разработанных резин могут быть использованы в автомобильной, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслях промышленности, а также других отраслях промышленности, где требуются высокие морозо- и маслостойкость. Резина на основе Т6000 успешно прошла расширенные испытания в составе уплотнителей в ООО «ТЗК «Аэропорт ГСМ сервис» и ОАО «Саханефтегазсбыт» филиал «Батагайская нефтебаза». Получены акты-внедрения.

По этапу проекта ОЦЕНКА АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «ПЭ-НАПОЛНИТЕЛЬ» В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ТРУБНЫХ МАРОК ПОЛИЭТИЛЕНОВ И РАЗРАБОТКА ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ НАПОЛНИТЕЛЯ К ПЭ

Для повышения адгезионного взаимодействия на границе раздела полиэтилен (ПЭ)-углеродное нановолокно (УНВ) на его поверхности методом каталитического синтеза был сформирован слой полиэтилена (рис.8, а, б). Синтез УНВ и ПЭ на их поверхности осуществлялся на базе лабораторий наноструктурированных углеродных материалов и каталитической полимеризации ИК СО РАН. Полученный материал содержит в своем составе 6,2-6,7 мас.% УНВ, остальное синтезированный ПЭ. Диаметр исходных УНВ колеблется в диапазоне 20-460 нм (рис. 8, а). После модификации практически все УНВ покрыты полиэтиленовой «шубой» (рис. 8, б) и в отличие от немодифицированного волокна практически не оставляют сажевых следов.

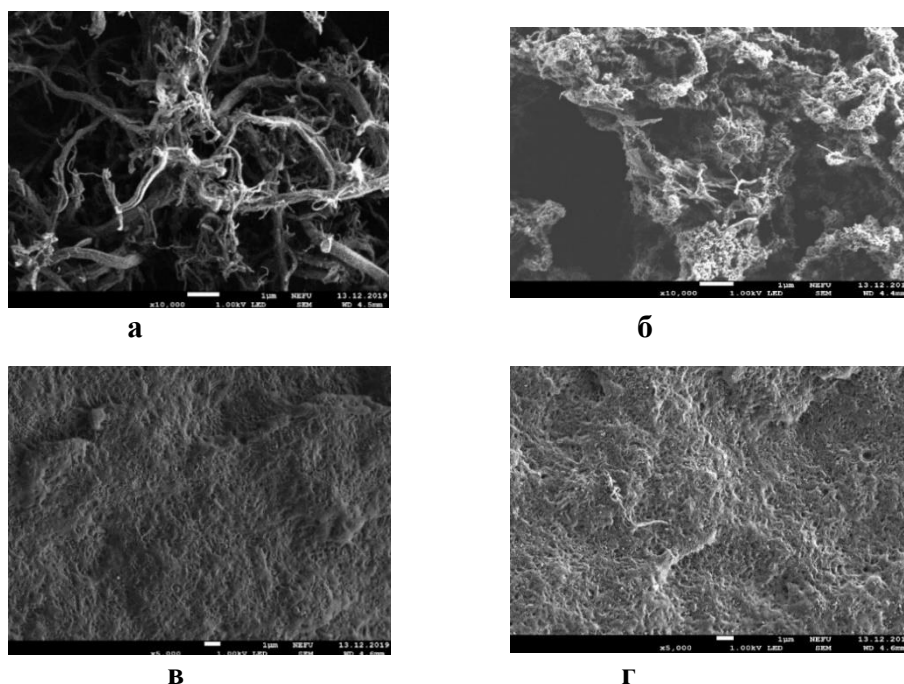


Рисунок 8 - Электронные микрофотографии: а – исходное углеродное нановолокно (x100); б – углеродное нановолокно с полиэтиленовой «шубой» (x100000); в – композит состава ПЭ2НТ11+1 мас.% УНВ (x5000); г – композит состава ПЭ2НТ11+1 мас.% поверхностно-модифицированного УНВ (x5000)

Для исследования были изготовлены полиэтиленовые композиты, содержащие 0,1-3,0 мас.% модифицированных и немодифицированных волокон. В качестве полимерной матрицы использовали ПЭ марки ПЭ2НТ11. Структурные исследования показали, что обнаружить волокнистый наполнитель в материалах, содержащих поверхностно-модифицированное УНВ, не удастся (рис.8, г), тогда как в материалах с немодифицированными УНВ наполнитель с легкостью обнаруживается на поверхности низкотемпературного скола образца композита (рис. 8, в). Полученный результат свидетельствует о том, что при получении низкотемпературного скола из композитов с модифицированными УНВ, разрушение происходит сугубо по материалу матрицы, т.е. синтез ПЭ на поверхности УНВ обеспечивает прочное адгезионное взаимодействие между компонентами композита. Исследование физико-механических характеристик показало, что введение данных наполнителей не приводит к существенному снижению деформационных характеристик ПЭ, как это характерно для большинства дисперсно-армированных композитов, наблюдается тенденция к

повышению модуля упругости с повышением концентрации. При введении немодифицированных УНВ прослеживается постепенное повышение прочности при разрыве, а введение модифицированных УНВ способствует росту предела текучести – одной из наиболее важных характеристик полиэтилена. Следует отметить, что по существу содержание УНВ в композитах с модифицированными волокнами в 16 раз ниже, при одинаковой концентрации исходных и модифицированных УНВ. Таким образом, использование метода синтеза полиэтиленового слоя на поверхности УНВ существенно повышает их эффективность как дисперсно-армирующего наполнителя, однако следует учитывать, что повышение концентрации модифицированных УНВ в целом может привести к существенному повышению доли предсинтезированного ПЭ, что может негативно сказаться на свойствах итогового композита.

Практическая значимость. Для получения полиэтиленовых композитов с улучшенным адгезионным взаимодействием на границе раздела ПЭ/УНВ предложен прием, заключающийся в предварительном синтезе слоя полиэтилена на поверхности волокон. Показано, что предложенный подход позволяет при значительно более низкой концентрации УНВ получить композиты с высоким уровнем физико-механических свойств.

Научная новизна. Исследование структуры композитов, содержащих УНВ и УНВ, на поверхности которых синтезирован полиэтиленовый слой, показало, что разрушение композитов, содержащих модифицированные УНВ происходит по материалу матрицы, а композиты, содержащие немодифицированный наполнитель, разрушаются по границе раздела ПЭ/УНВ. Показано, что предсинтез ПЭ на поверхности УНВ позволяет существенно снизить эффективную концентрацию УНВ в композите для достижения высокого уровня физико-механических свойств.

По этапу проекта «Определить технологические параметры сварки полиэтиленовых труб в раструб при температурах окружающего воздуха ниже нормативных»

Расчетами установлено, что при раструбной сварке полиэтиленовых труб в условиях низких температур управлением тепловым процессом (предварительный подогрев с выравниванием температур, оплавление в регламентированном режиме и охлаждение в теплоизоляционной камере) можно обеспечить динамику температурного поля в соединении, свойственную при сварке в условиях допустимых температур воздуха. Разработана методика определения технологических параметров сварки полиэтиленовых труб в раструб, основанная исследовании динамики температурного поля зоны термического влияния.

Расчеты теплового процесса раструбной сварки, включая предварительный подогрев, проводились для полиэтиленовых труб ПЭ 100 SDR 11 63×5,8 и муфты с длиной раструба 26 мм. Температура окружающего воздуха принималась равной -40 °С.

На рисунке 9 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 сек.

