



типа – ПЭПА. Оптимальным составом обладает система: ПМ+Н₂О₂+3%ПЭПА, продолжительность структурообразования которого составляет приблизительно 7 суток, что соответствует техническим требованиям. Для разработанных композиций были определены диэлектрические параметры: диэлектрическая проницаемость, удельное объемное сопротивление и тангенс диэлектрических потерь. Наибольшие значения удельного объемного электрического сопротивления ($1,5 \cdot 10^{10}$ до $2,0 \cdot 10^{10}$ Ом·см), диэлектрической проводимости (1,36–1,46), и минимальное значение тангенса диэлектрических потерь (0,05–0,07) характерны для модифицированной системы с 3% отвердителя ПЭПА. Проведенные испытания на совместимость гидрофобного заполнителя с комплектующими кабеля показали, что набухание комплектующих элементов кабеля находится в пределах технических требований.

Список литературы

1. Рекомендации по восстановлению и герметизации повреждённых (замокших) линий из пластмассовых многопарных кабелей местной телефонной сети : отчет о НИР / ЛОНИИС ; рук. Кучерявый А. Е. ; исполн. : Парфёнов Ю. А. М., –2005. –10 с. –№ 954НПО 3/747
2. Парфёнов Ю. А., Вознюк В. Н. Новая технология восстановления повреждённых (замокших) кабельных линий ГТС // Электросвязь. 2004. № 11. С. 10–12.
3. Козина А. М., Селиверов Д. И. Современные методы восстановления кабельных линий железнодорожной автоматики и телемеханики // Технические науки : теория и практика : материалы. междунар. заоч. науч. конф. Чита : Молодой ученый, 2012. С. 67–70.
4. Рогачева И. Л., Варламова А. А., Леонтьев А. В. Станционные системы автоматики. М.: ГОУ УМЦ ЖДТ, 2007. 411 с.
5. Панкратов А. Н., Остроумов И. Г. Установление строения молекул физическими методами : учеб. пособие для вузов /под общ. ред. Э. П. Казикина. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1995. 40 с.
6. Казыцина Л. Н., Куплетская Л. Н. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- спектроскопии в органической химии : учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1971. 264 с.
7. Каверинский В. С., Смехов Ф. М. Электрические свойства лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1990. 160 с.

УДК 541.135:[544.478.013+622.276]

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ВИДОВ АСФАЛЬТОСМОЛИСТЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ МАГИСТРАЛЬНЫХ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ

О. И. Навотный¹, В. А. Решетов¹, Д. А. Тиховский², С. Б. Ромаденкина¹

¹Саратовский государственный университет

²ООО «Волга-Девелопмент», Саратов

E-mail: Volga-dv@yandex.ru

Проведен сравнительный анализ существующих изоляционных материалов для магистральных газонефтепроводов. Осуществлен лабораторный синтез применяемых в настоящее время изоляционных мастик на основе асфальтосмолистых олигомеров. На их базе получены новые виды мастик, превосходящие существующие аналоги по выходу продукта и основным характеристикам, а также имеющие более низкую себестоимость.

Ключевые слова: изоляция, газонефтепровод, асфальтосмолистый олигомер, битум, абсорбент, серная кислота.

Production of New Sorts of Asphalt-resinous Oligomers for Application as Insulants in a System of Gas & Oil Mains

O. I. Navotnyi, V. A. Reshetov,
D. A. Tikhovsky, S. B. Romadenkina

Comparative analysis of the existing insulants for gas & oil mains was carried out. Laboratory synthesis of the insulation mastics currently

in use on the basis of asphalt-resinous oligomers was done. On their basis novel sorts of mastics surpassing their existing analogues by product yield and basic characteristics, and having a lower cost price were obtained.

Key words: isolation, gas & oil pipeline, asphalt-resinous oligomer, bitumen, absorbent, sulfuric acid.

