

## НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

УДК 539.3

*А. А. ПОДДУБНЫЙ, кандидат физико-математических наук, О. А. ЕРМОЛОВИЧ, кандидат технических наук, К. В. ЕФИМЧИК, магистрант, Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель, Ж. Н. ГРОМЫКО, преподаватель, Гомельский государственный медицинский университет, Республика Беларусь*

### ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ЖИДКИХ ОТХОДОВ НЕФТИ

Предлагается разработка технологии получения композиционных материалов на основе химически модифицированных полиолефинов и жидких отходов нефти с улучшенными технологическими, деформационно-прочностными характеристиками и способностью к ингибированию коррозионных процессов.

**Введение.** В настоящее время большинство предприятий нашей республики в результате своей деятельности производит огромное количество отходов различного состава. На рисунке 1 приведены некоторые отходы, составляющие большую часть вторсырья, использование которых является важной задачей любой компании.



Рисунок 1 – Основные виды отходов промышленного и бытового назначения, образующиеся на территории Республики Беларусь:

*а* – пластиковые бутылки; *б* – пластиковая тара; *в* – б/у автомобильные шины; *г* – отходы древесины; *д* – проливы нефтепродуктов

Мощный комплекс химических и нефтехимических заводов, расположенных на территории Республики Беларусь, также производит немалое количество отходов, являющихся ценным сырьем, а их складирование оказывает негативное влияние на окружающую среду.

Предметом наших исследований были выбраны отходы нефтеперерабатывающих предприятий, образующиеся при добыче, переработке и применении нефти. Количество таких отходов постоянно увеличивается в связи с возрастающими объемами производства, которые диктуются рынком потребления. Основными источниками загрязнений нефтью и нефтепродуктами являются добывающие предприятия, системы перекачки и

транспортирования, нефтяные терминалы и нефтебазы, хранилища нефтепродуктов, железнодорожный, речной и морской транспорт, автозаправочные комплексы и станции.

**Обоснование научного исследования.** Обострение глобальных проблем экологии, энерго- и ресурсосбережения выдвинуло в круг приоритетных задач материаловедения разработку новых и усовершенствованных методов утилизации отходов нефтепродуктов. Однако решить такую задачу сложно и технически, и технологически, потому что такие отходы – это многокомпонентные устойчивые, агрегативные физико-химические системы, горючие, неоднородные по составу, содержащие в качестве примесей глину, песок, воду, частицы металлов, органические и неорганические вещества и др. [1]. По результатам многих исследований в отходах нефтепродуктов соотношение компонентов, воды и механических примесей (частицы песка, глины, ржавчины и т. д.) колеблется в очень широких пределах: углеводороды составляют 5–90 %, вода – 1–52 %, твердые примеси – 0,8–65 %. Как следствие столь значительного изменения состава отходов нефтепродуктов – диапазон изменения их физико-химических характеристик тоже очень широк. Плотность отходов нефтепродуктов колеблется в пределах 830–1700 кг/м<sup>3</sup>, температура застывания от –3 до +80 °С.

Условно отходы нефтепродуктов можно разделить на несколько категорий:

- 1) жидкие, образующиеся при добыче, бурении, транспортировке, хранении нефти;
- 2) концентрированные твердого типа, например, образующиеся в результате проливов, аварий и смешении с почвогрунтом.

В настоящее время утилизация отходов нефтепродуктов производится по нескольким направлениям. В случае содержания отходов нефтепродуктов около 30 %, с теплотой сгорания 13–21 МДж/кг (3000–5000 ккал/кг), соизмеримой с теплотой для антрацита и каменного угля, применяют их сжигание. Возможным является применение пиролиза, в результате чего получают до 10 % газообразных продуктов (большая часть их может быть утилизирована в качестве топлива), до 30 % нефтяного конденсата (который может быть переработан в нефтепродукты или использован как топливо) и около 50 % порошкообразного продукта, уже не содержащего нефтепродукты. Наиболее распространенным

видом утилизации отходов нефтепродуктов является их сжигание в специальных печах. Выделяющаяся при сгорании тепловая энергия используется по назначению, а зола не содержит вредных компонентов. Перспективными являются биотехнологические методы, основанные на ферментативной обработке углеводов, входящих в состав нефтепродуктов. Рассматриваемые методы основаны на разделении веществ на компоненты, которые характеризуются многоэтапностью процесса, необходимостью обеспечения дорогостоящим оборудованием, и при этом сопровождающиеся образованием дополнительных побочных продуктов, требующих последующей утилизации.

Мы предлагаем технологию использования жидких отходов нефтепродуктов без дополнительной переработки, в качестве наполнителя полимерных материалов с широким спектром их применения.