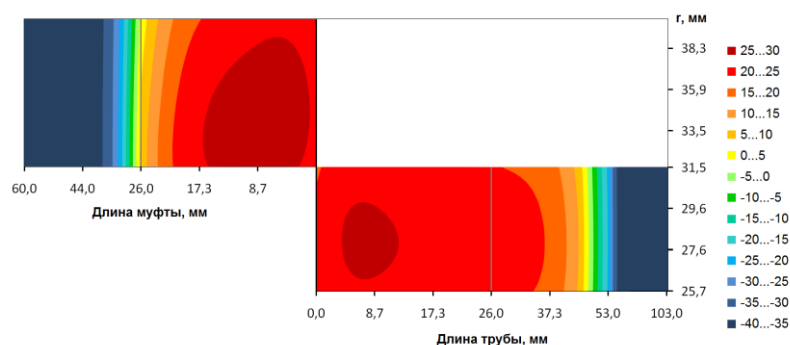


Рисунок 9. Распределение температуры в стенках муфты и трубы после предварительного подогрева и выравнивания температур путем охлаждения при температуре окружающего воздуха $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таким образом, при температуре окружающего воздуха $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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.

Для управления динамикой температурного поля на стадии охлаждения сварного соединения предлагается использование теплоизоляционной камеры с воздушной прослойкой.

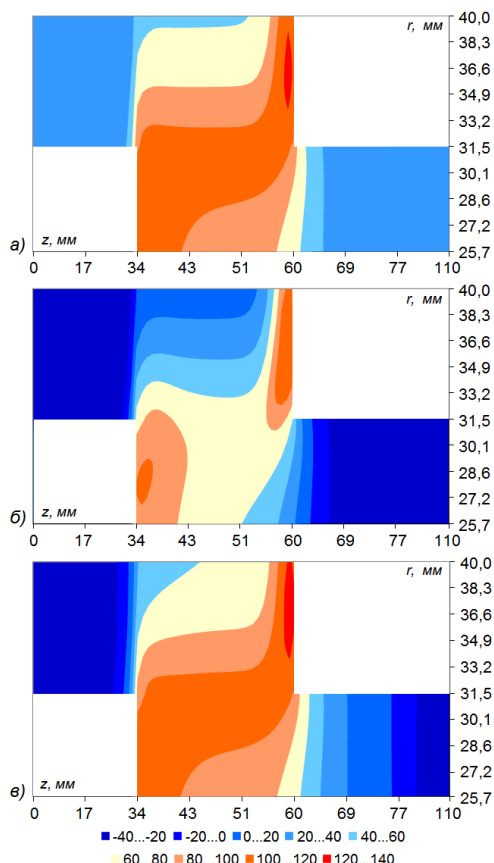


Рисунок 10. Распределение температуры в стенках муфты и трубы при различных температурах окружающего воздуха: а) $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, после оплавления по регламентированному режиму и охлаждения в течение 2 мин; б) $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, после оплавления по регламентированному

режиму и охлаждения в течение 2 мин; в) $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, после предварительного подогрева, выравнивания температур, оплавления и охлаждения в теплоизоляционной камере в течение 2 мин

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 (рисунок 10, в). При такой динамике температурного поля будет сформирована структура материала сварного шва, обеспечивающая необходимую прочность соединения.

Научная новизна. Впервые установлено, что проведение раструбной сварки полиэтиленовых труб в условиях низких температур с расчетными параметрами предварительного подогрева, выравнивания температур и охлаждения в теплоизоляционной камере с выполнением оплавления в регламентированном режиме обеспечивает динамику температурного поля в соединении, свойственную при сварке в условиях допустимых температур воздуха.

Практическая значимость. По разработанной методике могут быть определены технологические параметры раструбной сварки полиэтиленовых труб различного типоразмера для проведения сварочных работ в зимних условиях регионов холодного климата.

По этапу «Разработать модель теплового процесса в системе уплотнений штока возвратно-поступательного движения»

На основе моделирования теплового процесса уплотнения показано, что для модели с учетом возвратно-поступательного движения штока (модели «с движущимся источником») наиболее близка упрощенная модель с неподвижным равномерным распределением теплового потока, учитывающая конвективную теплоотдачу со свободной поверхности трения – модель «с недостатком» теплового источника. Установлено, что традиционно используемая упрощенная модель с неподвижным равномерным распределением теплового потока, не учитывающая конвективную теплоотдачу с поверхности трения (модель «с избытком»), со временем отклоняется от модели «с движущимся источником». Предлагаются методики определения частот колебаний штока, при которых упрощенная модель описывает с пригодной для практического использования точностью температурное поле в уплотнении. Разработанная модель с учетом движения штока обобщена для системы уплотнений.

На рисунке 11 представлены распределения температур в зоне трения штока и манжеты, рассчитанные по различным моделям при различных частотах возвратно-поступательного движения в момент времени $t=1$ час.

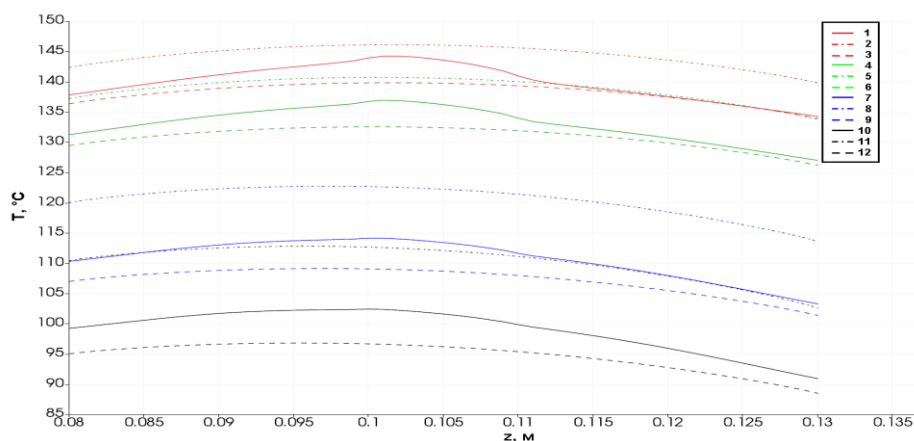


Рисунок 11. Распределения температур по длине зоны трения штока, полученные моделями «с движущимся источником» (кривые сплошной линией), «с избытком» (кривые штрихпунктирной линией) и «с недостатком» (кривые штриховой линией) в момент времени $t=1$ час при различных частотах ν возвратно-поступательного движения штока: кривые 1-3 при $\nu=0,05$; 4-6 – $\nu=0,1$; 7-9 – $\nu=0,5$; 10-12 – $\nu=1,0$ Гц.

Расчеты показывают, что на поверхности штока, контактирующей с рабочей жидкостью, температура ниже, чем на участке поверхности, взаимодействующей с воздушной средой. Такая закономерность обусловлена более высокой теплопередачей в рабочую жидкость. Сравнительный анализ температур в зоне трения, рассчитанных по различным моделям, показывает, что упрощенные модели с равномерным распределением теплового потока точнее описывают температурное поле при малых частотах колебаний штока. С уменьшением частоты колебаний снижается теплоотдача в окружающие среды и влияние учета или не учета конвективной теплопередачи с поверхности трения становится незначительным.