В экономике нашей страны важное место занимает система магистральных газонефтепроводов, которая имеет свои особенности и проблемы. В силу того что климат России чрезвычайно разнообразен, при строительстве и эксплуатации трубопроводов требуется применение различных подходов и технических решений на всех этапах. Материалы, используемые в процессе этих работ, также должны





соответствовать самым разнообразным, в том числе экстремальным условиям [1].

Основная часть магистральных газопроводов построена из стальных труб, главным образом, в подземном исполнении, вследствие чего они подвержены различным видам коррозии как с внутренней, так и с наружной стороны. Поэтому одной из важнейших задач при строительстве газонефтепроводов является разработка изоляционных материалов, которые смогли бы увеличить срок эксплуатации магистралей на максимально возможный срок.

В настоящее время в трубопроводном транспорте применяются изоляционные материалы, которые условно можно разделить на две группы: 1) битумные мастики с оберточными материалами, комбинированные мастичные покрытия; 2) изоляционные ленты, экструдированный и напыленный полиэтилен, эпоксидные и полиуретановые материалы.

Битумы представляют собой смеси углеводородов, в том числе предельных и ароматических, а также их кислородных, сернистых и азотистых производных. Нефтяные битумы являются дисперсными системами, где дисперсионной средой являются масла и смолы, а дисперсной фазой – асфальтены и парафины [2–4].

Битумные мастики достаточно широко применялись для изоляции трубопроводов до 50-х гг. прошлого столетия. Затем с появлением пленочных материалов применение битумных мастик сильно ограничилось ввиду низкой технологичности их нанесения по сравнению с липкими полимерными лентами. В настоящее время на основе битумов возможно создание новых материалов, превосходящих по характеристикам традиционные битумные мастики.

Качество битума характеризуется рядом условных показателей: пенетрацией, температурой размягчения, температурой хрупкости, водонасыщением и др. Многие свойства (пластичность, когезия, вязкость, морозостойкость) определяются дисперсионной средой. Механические свойства и температура размягчения зависят от дисперсной фазы (асфальтенов и наполнителей).

Введение модифицирующих добавок в битумы позволяет получать битумные мастики с приемлемыми характеристиками, например пластификаторы для битумных мастик применяют для повышения их пластичности, особенно в области отрицательных температур, полимерные добавки – для увеличения прочности. В качестве

пластификаторов используют полимерные и нефтяные добавки [4].

В качестве основы полимерных изоляционных лент используют полимерные пленки, например полиэтилен или поливинилхлорид. Полиэтиленовые и поливинилхлоридные пленки используются как основное покрытие, но иногда их применяют в качестве защитной обертки [5].

В 90-х гг. прошлого столетия был разработан ряд материалов на основе асфальтосмолистых олигомеров, являющихся эффективными протекторами коррозии стальных труб. Новый продукт имеет превосходящие по сравнению с битумом основные характеристики, и главной из них является величина адгезии к стальной трубе. Это связано с тем, что в случае битума и битумных мастик адгезия осуществляется преимущественно за счет сил физической природы, в то время как у асфальтосмолистых олигомеров преобладают силы химической природы, которые образуются между функциональными группами изоляционного материала и ионами металла. Кроме того, функциональные группы способны образовывать химические связи и с окислами железа, растворяя в себе продукты коррозии, что облегчает подготовку поверхности при переизоляции участков магистрали в трассовых условиях. Кроме того, в отличие от битумов и битумных мастик, асфальтосмолистые олигомеры обладают высокой теплопроводностью, что позволяет формировать изоляционное покрытие на трубе достаточно быстро [2].

Наличие в асфальтосмолистых олигомерах соединений с высокомолекулярными функциональными группами обеспечивает более высокую химическую и поверхностную активность, лучшие физико-химические и физико-механические свойства материала, в отличие от широко используемых для аналогичных целей битумов и битумных мастик.