Использование нефтесодержащих добавок в качестве наполнителей полимерных материалов может стать эффективным решением ряда экологических и социальных проблем, а также позволит частично снизить применение дорогостоящих методов утилизации.

**Материалы и методы исследования.** Объектом исследования служили пленочные и блочные образцы, на основе смеси ПЭНД марки 277-03 (ГОСТ 16338). В качестве модификаторов полимерной матрицы использовали жидкие отходы нефти, образующиеся при добыче, содержание которых в опытных образцах составляло от 5 до 50 мас. %. Опытные образцы изготавливали в лабораторных условиях путем смешения порошкообразного ПЭНД и отходов жидкой нефти, отобранной из скважины № 70 Осташковичского месторождения. Пленочные образцы в лабораторных условиях готовили методом горячего прессования порошкообразных композиций на гидравлическом прессе ПППР с электрообогреваемыми плитами при температуре  $150 \pm 5$  °С и давлении 5 МПа. Цилиндрические образцы изготавливали путем экструзионного смешения механической смеси компонентов в одношнековом экструдере с последующей грануляцией полученного композита. В дальнейшем композиционный гранулят разогревали при температуре  $170 \pm 5$  °С с последующим заполнением форм в виде цилиндров диаметром 7 мм и высотой 40–50 мм. В таблице 1 представлены пленочные и блочные образцы, сформированные на основе смеси ПЭНД с содержанием жидких отходов нефти от 20 до 50 мас. %.

Физико-механические характеристики разработанных пленочных композиционных образцов оценивали в соответствии с ГОСТ 14236 «Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение». Испытания проводили на разрывной машине Instron (США) в соответствии с ГОСТ 14235, при скорости нагружения 50 мм/с. Рассчитывали среднее арифметическое значение определяемого параметра по результатам пяти повторных измерений.

Анализ физико-механических характеристик разработанных композиционных материалов на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД), наполненного жидкими отходами нефти, показал значительное снижение разрушающего напряжения при растяжении исследуемых материалов, которое наблюдается в области содержания нефти более 20–25 мас. %, что свидетельствует о

целесообразности создания таких материалов с концентрациями до 15–20 мас. % [2].

Отмечается экстремальная зависимость эластичности пленочных образцов, содержащих 15 мас. %, что вероятно, обусловлено гомогенизацией смеси «полимер – нефть» в связи с равномерным распределением молекул нефти между макромолекулами ПЭНД, снижением межмолекулярного взаимодействия цепей полимера и, как следствие, увеличением относительной деформации.

Таблица 1 – Внешний вид образцов на основе смеси ПЭНД и жидких отходов нефти разного состава

Полученные образцы	Состав
	ПЭНД – отходы нефти (20–25 %)
	ПЭНД – отходы нефти (50 %)
	Фрагмент пленочного образца состава ПЭНД – отходы нефти (50 %)

Оптико-микроскопические исследования пленочных материалов свидетельствуют о том, что при содержании нефти от 20–50 мас. % структура опытных образцов приобретает слоистый характер. На рисунке 2 показана плотная, но очень тонкая поверхностная пленка, покрывающая срединную пористую часть образца, легко отделяемая от следующего слоя.

Пористый характер опытных образцов под отслоенной поверхностной пленкой хорошо заметен на рисунке 3.



Рисунок 2 – Слоистая структура образца с содержанием нефти 20 мас. %

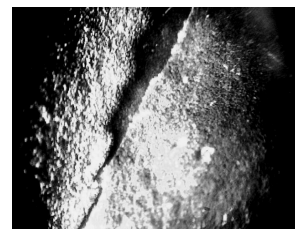


Рисунок 3 – Пористая поверхность образца с содержанием нефти 20 мас. % под отслоенной поверхностной пленкой

В середине снимка (см. рисунок 3) видна тень от края отслоенной поверхностной пленки. Слева от нее пористая поверхность образца. Поверхностная пленка гладкая и сплошная. По-видимому, ее образование обу-

словлено выдавливанием нефти из поверхностного слоя образцов за счет применяемого давлением при формировании образцов методом прессования.

Результаты изучения структуры исследуемых материалов методом атомно-силовой микроскопии приведены на рисунке 4. Анализ морфологии поверхности пленочных и цилиндрических образцов, содержащих небольшое количество жидких отходов нефти 5–10 мас. % (рисунок 4, а), характеризуется наличием сравнительно крупных структурных элементов, которые можно связать с дефектами формообразующих пластин. По мере увеличения содержания пластификатора, в составе образцов начинает проявляться 20–40 мас. % (рисунок 4, б, в) и, наконец, окончательно формируется (50 мас. % (рисунок 4, г) сеть более мелких структурных образований, что можно объяснить формированием полимерного каркаса и системы взаимосвязанных пор, заполненных пластификатором.