Модель теплового процесса в уплотнениях «с движущимся источником» обобщена для системы уплотнений штока. Проведены расчеты динамики температурных полей в системе двух уплотнений. В расчетах предполагается, что полимерные уплотнения длиной 1 см расположены на расстоянии 10 см от концов штока, который совершает возвратно-поступательное движение с амплитудой 4 см. Движение штока начинается с положения, когда уплотнения расположены в серединах зон трения. С левой стороны первой манжеты на поверхности штока происходит теплообмен с жидкостью АМГ-10, с правой стороны второй манжеты штока - теплообмен с рабочей жидкостью ВМГЗ. Протекающие через уплотнения рабочие жидкости, отводятся дренажной системой, которая в модели не рассматривается. В полости между манжетами с поверхности штока происходит теплообмен с окружающим воздухом. Температуры окружающих сред неизменны и равны 20 °С.

На рисунке 12 представлено распределения температур в системе двух уплотнений штока при частоте возвратно-поступательного движения 0,5 Гц, полученные различными моделями теплового процесса.

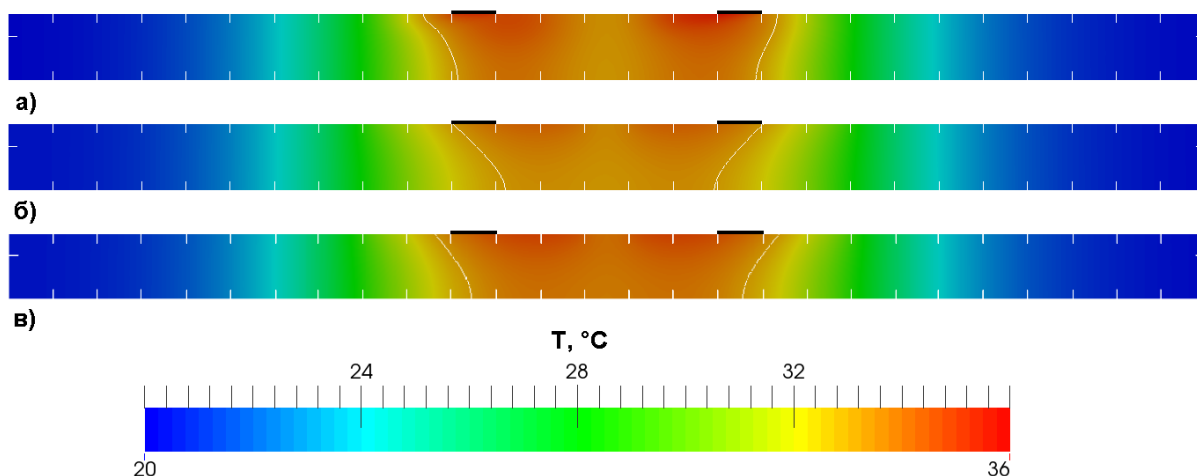


Рис. 12 - Распределения температур в системе уплотнений момент времени 2 минуты: а – модель «с движущимся источником»; б – модель «с недостатком»; в – модель «с избытком»

Линией белого цвета показаны изотермы с температурой 33 °С. Изотермы, полученные упрощенной моделью «с недостатком», смещены в сторону середины зоны трения относительно изотермы модели «с движущимся источником». Изотермы, полученные моделью «с избытком» смещены в сторону середины зоны трения в начале процесса трения, со временем смещаясь в противоположную сторону. Такие характерные смещения сохраняются в течение всего процесса трения.

Научная новизна. Разработана и программно реализована модель теплового процесса в уплотнениях с учетом возвратно-поступательного движения штока, исключая основные упрощающие допущения.

Практическая значимость. Разработанная методика расчета динамики температурного поля в уплотнениях штока может быть использована для определения допустимых нагрузочно-скоростных параметров полимерных уплотнений штока по температурному лимитирующему условию.

По этапу проекта «Разработать и применить оптимальные усложненные многопараметрические модели прогнозирования изменения определяющих характеристик композиционных материалов в различных эксплуатационных условиях»

На основе разработанной методологии выявления и качественного анализа скрытых закономерностей, содержащихся в экспериментальных данных, разработаны высокоэффективные оптимальные уточненные модели прогнозирования оптимальной структуры и сложности, адекватные уровню сложности, описываемых ими физико-химических процессов, протекающих в композитах как на микро-, так и на макроуровне, позволяющие учесть одновременно большое число факторов, оказывающих влияние на долговечность материалов.

На основе развития и модификации современных методов математического и компьютерного моделирования, современных информационных технологий разработаны и теоретически обоснованы перспективные пути расширения потенциальных возможностей повышения эффективности методов прогнозирования определяющих характеристик композитов. На основе учета разработанных перспективных путей расширения потенциальных возможностей в структуре вариационных постановок обратных задач прогнозирования

ния разработаны уточненные обобщенные оптимальные модели прогнозирования оптимальной структуры и сложности определяющих характеристик композитов при воздействии экстремальных факторов внешней среды, характерных для условий Крайнего Севера, Арктической и Субарктической зоны. Разработана методика построения системы функциональных соотношений, которой удовлетворяют оптимальные параметры моделей прогнозирования, включение которых в структуру вариационных задач прогнозирования, позволяет существенно уменьшить размерность исходных вариационных постановок обратных задач прогнозирования и значительно сузить исходное множество допустимых вариантов моделей прогнозирования.

На основе построения и конструктивного анализа параметрического семейства оптимальных обобщенных моделей долговечности оптимальной структуры и сложности, в котором параметром являются размеры интервала ретроспекции, установлены важные закономерности структуры оптимальных моделей долговечности оптимальной структуры и сложности при изменении размеров интервала ретроспекции, а также закономерности зависимости точности прогноза от основных параметров, определяющих структуру моделей прогнозирования.

Разработаны рекомендации по эффективному планированию физических экспериментов для построения устойчивых высокоточных моделей прогнозирования определяющих характеристик композитов при воздействии экстремальных факторов внешней среды, характерных для условий Крайнего Севера, Арктической и Субарктической зоны (Рисунки 13,14).

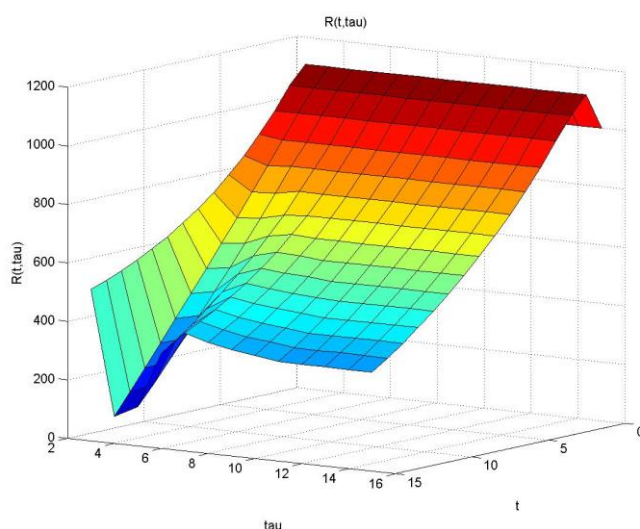


Рис.13. График зависимости параметрического семейства оптимальных моделей прогнозирования оптимальной сложности $R^*(\tau_r; t)$ в зависимости от параметра τ_r - размеров временного интервала ретроспекции ($0 \leq \tau_r \leq T_{\max}$)