Известен промышленный способ производства асфальтосмолистых олигомеров, заключающийся в химическом взаимодействии битума с абсорбентом, получаемым в производстве бутадиена, изопрена, изобутилена, в присутствии концентрированной серной кислоты при следующем соотношении компонентов: 75–85% масс. битума или асфальта деасфальтизации гудрона пропаном; 8–22% масс. абсорбента и до 10% серной кислоты.

Сравнительные характеристики получаемого таким методом асфальтосмолистого олигомера и битумной мастики приведены в табл. 1.



Таблица 1

Сравнительные показатели асфальтосмолистых олигомеров и битумных мастик

Показатель	Битумная мастика	Мастика на основе асфальтосмолистого олигомера
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	70–100	70–130
Температура хрупкости по Фраасу, °С	–15	–25
Адгезия к металлу, МПа (кгс/см ²)	0,5–0,6 (5–6)	1,0–1,5 (10–15)
Адгезия к полиолефинам, Н/см (кгс/см)	10,0 (1,0)	60,0 (6,0)
Скорость коррозии металла, мкм/ч *	1,2×10 ⁻²	6,5×10 ⁻³
Площадь отслаивания при катодной поляризации при 20 °С, см ²	12–15	0–0,5

Примечание. * покрытие толщиной 3,5 мм.

Существующие изоляционные материалы и покрытия не удовлетворяют в полной мере требованиям ГОСТ Р 51164-98 для магистральных трубопроводов (особенно газопроводов). Требуется разработать другие, более совершенные материалы и покрытия, обладающие улучшенными характеристиками по сравнению с существующими и способные обеспечивать защиту от коррозии на более длительное время – до 50 лет и более.

Была проведена работа по получению известных видов асфальтосмолистых олигомеров в лабораторных условиях, определению их характеристик и созданию новых видов на базе известных с лучшими показателями.

Целью проведенной работы являлось усовершенствование состава существующих материалов, применяемых для изоляции нефтегазопроводов, улучшение эксплуатационных свойств новых материалов по сравнению с уже известными, снижение себестоимости продукта,

уменьшение длительности процесса синтеза, увеличение выхода продукта.

Для синтеза асфальтосмолистого олигомера по известному методу был специально разработан лабораторный реактор закрытого типа с рабочим объемом 2л. Реактор снабжен подогревающим устройством по всей рабочей поверхности стенки регулятором скорости нагрева реакционной массы. Перемешивающее устройство рамного типа с регулятором количества оборотов обеспечивает качественное перемешивание компонентов смеси, благодаря чему реакция проходит равномерно по всему объему реакционной смеси. Также реактор снабжен термопарой для точного определения температуры смеси и газоотводной трубкой. Путем экспериментальных исследований были определены условия для лабораторного получения продукта и его оптимальный состав: 80–89,5 % битума марки БНД 60/90, 6,5–15% абсорбента А-2, остальное – концентрированная серная кислота (табл. 2) [6].

Таблица 2

Сравнение свойств известных асфальтосмолистых олигомеров и их прототипов, полученных в лабораторных условиях

Показатель	Промышленный образец № 1	Прототип образца № 1	Промышленный образец № 2	Прототип образца № 2
Температура размягчения по КиШ, °С	83,75	87,3	112,6	108,9
Температура хрупкости по Фраасу, °С	–5	–20	–5	–10
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	29	49	18,7	46,8
Растяжимость при 25°С, см	3,4	3,7	2,1	2,0
Адгезия к металлической подложке при 25°С, Н/мм ²	0,25	0,233	0,394	0,302
Площадь отслаивания при катодной поляризации, см ²	4,2	4,1	4,42	4,32
Растворимость в сольвенте, %	99,8	99,7	99,4	99,7
Водонасыщение, %	0,9	2,55	1,5	1,32



Характеристики полученных видов мастик соответствуют уже известным, получаемым в промышленных масштабах асфальтосмолистым олигомерам.

