

На правах рукописи

РЕШЕТОВ Вячеслав Александрович

МЕТОДОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ПРИРОДНОГО И
ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Специальность 05.17.06. — Технология и переработка полимеров и
композитов

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук



Саратов 2004

Диссертация выполнена в Саратовском государственном университете
имени Н. Г. Чернышевского

Научный консультант - доктор химических наук, профессор
Казаринов Иван Алексеевич

Официальные оппоненты: - доктор технических наук, профессор
Лебедев Виктор Николаевич
- доктор технических наук, профессор
Студенцов Виктор Николаевич
- доктор химических наук, профессор
Дмитриенко Александр Олегович

Ведущая организация - Санкт-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров

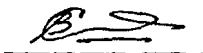
Защита состоится « 28 » _____ июня _____ 2004г. в 13⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при Саратовском государственном техническом университете по адресу: 410054, г. Саратов, Политехническая 77, главный корпус, 319 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале научно-технической библиотеки Саратовского государственного технического университета.

Автореферат разослан « 21 » _____ мая _____ 2004 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета



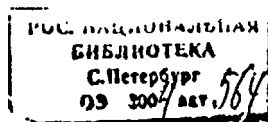
Ефанова В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Производство композиционных материалов (КМ) на основе многокомпонентного природного и техногенного сырья является новым перспективным направлением современной экономики. Доступность и низкая стоимость сырья, малые энергетические, транспортные и накладные расходы, снижающие себестоимость композитов, и, вместе с тем, высокие договорные цены и спрос на внутреннем и внешнем рынках создают предпосылки для увеличения объемов их производства. Главной причиной, сдерживающей развитие производства композитов с использованием многокомпонентного сырья (МС), является недостаточная разработанность научных и технологических основ их получения. Не установлены взаимосвязи между характеристическими функциями, параметрами процессов изготовления композитов и их эксплуатационными показателями; не определены критерии выбора связующих; не учтены факторы сложности и изменения химического состава, фазовой неоднородности, негативного влияния отдельных компонентов сырья; не разработаны способы получения композитов на основе МС без дополнительного применения связующих; не обеспечена экологическая безопасность производства КМ. Решение указанных проблем представляется актуальным.

Масштабность задач существенно возрастает в связи с необходимостью утилизации огромных количеств многокомпонентного техногенного сырья для решения серьезных экономических, экологических и социальных проблем регионов. Всего на территории страны в отвалах и хранилищах накоплено 80 млрд т твердых отходов, в том числе токсичных и канцерогенных 1,6 млрд т. Ежегодно в России образуется 7 млрд т вторичного сырья, в т.ч. 600 млн т металлургических шлаков, 200 млн т фосфогипса, сотни млн т продуктов обогащения руд, углей, сланцев, нефтяных шламов, зольных остатков и др. Однако лишь 2-18 % вторичного сырья, в том числе 4% фосфогипса, 10% зол и шламов, 18% металлургических шлаков находит в России промышленное применение. Поэтому повышение степени использования в хозяйственном обороте многокомпонентного природного и техногенного сырья является самостоятельной актуальной задачей.

Исследования проводились в рамках Российских научно-технических программ: «Новые конструкционные и функциональные материалы» (г. Москва, Московский авиационный технологический университет) и «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья» (г. Санкт-Петербург, государственный технологический университет растительных полимеров), конкурса грантов по фундаментальным исследованиям в области архитектуры и строительных наук (г. Томск, государственный архитектурно-строительный университет), Межвузовской научно-технической программы: «Переработка горючих сланцев Поволжья» (г. Саратов, государственный технический университет), Региональных научно-технических программ: «Проблемы развития индустриального комплекса и социальной экономической сферы Саратовской области» (г. Саратов, научный центр РАН) и «Промышленная экология Нижнего Поволжья» (г. Саратов, государственный технический университет), а также в рамках договорных исследований с предприятиями г.г. Санкт - Петербург, Самара, Краснодар, Волгодонск, Саратов, Энгельс, Балаково.