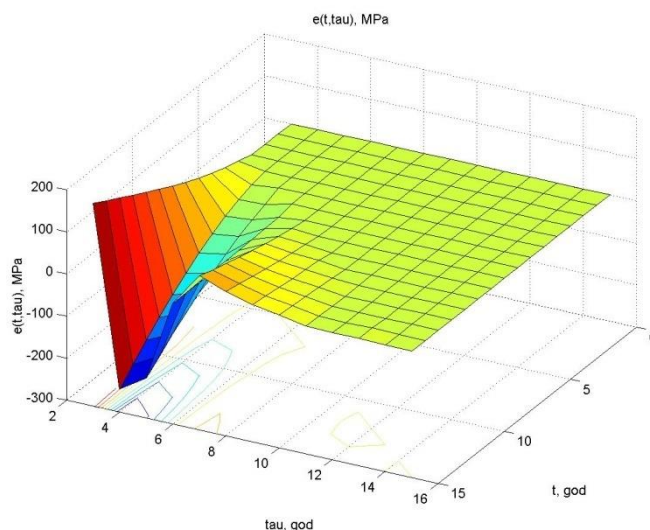


Рис.14 - График зависимости параметрического семейства погрешностей прогноза $\varepsilon^*(\tau_r; t)$ при применении оптимальных моделей прогнозирования оптимальной сложности $R^*(\tau_r; t)$ в зависимости от параметра τ_r - размеров временного интервала ретроспекции ($0 \leq \tau_r \leq T_{\max}$)

Научная новизна. Разработаны конструктивные методы эффективного уменьшения размерности исходных вариационных постановок обратных задач прогнозирования, позволяющие осуществить эффективное сужение исходного множества допустимых вариантов моделей прогнозирования.

Разработаны модификации методов поиска экстремума многопараметрических показателей эффективности в задачах прогнозирования, разработаны рекомендации по оптимальной их компоновке и эффективной конструктивной модификации.

Установлены важные закономерности зависимости оценки точности прогноза при применении оптимальных обобщенных моделей прогнозирования оптимальной структуры и сложности, в зависимости от ряда параметров задачи прогнозирования.

Практическая значимость. Разработанные на основе анализа и выявления скрытых закономерностей в экспериментальных данных оптимальные уточненные модели прогнозирования оптимальной структуры и сложности, разработанные эффективные методы, могут быть применены для решения задач высокоточного прогноза определяющих характеристик композитов при воздействии экстремальных факторов внешней среды, в таких современных областях как авиа-, и космическая техника, нефтяная и газовая промышленность, судостроение и др.

Установленные закономерности зависимости параметрического семейства оптимальных моделей долговечности в зависимости от параметра, являющегося размером интервала ретроспекции, позволяют разработать на этой основе эффективную методологию планирования физических экспериментов, позволяющую строить эффективные устойчивые уточненные модели прогнозирования остаточного ресурса композитов на долгосрочный период.

Установлена зависимость механических свойств и микроструктуры асфальтобетонных с использованием минеральных порошков из природных цеолитов и бурых

углей, предложены оптимальные рецептурные составы с улучшенными прочностными показателями для эксплуатации в сложных грунтовых и климатических условиях.

На структурообразование асфальтобетона и его физико-механические свойства основное влияние оказывает минеральный порошок, который переводит битум из объемного состояния в пленочное, благодаря чему повышается его вязкость и прочность. В результате этого взаимодействия происходит образование асфальтовяжущего вещества, от свойств которого зависят основные характеристики асфальтобетона – прочность, плотность, водопоглощение и теплоустойчивость [1, 2].

В качестве минеральных порошков для производства асфальтобетонов в работе были использованы цеолит Кемпендяйского месторождения (Якутия) из наиболее освоенного пласта Хонгуриин III и низкосортные бурые угли Кангаласского месторождения (Якутия). Известно, что лучшее взаимодействие битума с минеральным порошком показывают порошки, изготовленные из карбонатных и основных горных пород, за счет более интенсивных процессов физической и химической адсорбции на границе их раздела [3, 4]. Так, согласно классификации, предложенной О.А. Богатиковым [5] и результатам определения содержания кремнезема и оксидов натрия и калия в минеральных порошках (Таблица), полученных в ходе выполнения данного проекта с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров установлено, что порошки цеолита и бурого угля характеризуются как основные и ультраосновные, следовательно, при их смешивании с битумом возможно протекание процессов хемосорбции, способствующее прочному сцеплению битума с минеральной подложкой [3, 4].

Таблица 1 – Результаты спектрального анализа

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O + Na ₂ O	MgO	MnO	SiO ₂
Известняк	5,21	49	1,97	1,54	2,73	4,27	1,98	2,57	8,5
Цеолит	6,88	0,52	2,45	3,12	3,15	6,27	0,67	0	81
Бурый уголь	11,05	9,21	6,72	3,91	4,13	8,04	3,02	3,11	30,5

Для изучения механизма взаимодействия между минеральными порошками из цеолитов и бурых углей и битумом БНД 90/130 проведены исследования асфальтовяжущих веществ на ИК-Фурье-спектрометре FTS 7000 (Рис. 15.).

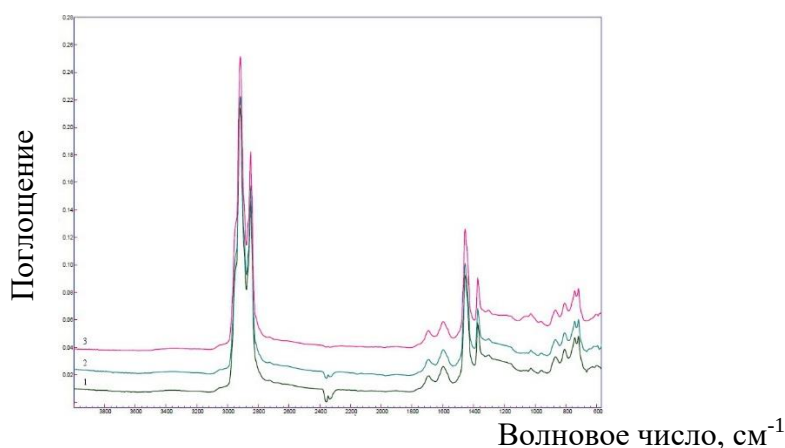


Рисунок 15. ИК-спектры исходного битума и после взаимодействия с минеральными порошками:

1 – исходный битум, 2 – битум после взаимодействия с минеральным порошком из бурого угля, 3 – битум после взаимодействия с минеральным порошком из природного цеолита

Установлено, что все спектры характеризуется наличием полос, отвечающих валентным ($2920, 2851\text{ см}^{-1}$) и деформационным ($1456, 1378$ и 721 см^{-1}) колебаниям CH_2 - и CH_3 - групп. Ароматическим структурам соответствует полоса 1601 см^{-1} и пики в низкочастотной области 810 и 745 см^{-1} . Аналогия в спектрах в области $1375\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, таким образом, характеризует общую углеводородную природу рассматриваемых битумов. В связи с этим целесообразно рассмотреть область ниже 1375 см^{-1} , которая относится к области «отпечатков пальцев». Исходный битум и битум после взаимодействия с минеральным порошком из бурого угля в этой области характеризуются одинаковым набором полос поглощения ($746, 812, 870, 1306\text{ см}^{-1}$), тогда как на спектре битума после взаимодействия с минеральным порошком из природного цеолита появляются полосы поглощения в области 1032 и 1206 см^{-1} . Появление полос поглощения в области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями атомов группы Si-O и деформационными колебаниями атомов гидроксильной группы [6, 7]. Таким образом, стоит предположить, что при взаимодействии природных цеолитов с битумом возможно образование как водородных связей между связанными группами OH минерала и карбоксильными группами битума, так и ковалентных связей с ароматическими соединениями битума за счет наличия в цеолитах апротонных центров [8]. Данный факт указывает на процессы химической адсорбции, протекающей на поверхности частиц минерального порошка, что способствует формированию пленочной фазы битума, в которой на поверхности зерен адсорбируются смолисто-асфальтеновые компоненты, увеличивающие адгезию вяжущего к каменному материалу и, соответственно, повышающие механические свойства асфальтобетонов.