Таким образом, полученные в лабораторных условиях прототипы известных асфальтосмолистых олигомеров по параметрам соответствуют промышленным образцам и взяты за основу для создания новых изоляционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

При изготовлении асфальтосмолистых олигомеров едва ли не важнейшую роль играет выбор абсорбента, так как этот продукт является

связующим звеном в процессе олигомеризации в основном за счет наличия в нем ненасыщенных углеводородов. Фракционный состав и количество абсорбента влияют на все основные характеристики получаемого продукта. Поэтому был произведен поиск альтернативных видов абсорбентов, и наиболее подходящим оказался абсорбент А-2, производимый в Республике Татарстан. Качественный и количественный анализ на газовом хромато-масс-спектрометре показал, что новый абсорбент содержит в своем составе большее количество компонентов, необходимых для синтеза продукта, по сравнению с другими аналогами (табл. 3).

Таблица 3

Сравнение свойств асфальтосмолистых олигомеров при использовании различных абсорбентов и имеющих одинаковый количественный состав

Показатель	Прототип	Мастика с использованием абсорбента производства Республики Татарстан
Состав, %	Битум – 80 А-2 – 15 H ₂ SO ₄ – 5	Битум – 80 А-2 – 15 H ₂ SO ₄ – 5
Температура размягчения по КиШ, °С	87,3	81,83
Температура хрупкости по Фраасу, °С	–20	–10
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	49	38,2
Растяжимость при 25°С, см	3,7	3,9
Адгезия к металлической подложке при 25°С, Н/мм ²	0,233	0,234
Площадь отслаивания при катодной поляризации, см ²	4,1	2,25
Растворимость в сольвенте, %	99,7	99,8
Водонасыщение, %	2,55	0,867

Таким образом, применение нового вида абсорбента практически не изменяет характеристик получаемых мастик по сравнению с прототипами, однако при промышленном производстве можно добиться экономического эффекта благодаря снижению себестоимости производимого продукта.

При синтезе асфальтосмолистых олигомеров кислота играет роль не только катализатора, но и окислителя. Под действием кислоты происходит сульфирование компонентов битума с образованием сульфокислот, окислительные и каталитические реакции с участием образовавшихся сульфокислот. Поэтому при замене серной кислоты необходимо выбрать такие вещества, которые будут являться хорошими окислителями для битума, способны к связыванию молекул битума

между собой посредством составляющих абсорбент веществ, неопасны для человека и имеют низкую себестоимость. В качестве возможных окислителей были испытаны концентрированная ортофосфорная кислота, смесь ортофосфорной и серной кислот, сульфат железа (III), а также в качестве добавки было использовано поверхностно-активное вещество (ПАВ) ОП-10. Синтез целевого продукта с новыми компонентами протекал по той же схеме, что и синтез известного асфальтосмолистого олигомера в лабораторных условиях.

Процесс синтеза асфальтосмолистых олигомеров при воздействии ортофосфорной кислотой проходит более мягко, чем при окислении серной кислотой, продукт получается более пластичным (табл. 4).



Таблица 4

Сравнение свойств асфальтосмолистых олигомеров при использовании различных окислителей (с применением абсорбента А-2 производства Республики Татарстан)

Показатель	Прототип	Образец				
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Состав	Битум А-2 H ₂ SO ₄	Битум А-2 H ₃ PO ₄	Битум А-2 H ₂ SO ₄ H ₃ PO ₄	Битум А-2 Fe ₂ (SO ₄) ₃	Битум А-2 H ₂ SO ₄ ОП-10	Битум А-2 H ₂ SO ₄ Пеногаситель
Температура размягчения по КиШ, °С	87,3	85,17	96,83	91,42	90,3	100,5
Температура хрупкости по Фраасу, °С	-20	-15	-20	-5	-10	-10
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	49	58,2	30,8	24,8	32,2	15,4
Растяжимость при 25°С, см	3,7	5	2,9	3,7	3	3,5
Адгезия к металлической подложке при 25°С, Н/мм ²	0,233	0,2	0,287	0,3	0,325	0,324
Площадь отслаивания при катодной поляризации, см ²	4,1	3,95	4,03	4,51	4,3	4,61
Растворимость в сольвенте, %	99,7	99,6	99,8	99,5	99,4	99,7
Водонасыщение, %	2,55	0,75	0,39	1,1	0,678	0,37