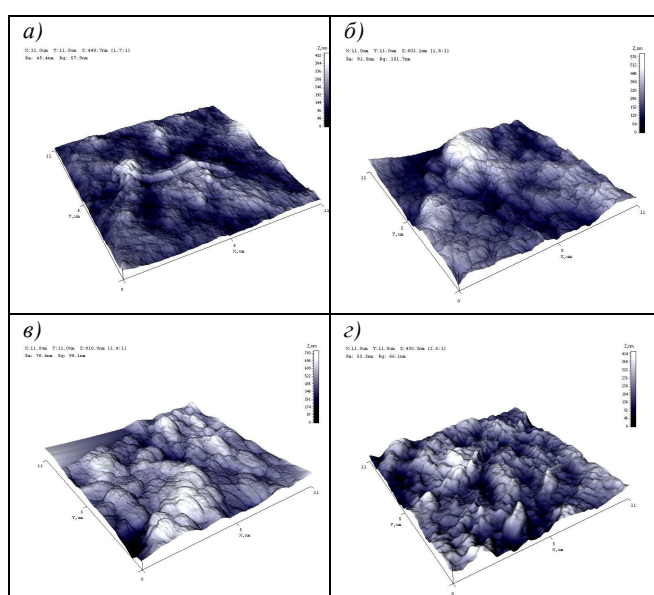


Рисунок 4 – Структура пленочных образцов на основе ПЭНД с содержанием жидких отходов нефти, мас. %:  
а – 10; б – 20; в – 30; г – 50

Эти данные коррелируют с результатами исследования физико-механических свойств полимерных материалов, содержащих жидкие отходы нефти, свидетельствуя об интенсификации процессов самопроизвольного отделения фаз (синерезиса), в случае введения в полимерную матрицу жидких отходов нефти более 20 мас. %. При увеличении содержания жидких отходов нефти до 50 мас. % наблюдается снижение прочностных и диффузионных свойств образцов, обусловленное формированием дефектного полимерного каркаса с большим количеством пор, благоприятствующих выведению жидкой фазы на поверхность образцов.

Так как в состав нефти входит огромное количество веществ, большая часть из которых – жидкие углеводороды (примерно 80–90 % по массе) и гетероатомные органические соединения (4–5 %), преимущественно сернистые, азотистые, кислородные и т. д., мы предположили, что компоненты нефти в составе разработанных материалов могут придавать новым материалам специфические свойства, например, выступать в качестве ингибитора коррозии.

С этой целью была проведена оценка антикоррозионной эффективности разработанных материалов по отношению к металлоизделиям – металлическим образцам (пластинам) размером 50×50×0,5 мм (сталь 3 – листовая прокат, одна поверхность полированная). Консервация металлических пластин проводилась путем изоляции каждого образца в отдельную упаковку из разработанного пленочного материала размером 60×60 мм с последующим термосклеиванием краев. Для создания имитационных условий, близких к естественным, был сделан искусственный дефект в центре упаковки.

Ускоренные коррозионные испытания пленочных разработанных образцов проводили в центральной заводской лаборатории Государственного предприятия «ГЗЛиН» в соответствии с требованиями ГОСТ 9.905 «Методы коррозионных испытаний» на основании определения показателей коррозии (изменение массы и площади поражения) в соответствии с ГОСТ 9.908 «Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости».

Коррозионные испытания разработанных блочных образцов проводили в камере циклической коррозии Q-FOGCSST 600 компании Q-Lab (США) по ГОСТ 9.707 «Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение». Исследования антикоррозионной эффективности блочных образцов по отношению к металлоизделиям проводили следующим образом: металлические пластины помещали в емкости, заполненные цилиндрами, которые изготовлены методом литья.

Полученные результаты свидетельствуют о достаточной коррозионной эффективности разработанных пленочных и блочных композиционных материалов, что подтверждается фиксацией незначительных следов коррозии на образцах, упакованных в разработанный пленочный материал по сравнению с контрольным образцом без упаковки. Ингибирующая эффективность разработанных материалов обусловлена формированием на поверхности металлических образцов адсорбированной защитной пленки, препятствующей проникновению молекул кислорода к поверхности металлоизделий. В настоящее время нами проводятся лабораторные испытания по разработке аналогичных материалов на основе смесей вторичных и первичных полиолефинов, модифицированных отходами нефтепереработки, которые также могут эффективно использоваться в качестве основы для создания подобных материалов [3].