Цель и задачи работы.

Целью исследования являлась разработка методологии переработки различных видов многокомпонентного природного и техногенного сырья и получения композиционных материалов на его основе.

Основные задачи исследования:

- теоретическое обоснование выбора главной характеристической функции процесса получения композитов и установление её связи с основными физико-химическими параметрами и эксплуатационными показателями твердых материалов;
- разработка физико-химических критериев прогнозирования и оптимизации свойств твердых материалов;
- термодинамический анализ фазового состава многокомпонентного сырья, фазовых и химических превращений компонентов в процессе производства композиционных материалов;
- оптимизация процессов получения композитов путем компьютерного графического моделирования их в векторных полях, семействах гиперповерхностей и квазиравновесных фазовых диаграммах;
- исследование термокинетических закономерностей процессов переработки сырья для получения композиционных материалов;
- определение технологических условий формования КМ на основе многокомпонентного сырья без дополнительного применения связующих;
- разработка и патентование новых составов и способов получения композиционных материалов на основе многокомпонентного сырья с применением различных связующих;
- разработка дифференциально - интегрального сканирующего калориметра с повышенной температурной и калориметрической чувствительностью.

Научная новизна работы.

1. Предложена новая методология получения композиционных материалов на основе многокомпонентного природного и техногенного сырья, сущность которой состоит в разработке и применении на практике: теоретической концепции выбора главной характеристической функции; установленных связей её с параметрами процесса получения и эксплуатационными показателями твердых материалов; физико-химических и информационных критериев выбора матриц; системы компьютерных графических исследований; технологических приемов изготовления, обеспечивающих достижение композитами предельно высоких эксплуатационных свойств и многофункциональности в рамках родственных классов.

2. Теоретически и экспериментально доказано, что главной характеристической функцией процессов получения композиционных материалов является удельная энтальпия их образования (ЛН, кДж/г). Впервые установлено, что зависимости важнейших эксплуатационных параметров твердых материалов χ (пределов прочности при растяжении и сжатии, твёрдости по Бринеллю, температурного коэффициента линейного расширения, тепло - и электропроводности, скорости распространения звука и др.) от величины удельной энтальпии образования ДН носят степенной характер $\chi = \Delta H^n$, где n - показатель степени, зависящий от класса твердого материала и вида внешнего воздействия. Впервые установлен экстремальный характер зависи-

мостей удельной энтальпии образования твердых материалов от важнейших физико-химических параметров - плотности (удельного объема) и удельной теплоемкости в области 3,2-4,1 г/см³ и 0,5-0,8 Дж/г-К соответственно.

3. Впервые установлено, что зависимости эксплуатационных показателей твердых материалов от плотности и удельной теплоёмкости имеют экстремальный характер с максимумами (точками перегиба) в областях 1,5-5,0 (оптимально 3,2-4,1)г/см³ и 0,4-1,2 (оптимально 0,5-0,8)Дж/гК соответственно. С целью достижения твёрдыми материалами предельно высоких эксплуатационных показателей и многофункциональности запатентован способ (патент РФ №2180742), основанный на поэтапном изменении плотности и удельной теплоемкости и доведении их до оптимальных значений 3,2-4,1 г/см³ и 0,5-0,8 Дж/г-К. Согласно этому принципу разработан краткий алгоритм исследования многокомпонентного сырья и получения композитов.

4. На основе системного исследования элементного, компонентного, фазового состава, пористой структуры, определения плотности и удельной теплоемкости, функциональных групп различных видов многокомпонентного сырья современными физико-химическими методами (лазерным микроспектральным, рентгенофазовым, масс-, ИК- и УФ- спектроскопическим, комплексным термографическим, ртутным порометрическим, денси- и калориметрическим, диэлектрическим и др.) разработан общий алгоритм прогнозирования и оптимизации эксплуатационных свойств композиционных материалов с различными связующими продуктами.