При окислении ортофосфорной кислотой вскипания реакционной массы не происходит, в отличие от процесса синтеза с использованием серной кислоты, благодаря чему увеличивается выход продукции и снижается ее себестоимость. При использовании в качестве окислителя сульфата железа (III) процесс окисления занимает больше времени, чем при окислении серной кислотой, синтез проходит более мягко, однако присутствие в смеси одновременно сульфат-ионов и ионов железа способствует увеличению адгезии к стали, которая является важнейшей характеристикой при производстве изоляционных материалов.

По причине того, что реакции поликонденсации при синтезе асфальтосмолистых олигомеров являются экзотермическими, происходит вскипание реакционной смеси, что не позволяет загружать промышленные реакторы полностью, а лишь только на 50%. Для предотвращения вспенивания реакционной смеси был применен пеногаситель. В результате добавления около 0,5% пеногасителя в реакционную смесь удастся значительно снизить вскипание смеси, что увеличивает выход целевого продукта и достигается экономический эффект при промышленном производстве изоляционных материалов на основе битума.

Таким образом, полученные составы по своим характеристикам соответствуют ГОСТ Р 51164-98 и по многим параметрам превосходят

известные в настоящее время изоляционные материалы для стальных магистральных трубопроводов.

1. Введение в смесь ортофосфорной кислоты приводит к уменьшению температуры размягчения конечного продукта, а наличие в составе мастики при ее приготовлении ортофосфорной кислоты, известной как преобразователь ржавчины, позволит наносить покрытие на трубы с низкой степенью очистки.

2. Использование вместо серной кислоты сульфата железа (III) в качестве окислителя может быть полезно в том случае, когда надо исключить влияние кислой среды даже в незначительном количестве при использовании данного вида мастичной композиции.

3. Добавление в смесь ПАВ ОП-10 делает смесь более гомогенной, препятствует пенообразованию и присутствию в смеси воздушных пузырьков.

4. Добавление в композицию незначительного количества пеногасителя позволяет проводить окисление продукта при более высоких по сравнению с прототипом температурах, тем самым увеличивая скорость протекания реакции, предотвращает вскипание реакционной смеси и повышает конечный выход продукта, а также увеличивает твердость покрытия и растяжимость, что улучшает эксплуатационные свойства мастич-



ной композиции. Добавление пеногасителя также позволяет увеличить скорость подачи кислоты в реакционную смесь в несколько раз, тем самым значительно сокращая время синтеза продукта. При этом увеличиваются как выход продукта, так и загрузка реактора, которая достигает 90–95%. Обеспечивается более высокая гомогенизация продукта по сравнению с прототипом и повышается его качество за счет улучшения физико-химических свойств.

Список литературы

1. Кравцов В. В., Черкасов Н. М., Гладких И. Ф., Шингаркина О. В. Неметаллические материалы и покрытия

в противокоррозионной технике. СПб. : Недра, 2008. С. 5–6.

2. Ржевская С. В. Материаловедение : учебник для вузов. М. : Логос, 2004. С. 131.
3. Черкасов Н. М., Гладких И. Ф., Гумеров К. М., Субаев И. У. Асмот и новые изоляционные материалы для подземных трубопроводов. М. : Недра, 2005. С. 155.
4. Гун Р. Б. Нефтяные битумы : учеб. пособие для рабочего образования. М. : Химия, 1989. С. 152.
5. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии / под ред. И. В. Семановой. М. : Физматлит, 2002. С. 237.
6. ГОСТ Р 51164-98. Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии. М., 1999.