**Область применения композиционных материалов на основе полиолефинов и жидких отходов нефти.** Разработанные материалы конкурентоспособны и могут быть использованы как конструкционные, гидроизоляционные [4] и антикоррозионные материалы.

В зависимости от процентного соотношения компонентов возможно изготовление широкого спектра материалов с заданными свойствами. Для усиления ингибирующего эффекта разработанных материалов при использовании в экстремальных условиях рекомендовано 1–3 мас. %.

С помощью метода литья под давлением возможно формирование изделия разнообразных конфигураций, обладающих различной массой, заданными свойствами, цветом и толщиной стенок, изготовление как единичных



изделий, так и крупных партий. Например, рекомендовано применение разработанных составов для формования:

1) листовых материалов, применяемых для изготовления перегородок (арматуры) в ящиках с оружием и боеприпасами;

2) цилиндрических вкладышей, используемых в качестве заполнителей стволов оружия большого калибра;

3) стружки для наполнения в ящиках при хранении металлоизделий, которая выступает в качестве компенсирующего материала, обеспечивающего смягчение ударов при транспортировке и погрузочных операциях;

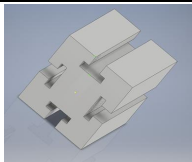
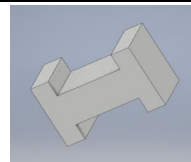
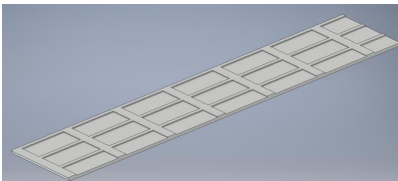
4) упаковочного материала для хранения и транспортировки металлоизделий из различных металлов и сплавов;

5) наполнителя при производстве тротуарных дорожек, плит и т. д.;

6) конструкционных элементов сборно-разборных нежилых зданий (сооружений), учебно-полевых центров, макетов техники.

В таблице 2 представлены спроектированные конструкции из предлагаемого нового материала, которые необходимы в каждой отрасли строительства.

Таблица 2 – Унифицированные элементы конструкций

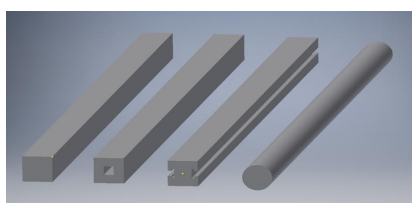
Конструкции		Применение
		Быстровозводимые здания и сооружения
		Дорожные маты. Строительство временных дорог колейного типа, строительных площадок

Получено 11.11.2019

**A. A. Poddubny, O. A. Yermalovich, K. V. Yefimchyk, Zh. N. Hromyko.** Functional composite materials based on polyolefins and liquid oil waste.

It is proposed to develop a technology for producing composite materials based on chemically modified polyolefins and liquid oil wastes with improved technological, deformation-strength characteristics and the ability to inhibit corrosion processes.

Окончание таблицы 2

Конструкции	Применение
	Ограждение территорий

**Вывод.** Разработанные материалы на основе ПЭНД и жидких отходов нефти сочетают в себе удовлетворительные физико-механические характеристики, обладают высокой антикоррозионной эффективностью, отвечают требованиям, предъявляемым к таким материалам, и могут быть рекомендованы к промышленному производству.

Кроме того, использование данных материалов, в зависимости от процентного соотношения компонентов, позволяет эффективно применять их в виде жидких, эластичных и твердых материалов.

Одновременно с изготовлением данных материалов выполняются требования главы государства по эффективной переработке вторичного сырья.

#### Список литературы

1 **Рахимов, Б. Б.** Источники образования нефтесодержащих отходов / Б. Б. Рахимов, М. Н. Цуканов // Молодой ученый. – 2014. – № 21. – С. 222–224.

2 **Громыко, Ж. Н.** Физико-механические характеристики материала на основе полиэтилена, модифицированного природными углеводородами / Ж. Н. Громыко, А. С. Неверов, О. А. Ермолович // Полимерные материалы и технологии. – 2019. – № 1. – С. 79–87.

3 Разработка композиционных материалов на основе смесей полиолефинов и отходов нефтепереработки / Ж. Н. Громыко [и др.] // ПОЛИКОМТРИБ–2019 : тезисы докладов Международ. науч.-техн. конф. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2019. – С. 101.

4 **Громыко, Ж. Н.** Гидроизоляционные свойства полиэтиленовых пленок, модифицированных нефтью / Ж. Н. Громыко, А. С. Неверов, О. А. Ермолович // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – № 1. – С. 62–66.