5. С использованием аналитического аппарата термодинамики равновесных и неравновесных процессов разработаны в форме уравнений и неравенств критерии выбора связующих и видов многокомпонентного сырья для получения композиционных материалов с учетом объемных и поверхностных явлений, роли химических превращений компонентов, оценки их фазовой и диффузионной устойчивости.

6. Для оптимизации характеристических функций процессов получения КМ предложена система компьютерных графических исследований их в векторных полях, семействах гиперповерхностей и фазовых диаграммах в зависимости от важнейших физико-химических параметров: изменения удельной теплоемкости; температуры, изобарного потенциала и энтропии образования вещества из элементов при стандартных условиях; числа и содержания компонентов.

7. На основе определения кинетических параметров (энергии активации и порядка реакции) основных стадий процессов термоокислительной деструкции органического вещества различных видов многокомпонентного сырья, а также динамики их изменения от степени превращения произведен выбор оптимальных температурно-временных режимов термообработки сырья для формирования композитов.

8. Запатентованы новые способы получения (патенты РФ №№ 2074237, 2041827, 2085565, 2193578) композиционных материалов только на основе многокомпонентного сырья без дополнительного применения связующих.

9. Запатентованы новые составы и способы получения (патенты РФ №№ 2173323, 2155796, 2143451, 2139420, 2134281, 2125065, 2055033, 2193578) композиционных материалов с применением различных видов многокомпонентного сырья и связующих.

10. Экспериментально доказана целесообразность переработки в КМ двух (несколько) видов многокомпонентного сырья (патент РФ № 2155796).

11. На основе оценки вкладов межмолекулярного (межатомного) взаимодействия пар компонентов в МС дан прогноз существенного улучшения свойств КМ в области оптимальных расстояний между молекулами. Вместе с тем теоретически обоснован и экспериментально подтвержден эффект резкого ухудшения эксплуатационных показателей КМ при гиперпрессовании. Выведено уравнение зависимости предела прочности композитов от давления прессования: а) $\sigma = \sigma_{\max} [1 - (p - p_{\text{крит}})/p_{\text{крит}}]^n$ при $p < p_{\text{крит}}$, $n < 1$; б) $\sigma = \sigma_{\max} [1 - (p_{\text{крит}} - p)/p]^n$ при $p > p_{\text{крит}}$, $n > 1$.

12. Разработан информационный экспресс-метод выбора полимерных, органических и неорганических матриц для получения КМ на основе многокомпонентного сырья.

Практическая значимость. Организованы малотоннажные и опытные производства широкого ассортимента композиционных материалов для различных отраслей народного хозяйства: термо-, механоударо- и вибростойкие адгезивы-расплавы на основе сэвилена (пат. № 2143451) и битума; топливные брикеты на основе нефтешламов (пат. № 2193578); пастель художественная масляная и маркировочные карандаши (пат. № 2135538); перламутровый пигмент (пат. №№ 2085565, 2134281); негорючие теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла и цемента (пат. № 2177922); нефтяные тампонажные составы (пат. №№ 2139420, 2139412); гипсовые конструкционно-теплоизоляционные блоки и вяжущие продукты; радиационно-стойкие монолитные эпоксидно-силоксановые покрытия; гидрофобные заполнители для восстановления замочких кабелей связи и соединительных муфт и др.

В практику лабораторных исследований и учебный процесс введен сопряженный с ПЭВМ дифференциально - интегральный сканирующий калориметр (ДИСК), базирующийся на аналого-цифровых преобразователях и обладающий повышенной температурной и калориметрической чувствительностью.

Методологические разработки используются автором при чтении лекционного курса: «Физическая химия композиционных материалов» и при выполнении курсовых и дипломных работ на химическом факультете Саратовского государственного университета.

Результаты работы внедрены в производство КМ на различных предприятиях: Управление Приволжской Железной Дороги, ЗАО «Покровские фильтры» (г. Энгельс), ОАО «Электроисточник», ООО НПП «Самотлор» (г. Самара), Санкт-Петербургский отраслевой НИИ связи, НПАО «Лакокраска», ООО «Перелюбская горная компания», ООО НПП «Дизельавтоматика», ООО «Центр экологического аудита и экспертизы», что подтверждено соответствующими актами.