При рассмотрении того же участка ИК-спектра битума после взаимодействия с минеральным порошком из бурого угля изменений интенсивности полосы поглощения не наблюдается, что связано с его нейтральной поверхностью. Однако, возможно улучшение механических свойств асфальтобетонов за счет наличия в бурых углях полуторных оксидов ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$) и физической адсорбции за счет их развитой контактной поверхности.

Уменьшение интенсивности полосы поглощения в интервале $2400\text{--}2280\text{ см}^{-1}$ после взаимодействия битума с минеральными порошками из цеолитов и бурых углей указывает на колебания диоксида углерода, и как доказательство образования химических связей не рассматривается [6].

Анализ микрофотографий, полученных на растровом электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JSM-6480LV показал наличие в минеральных порошках из цеолитов и бурых углей частиц остроугольной и кубовидной формы (Рис.16), что будет способствовать увеличению угла трения и сцепления в объеме асфальтобетона и повышению сдвигоустойчивости и прочности.

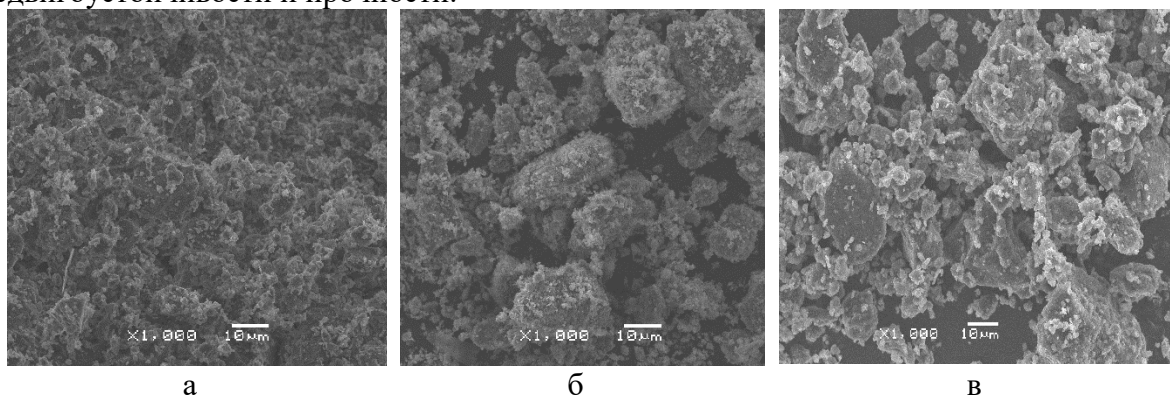


Рис.16. - Микрофотографии минеральных порошков, x1000:
а – известняковый, б – из цеолита, в – из бурого угля

Анализ рельефа поверхности асфальтового вяжущего вещества с применением минеральных порошков из природных цеолитов и бурых углей, полученного методом атомно-силовой микроскопии при помощи сканирующего зондового микроскопа Ntegra Prima и кантилевера NSG30 в полуконтактном режиме (Рисунок 17), показал, что минеральные порошки характеризуются большой разницей высот между пиками и впадинами, и соответственно, - микрошероховатостью поверхности, что коррелируется с данными растровой микроскопии и подтверждает предположение о возможном повышении коэффициента внутреннего трения в модифицированных асфальтобетонах.

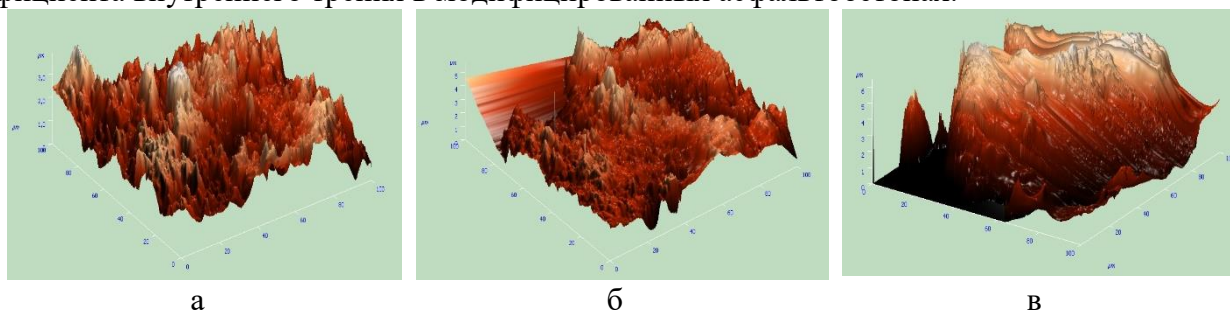


Рис.17. Рельеф поверхности асфальтового вяжущего вещества с применением минеральных порошков: а – из известняка, б – из цеолита, в – из бурого угля.

В работе произведен подбор состава плотного асфальтобетона марки II, типа Б. Подбор зернового состава минеральной части (Рисунок 18) выполнен в соответствии с требованиями ГОСТ 9128-2013 [9]. В состав асфальтобетона вошли: 48% щебня, 41% песка и 11 % минерального порошка. Оптимальное содержание битума в смеси определялось на основании результатов прочностных испытаний и составило 6%.

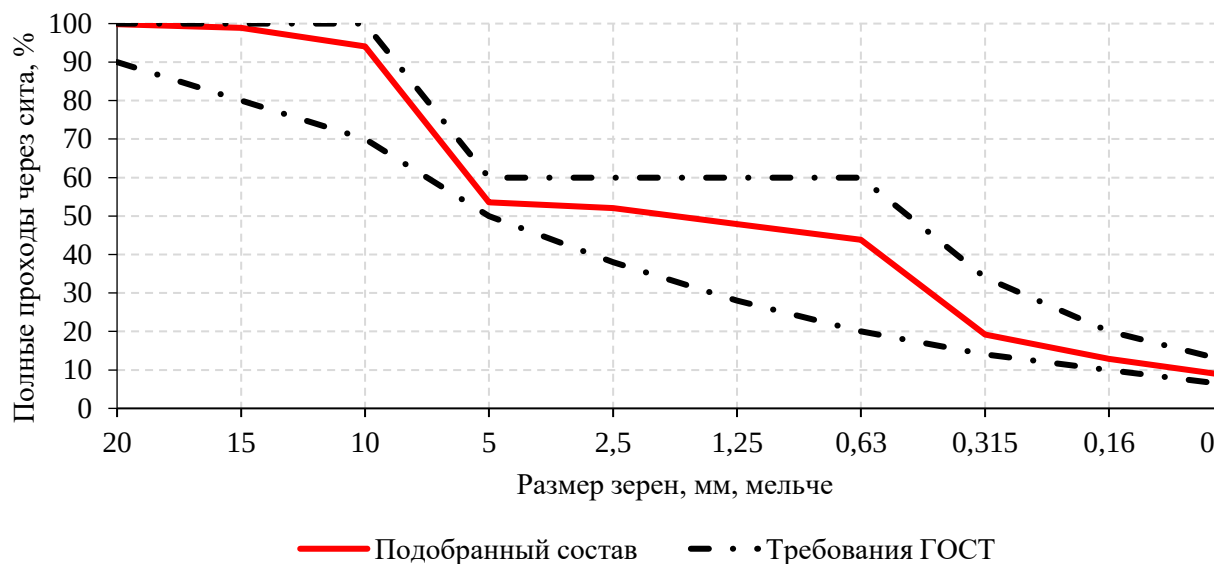


Рис.18. Зерновой состав минеральной части плотного асфальтобетона марки II, тип «Б»

Приготовление асфальтобетонных смесей производилось при помощи лабораторного смесителя ЛС-АБ-10, формование образцов и исследование их механических свойств производились при помощи комплекса испытательных прессов ИП-1000М-авто и ИП-50М-авто, согласно ГОСТ 12801-98 [10].