УДК 543.4

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ СЕРЕБРО–КАДМИЙ И НИКЕЛЬ–КОБАЛЬТ ХЕМОМЕТРИЧЕСКИМИ АЛГОРИТМАМИ МЕТОДА НЕЗАВИСИМЫХ КОМПОНЕНТ

А. М. Цикин, Ю. Б. Монахова,
М. М. Бурашникова, С. П. Муштакова

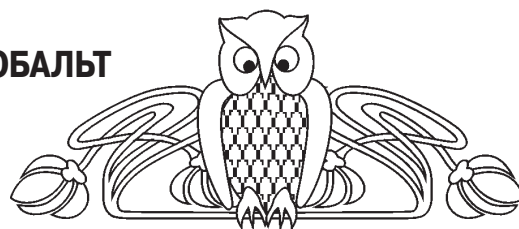
Саратовский государственный университет
E-mail: yul-monakhova@mail.ru

Качественный и количественный анализ химических веществ и их смесей является основной задачей химика-аналитика, при этом одним из методов, пригодным для решения поставленных задач, является спектроскопия в различных областях. Благодаря своим преимуществам (экспрессность, доступность методик анализа и приборов, их относительно невысокая стоимость) спектроскопический анализ находит широкое применение. Однако при любом его виде (спектроскопия в инфракрасной, ультрафиолетовой и видимой областях спектра, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, рентгенофлуоресцентная спектроскопия) проблема анализа смесей соединений, характеризующихся высокой степенью взаимного перекрытия спектров, существует, и ее решение актуально. В частности, при рентгенофлуоресцентном анализе систем, в состав которых входят попарно соединения серебра и кадмия, кобальта и никеля, возникает проблема определения указанных компонентов ввиду высокой степени взаимного перекрытия их спектров. Для решения этой задачи были апробированы различные хемометрические алгоритмы декомпозиции спектральных смесей сложного состава, базирующиеся на методе независимых компонент. **Ключевые слова:** хемометрика, рентгенофлуоресцентный анализ, метод независимых компонент.

X-Ray Fluorescence Analysis of Silver–Cadmium and Nickel–Cobalt Systems by Chemometric Algorithms of Independent Component Method

А. М. Tsikin, Yu. B. Monakhova,
M. M. Burashnikova, S. P. Mushtakova

Qualitative and quantitative analysis of chemical substances and mixtures is the main objective for analytical chemist, and one of the



main methods suitable for the task is spectroscopy in different areas. Due to its advantages (speed, the accessibility of analysis techniques and instruments and their relatively low cost) spectroscopic analysis is widely used. However, regardless of its form (spectroscopy in the infrared, ultraviolet and visible regions of the spectrum, nuclear magnetic resonance spectroscopy, x-ray fluorescence spectroscopy) the problem of complex mixtures analysis, which characteristic is a high degree of individual components spectra overlap, exists, and its solution is important. In particular, during X-ray fluorescence analysis of systems which contain pairwise silver compound and cadmium, cobalt and nickel, the problem of determining these components exists due to the high degree of reciprocal overlapping of spectra. To solve this problem we tested the variety of complex mixtures spectral decomposition chemometric algorithms, based on the independent component method.

Key words: chemometrics, X-ray fluorescence analysis, independent component method.

Введение

Метод независимых компонент (МНК) в его линейном варианте базируется на представлении модели анализируемой смеси в виде следующего произведения.

$$X = A \cdot S,$$

где X – $M \times N$ – матрица из M измеренных спектров смесей, S – $K \times N$ – матрица из K неизвестных спектров «чистых» компонент, A – $M \times K$ – матрица смешивания (неизвестных концентраций), N – число отсчетов в спектрах по длине волны.