Составы и способы изготовления других композитов, например: резиновых изделий и формового эбонита (пат. №№ 2125065, 2173323); сланцевых водо- и хемостойких плит (пат. № 2074237); древесных прессматериалов без связующих продуктов (пат. № 2041827) и с термопластичными связующими продуктами; эпоксидных клеев; асфальтобетона и битумных мастик (пат. № 2055033); лакокрасочных материалов с наполнителями из МС, цветных нефриттованных легкоплавких глазурей, используются в ОКР предприятий Российской Федерации.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методология получения композиционных материалов на основе многокомпонентного природного и техногенного сырья с предельно высокими эксплуатационными показателями и многофункциональностью.

2. Степенной характер зависимостей эксплуатационных показателей твердых материалов (пределов прочности при растяжении и сжатии, твёрдости по Бринеллю, температурного коэффициента линейного расширения, тепло - электропроводности, скорости распространения звука) от величины убыли удельной энтальпии их образования. Экстремальный характер зависимостей величины убыли удельной энтальпии образования твердых материалов от плотности и удельной теплоемкости в областях 1,5-5,1 (3,2-4,1) г/см³ и 0,4-1,2 (0,5-0,8) Дж/гК.
3. Экстремальные зависимости эксплуатационных показателей твердых (и композиционных) материалов от плотности и удельной теплоёмкости с максимумами (точками перегиба) в областях 1,5-5,0 (оптимально 3,2-4,1) г/см³ и 0,4-1,2 (оптимально 0,5-0,8) Дж/г-К. запатентованный способ прогнозирования, оптимизации, эксплуатационных показателей твёрдых материалов и вывода их на предельно высокий уровень и многофункциональность для родственных классов, основанный на поэтапном изменении плотности и удельной теплоемкости до оптимальных значений 3,2-4,1 г/см³ и 0,5-0,8 Дж/г-К (патент РФ № 2180742). Краткий алгоритм исследования многокомпонентного сырья и получения КМ с предельно высокими эксплуатационными показателями и многофункциональностью.
4. Эмпирические критерии эффективности процессов переработки сырья, получения и эксплуатации композитов в виде уравнений и неравенств, выведенных на основе анализа термодинамических и термокинетических закономерностей.
5. Компьютерная графическая система оптимизации характеристических функций в векторных полях, семействах гиперповерхностей и квазиравновесных фазовых диаграммах.
6. Способы получения композиционных материалов только на основе многокомпонентного сырья без дополнительного применения связующих, подтвержденные патентами РФ №№ 2074237, 2041827, 2085565, 2193578.
7. Составы, технологические режимы и способы получения композиционных материалов на основе многокомпонентного сырья со связующими (патенты РФ №№ 2173323, 2155796, 2143451, 2139420, 2134281, 2125065, 2055033, 2193578), а также на основе двух или нескольких видов сырья (патент РФ № 2155796).

Апробация работы. Основные положения диссертации представлялись и докладывались на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 1998); 3-ем Международном конгрессе по управлению отходами «Вэйст-Тэк» (Москва, 2003); Международных конф.: «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях» (Киев, 2003); «Современные методы и средства неразрушающего контроля и технической диагностики» (Ялта, 2003); «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2003); «Композиционные материалы в промышленности» (Ялта, 2002), «Почва, отходы производства и потребления: проблемы охраны и контроля» (Пенза, 1998), «Фазовые переходы и критические явления в конденсированных средах» (Махачкала, 1998), «Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций» (Волгоград, 1998), «Проблемы развития сланцевой промышленности в России» (Балаково, 1994); Межгосударственных конф.: «Малоотходные и энергосберегающие технологии в системе водного хозяйства» (Пенза, 1995), «Методы исследования, паспортизации и переработки отходов» (Пенза, 1994); Российских конф.: «Экологические проблемы

промышленных городов» (Саратов, 2003); «Новые химические технологии производства и применение» (Пенза, 2002), «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 1997), «Проблемы экологической безопасности Нижнего Поволжья в связи с разработкой и эксплуатацией нефтегазовых месторождений с высоким содержанием сероводорода» (Саратов, 1996); Межотраслевой конф.: «Утилизация отходов большого города» (Москва, 1993); Региональной конф.: «Проблемы химии и химической технологии» (Воронеж, 1998).