Установлено (Таблица 1) повышение предела прочности при сжатии асфальтобетон с применением минерального порошка из природного цеолита в среднем до 33 %, что подтверждает сделанные ранее выводы о высокой структурирующей активности данного

минерального порошка за счет наличия на его поверхности оксидов металлов и возникновения химической адсорбции. Снижение прочности асфальтобетонных образцов, приготовленных с применением минерального порошка из бурого угля подтверждается результатами ИК-спектроскопии, на основании которых сделано заключение об отсутствии на поверхности этих порошков процессов хемосорбции.

Таблица 1 - Механические свойства асфальтобетонов

Наименование		Нормативные показатели Марка II тип Б ГОСТ 9128	Минеральный порошок		
			Известняк	Природный цеолит	Бурый уголь
Предел прочности при сжатии, МПа при температуре:					
	50°С	Не менее 0,9	1,01	1,19	0,91
	20°С	Не менее 2,2	3,09	4,43	2,64
	0°С	Не более 10	5,94	7,14	4,75
Коэффициент температурной чувствительности R ₅₀ /R ₀		Не нормиру- ется	0,17	0,17	0,19
Коэффициент термостабильно- сти R ₀ /R ₅₀		Не нормиру- ется	5,88	6,00	5,22
Коэффициент теплостойкости R ₅₀ /R ₂₀		Не нормиру- ется	0,33	0,27	0,34
Сдвигоустойчивость					
по коэффициенту внутреннего трения		Не менее 0,8	0,81	0,91	0,87
сцеплению при сдвиге при тем- пературе 50°С, МПа		Не менее 0,31	0,94	0,86	0,81

При этом уменьшение значения предела прочности при сжатии при температурах 0°C, 20°C, 50°C в среднем достигает 17 %. Стоит отметить тот факт, что уменьшение предела прочности при сжатии асфальтобетонных образцов, изготовленных с использованием порошков из бурых углей, которые могут играть пластифицирующую роль в композите, при 0°C может расцениваться и как положительная характеристика для регионов с холодным климатом, так как покрытия из них при низких температурах будут дольше сохранять свойства упруго-пластичного тела.

Выявлено повышение показателя коэффициента температурной чувствительности и снижение коэффициента термостабильности у асфальтобетонных образцов с использованием минерального порошка из бурого угля, обеспечивающее улучшение показателей трещиностойкости, сдвигоустойчивости и термостабильности дорожных покрытий из них.

В условиях высоких температур окружающего воздуха в летний период, материал, обладающий более низким коэффициентом теплостойкости, будет лучше воспринимать нагрузки. Использование в качестве минерального порошка природного цеолита позволяет снизить коэффициент теплостойкости до 22%. При использовании бурого угля в качестве минерального порошка коэффициент теплостойкости остается практически неизменным по сравнению с образцами асфальтобетона с применением известнякового минерального порошка.

Результаты проведенных испытаний по определению коэффициента внутреннего трения подтверждают мнение о том, что минеральные порошки из местного минерального сырья оказывают лучшее структурирующее действие на асфальтовое вяжущее вещество и

асфальтобетон в целом. Применение минеральных порошков из местного минерального сырья позволяет добиться повышения коэффициента внутреннего трения образцов асфальтобетона, что связано с уменьшением количества свободного битума в асфальтобетонной смеси и подтверждает данные структурных исследований о лучшей структурирующей способности предлагаемых минеральных порошков. Установлено незначительное снижение показателя сцепления при сдвиге асфальтобетонных образцов с применением минеральных порошков из местного сырья по сравнению с этим же показателем асфальтобетонных образцов с традиционным минеральным порошком (Рис.19.). Однако, данный показатель превосходит требования ГОСТ 9128-2013 [9] в 2,8 раз для образцов с применением природного цеолита и в 2,6 раза - для образцов с бурым углем в своем составе.

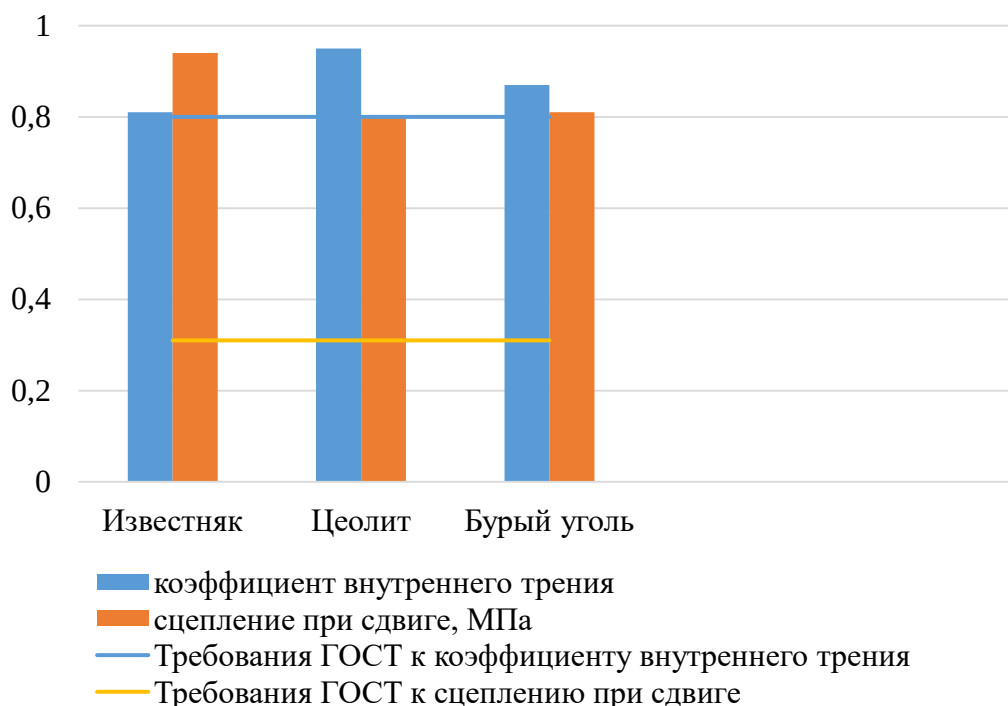


Рис.19. Сдвигоустойчивость образцов асфальтобетонов

Полученные показатели угла внутреннего трения и сдвигоустойчивости образцов асфальтобетонов подтверждают ранее сделанные выводы о зависимости этих показателей от формы частиц минерального порошка. Такое сочетание механических характеристик асфальтобетонов с минеральными порошками из местного сырья указывает на незначительную зависимость их прочностных свойств от температуры окружающей среды и характеризуется их высокой устойчивостью к трещинообразованию, колееобразованию и иным деформациям, возникающим в процессе эксплуатации покрытий автомобильных дорог.

Научная новизна: Методами структурного анализа установлено повышение адгезии асфальтовяжущего вещества к каменному материалу и улучшение комплекса механических свойств асфальтобетонов с использованием минеральных порошков из природных цеолитов и бурых углей месторождений Республики Саха (Якутия) за счет протекания на их поверхности процессов физической и химической адсорбции асфальтено-смолистых компонентов битума.

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 Республике Саха (Якутия).

1.2 Установлено, что наномодифицирование и использование комплексных модификаторов бетонных смесей приводит к снижению содержания слабосвязанной влаги в раннем возрасте и свидетельствует об ускорении гидратационных процессов в начальный период твердения. Установленный факт коррелирует с данными по динамике твердения образцов и результатами структурных исследований. Разработаны оптимальные рецептурные составы модифицированных мелкозернистых бетонов с высокими прочностными показателями, рекомендованные для производства строительных изделий и конструкций для эксплуатации в экстремальных климатических условиях.

Проведенные ранее в рамках выполняемого проекта исследования по модифицированию мелкозернистых бетонов высокодисперсными минеральными добавками (цеолит, глина) в количестве 5-15 масс.% от веса цемента дали возможность предположить, что есть принципиальная возможность повышения прочностных характеристик бетона путем введения нанодобавок алюмосиликатного состава, родственного с цементным вяжущим.

Анализ литературных данных показал, что при наномодифицировании цементных систем улучшаются технологические и физико-механические свойства растворов и бетонов за счет формирования низкоосновных гидросиликатов, изменения в соотношениях капиллярных и гелевых микропор, интенсификации ранней гидратации и регулирования температурных и объемных изменений твердеющих композиций [1, 2, 3].

Для подтверждения представленных выше заключений и оценки влияния наномодифицирования на структуру и механические свойства мелкозернистых бетонов из местного сырья Якутии в работе выбраны нанодисперсные порошки анортита, синтезированные в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН.

В качестве вяжущего использовался портландцемент ПЦ 400 Д0 производства ОАО ПО «Якутцемент», соответствующий ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент Технические условия». В качестве заполнителя использовался речной песок из поймы реки Лена, по гранулометрическому составу в соответствии с ГОСТ 8736-93 «Песок для строительных работ. Технические условия» относящийся ко II классу, к категории - очень мелкий. В качестве модифицирующих минеральных добавок были использованы цеолит Кемпендяйского месторождения из наиболее освоенного пласта Хонгуриин III (содержание клиноптилолита составляет 75-90%) и глина Ой-Бесского месторождения РС (Я), относящаяся к каолинит-гидроалюидным группам глин, обладающая средней пластичностью, малой чувствительностью к сушке, малой воздушной и общей усадками.

Равномерное распределение по объему сухого цемента наночастиц модификатора в порошковом виде представляет сложную технологическую задачу. Согласно испытаниям контрольных образцов бетона установлено, что введение нанодобавок в бетонную смесь с водой затворения предпочтительнее, чем введение нанодобавок перед затворением. В этом случае достигается равномерное распределение наномодификатора по объему бетонной смеси и улучшается эффект пластификации, за счет чего увеличивается вязкость жидкой фазы бетонной смеси, повышается удобоукладываемость и устойчивость смеси к расслоению, повышается зона контакта, улучшается адгезионное взаимодействие между заполнителем и цементным тестом. Исследованиями согласно ГОСТ 10181-2014 «Смеси бетонные. Методы испытаний» установлено, что осадок конуса (ОК) бетонных смесей с наномодификатором повышается на 2 единицы по сравнению с ОК немодифицированных смесей: 10 см против 8 см при одном и том же водоцементном отношении (В/Ц), равном 0,4.

Исследования физико-механических свойств модифицированных нанодобавками бетонов проводили стандартизованными методами на образцах 70x70x70мм (Ц: П = 1 : 1,3 при В/Ц = 0,4) [4-6].

Установлено, что при введении в бетон неавтоклавного твердения анортита в количестве 0,005 - 0,01 мас.% от веса цемента происходит увеличение прочности бетона в проектном возрасте до 1,5 раз, при этом наномодифицирование способствует быстрому набору прочности бетонных образцов на ранних стадиях твердения (Таблица 1).

Таблица 1 - Кинетика набора прочности наномодифицированного мелкозернистого бетона

	Добавка $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, % от массы цемента	В/Ц	Прочность при сжатии, МПа		
			Возраст, сутки		
			3	7	28
1	0	0,4	10,9	12,3	23,0
2	0,005		21,9	27,1	26,1
3	0,0075		24,9	28,9	30,8
4	0,01		26,3	29,7	35,3
5	0,05		24,3	27,5	32,4
6	0,1		23,7	27,0	33,2
7	0,5		22,9	23,6	23,8
8	1		20,1	23,1	27,1

Кроме этого установлена высокая стойкость модифицированных бетонов на воздействие влаги и низких температур. Так, после 25 циклов промораживания-оттаивания влагонасыщенных образцов наномодифицированных бетонов прочность при сжатии снижается всего до 10%, при этом коэффициент размягчения составляет 0,8.

Высокая сохраняемость свойств наномодифицированных бетонов после промораживания-оттаивания во влагонасыщенном состоянии обеспечивается, вероятно, тем, что нанопорошки, обладая повышенной поверхностной энергией и, соответственно, большей подвижностью, вовлекают большее количество частиц цемента в гидратационные процессы, равномерно распределяя их во всем объеме твердеющей системы и способствуют лучшему уплотнению цементного камня за счет блокирования пор сопоставимого размера [7].

Об уплотнении структуры бетонных материалов свидетельствуют результаты микроскопических исследований образцов (Рисунок 1).

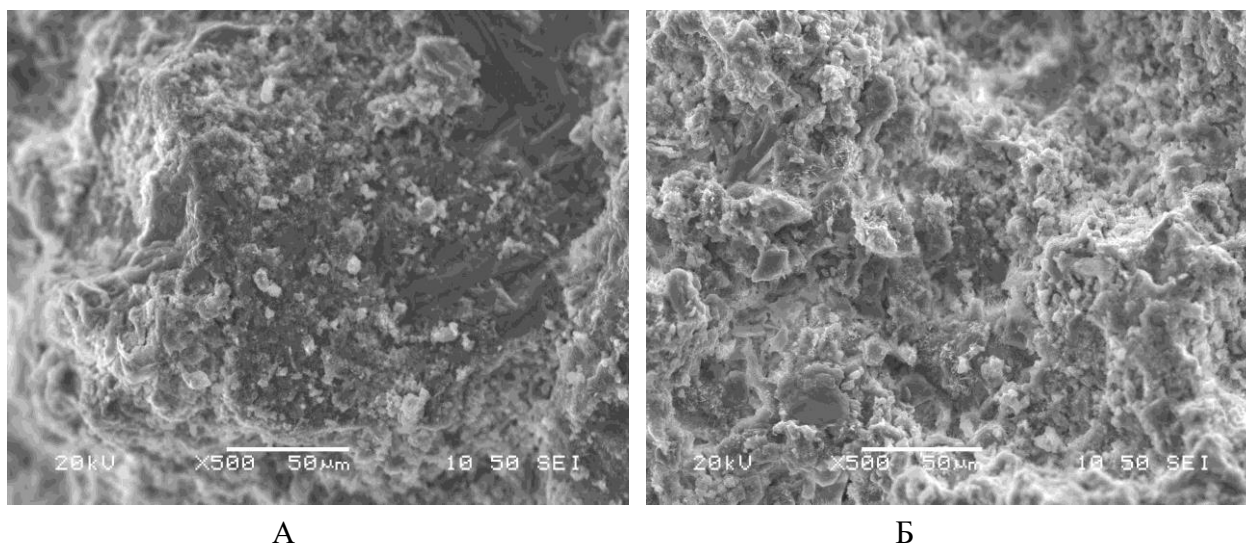


Рисунок 1 - Микрофотографии образцов

А - исходный образец мелкозернистого бетона

Б – наномодифицированный образец (0,01 мас.% анортита)

Исходный образец по структуре более рыхлый (Рисунок 1 А), видны появления пластинчатых форм, местами наблюдаются образования портландита, которые свидетельствует о неполном протекании гидратационных процессов. Тогда как структура образца мелкозернистого бетона с добавкой анортита (Рисунок 1 Б) более плотная, наблюдается однородный ровный слой продуктов гидратации вяжущего, заполняющего межзерновые полости волокнистыми новообразованиями, образуя сеть прочных пространственных связей, которые приводят к повышению плотности и, соответственно, марочной прочности бетонного изделия.

Анализ полученных результатов позволил рекомендовать использование анортита в качестве модификатора бетонных смесей для получения мелкозернистых бетонов с повышенными физико-механическими свойствами. Полученные данные явились основой для разработки комплексных модификаторов с применением минеральных добавок из местного сырья Якутии.

В качестве минеральных добавок использованы цеолит и глина. Поскольку тонкодисперсные наполнители повышают водопотребность бетонной смеси, введение их дополнительно к цементу нецелесообразно. В связи с этим в бетонную смесь механоактивированные минеральные добавки вводились в сухом состоянии взамен части цемента и выполняли роль не только активной добавки, улучшающей качество вяжущего, но и микронаполнителя, активно влияющего на процессы структурообразования бетона.

Установлено увеличение прочности при сжатии образцов, модифицированных комплексной добавкой (Таблица 2). Причем максимальный эффект достигается при использовании механоактивированной глины, прирост прочности составляет до 56 %.

Таблица 2 - Кинетика твердения модифицированных образцов

Возраст, сутки	Нанопорошок, мас.% от веса цемента	Прочность, МПа					
		Минеральная добавка, мас.% от веса цемента					
		5		10		15	
		глина	цеолит	глина	цеолит	глина	цеолит
3	0	14,9	16,2	19,3	13,7	20,4	9,7
	0,01	27,0	18,1	22,1	13,9	23,7	11,7
7	0	16,9	19,9	22,8	15,8	23,2	11,4
	0,01	30,7	20,3	25,0	16,8	27,5	20,1
28	0	20,7	34,1	26,8	32,3	28,3	19,9
	0,01	36,1	33,5	29,4	24,1	31,6	25,4

Кроме этого, результаты испытаний (Таблица.2) свидетельствуют о том, что бетоны, изготовленные с использованием добавок многокомпонентного состава, характеризуются ускоренной кинетикой набора прочности по сравнению с образцами бетона без введения добавки. Ускорение процессов гидратации и повышение прочности бетона происходит за счет интенсификации кристаллизационных процессов на затравках из нанодисперсных частиц анортита, который в химическом отношении является родственными материалов с компонентами цемента [2], что коррелирует с данными структурных исследований.

Для наиболее полного понимания механизмов воздействия минеральных добавок на степень и полноту гидратации бетона проведен термогравиметрический анализ образцов бетонов [8-10]. Исследование выполнено на приборе синхронного термического анализа фирмы NETZSCH – STA 449C Jupiter. Навески образцов в виде обломков нагревались от комнатной температуры до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин в среде аргона.

Анализ данных, полученных в ходе термогравиметрического исследования, показывает, что при нагревании образцов бетонов всех рецептур от 30 °С до 1000 °С на термограммах проявляются только эндотермические эффекты. На всех термограммах выделяются 3 основных и 2 ситуационных ДТГ-эффекта. ДТГ-эффект в области 88-102 °С

связан с удалением адсорбированной влаги. Экстремум при 440-450 °С соответствует разложению остаточного портландита. Эффект при 578-580 °С проявляется за счет полиморфного превращения кварца (α -кварц $\rightarrow$ β -кварц). В интервале температур 680-750°С (2 ДТГ-эффекта) наблюдается разложение гидросиликатов кальция, кальцита, а также, вероятно, фазы С-А-S-H. Следует отметить, что эффекты при 680-750°С проявляются у образцов, содержащих активированную глину, в проектном возрасте.

Анализ потери массы образцов бетона в раннем возрасте показывает, что введение анортита снижает количество слабосвязанной влаги в 1,4 раза, что, по-видимому, связано с тем, что анортит выполняет роль пластифицирующей добавки и обеспечивает ускоренное протекание гидратационных процессов и, соответственно, снижение содержания слабосвязанной влаги.

В возрасте 7 суток потеря массы образцов с анортитом и без него во всех рассмотренных интервалах одинакова.

Видно, что в проектном возрасте, образцы, содержащие анортит и комплексную добавку анортит + механоактивированный цеолит, характеризуются большим количеством адсорбированной влаги, а образцы с комплексной добавкой анортита и механоактивированной глины, содержат влагу в том же количестве, что и исходный образец. Это связано с тем, что и анортит и цеолиты характеризуются развитым поровым пространством, которое способствует удержанию влаги в объеме образца. Глина, в свою очередь, обладая высокой гидрофильностью и развитой удельной поверхностью после механоактивации, адсорбирует значительную часть влаги на своей поверхности. Адсорбированная на частицах глины влага постепенно вступает в реакцию гидратации цемента, поэтому остаточное количество слабосвязанной влаги в конечном итоге снижается. При этом, содержание остаточного портландита в образцах, содержащих только анортит, выше, чем у других образцов. Потеря массы в интервале температур 600-1000 °С в 1,3 и 2,4 раза выше у образцов, содержащих комплексную добавку цеолит-анортит и глина-анортит, соответственно. По-видимому, это связано с тем, что при использовании комплексной добавки с механоактивированными компонентами, характеризующимися высокой активностью, образуются дополнительные кристаллогидратные формы, которые и разлагаются в указанном интервале температур.

Таким образом, исследование бетонов, содержащих минеральные добавки, показало, что модификация бетона приводит к снижению содержания слабосвязанной влаги в раннем возрасте и свидетельствует об ускорении гидратационных процессов в начальный период затвердевания. В общем случае, можно утверждать, что введение в бетон анортитовой добавки интенсифицирует гидратационные процессы, наибольший эффект проявляется при использовании комплексных добавок. Следует отметить, что использование механоактивированных цеолитов способствует поглощению влаги, а введение активированной глины способствуют образованию силикатных кристаллогидратов.

Научная новизна: Методами термогравиметрического анализа установлено, что наномодифицирование и использование комплексных модификаторов бетонных смесей приводит к снижению содержания слабосвязанной влаги в раннем возрасте и свидетельствует об ускорении гидратационных процессов в начальный период твердения.

Практическая значимость: разработаны оптимальные рецептурные составы модифицированных мелкозернистых бетонов с использованием минеральных нано и комплексных добавок с высокими прочностными показателями, рекомендованные для производства строительных изделий и конструкций для эксплуатации в экстремальных климатических условиях.