Рекламные образцы КМ и изделия экспонировались на выставке Министерства науки РФ «Инженерное искусство в развитии цивилизации» (Москва, 2003), Всероссийском научно-промышленном форуме «Россия единая» (Нижний Новгород, 2000, диплом 1 степени), Межвузовской выставке «Вузы России - народному хозяйству» (Нижний Новгород, 1995), выставке Коллегии Министерства образования РФ (Москва, 1994), Российской передвижной выставке- ярмарке «Экология и ресурсосбережение» (Саратов, 1992), Региональной выставке «Проблемы утилизации отходов производства крупного промышленного центра» (Саратов, 1992), Международной выставке-ярмарке в Финляндии (г. Хельсинки, 1991).

Вклад автора. Создано новое научное направление - физическая химия гибридных композиционных материалов на основе многокомпонентного сырья. Все основополагающие теоретические результаты, представленные в диссертации, и значительная часть экспериментальных результатов получены автором лично. Ему принадлежит основной вклад в обработку и интерпретацию результатов. Публикации, полученные в соавторстве, включены в диссертацию в той части, где автору принадлежит ведущая роль. Автор выражает искреннюю благодарность коллегам, оказавшим помощь в выполнении работы.

Публикации: Результаты работы изложены в 67 публикациях, в том числе 18 патентах РФ, 17 статьях, 32 тезисах докладов на съездах и конференциях.

Структура и объём диссертации: Диссертационная работа состоит из введения, обзора современного состояния вопроса по теме, экспериментально- теоретической части и включает 8 глав, общие выводы, библиографию, приложения. Диссертация содержит **387** страниц машинописного текста, в том числе **80** таблиц и **85** рисунков. В приложении приводятся акты внедрения результатов, а также программы, алгоритмы, таблицы и список опубликованных работ.

Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту профессору, доктору химических наук Казаринову И.А., а также сотрудникам лаборатории композиционных материалов НИИ Химии СГУ н.с. Ромадёнкиной С.Б., с.н.с. Морковину В.В. и инженеру Мызникову Д.В. за помощь в оформлении диссертации.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Литературный обзор/ Анализ научных и технологических проблем производства композиционных материалов на основе природного и техногенного сырья/

Рассмотрены состояние и перспективы развития производства композитов на основе различных видов многокомпонентного сырья (натуральных сланцев, осадков сточных вод, фосфогипса, древесных и слюдяных отходов, органоминеральных шламов, нефтяных остатков) и их компонентов. Результатом анализа являются вы-

воды о факторах, сдерживающих развитие производства композиционных материалов с применением многокомпонентного сырья: не установлены связи главной характеристической функции с параметрами процессов получения и эксплуатационными показателями твердых материалов; не определены критерии выбора связующих; не учтены факторы сложности и дрейфа фазового и химического состава; не разработаны способы получения КМ только на основе МС, т.е. без дополнительного применения связующих; не обеспечена экологическая безопасность производства композитов.

Рассмотрены современные достижения в области физической химии композиционных материалов с полимерными матрицами и различными видами наполнителей. Проанализированы подходы ведущих научных школ к созданию композитов. Выявлено, что многие вопросы получения гибридных КМ остаются открытыми. Сделан вывод о том, что оптимизацию процесса получения композитов на основе МС следует проводить по изменению характеристических функций и параметров, учитывающих все виды взаимодействия компонентов.

Разработан информационный экспресс — метод выбора полимерных, органических и минеральных матриц для производства КМ, сущность которого состоит в компьютерном сопоставлении компонентных составов сырья и композиционных материалов, а поиск матриц производится по максимальному числу совпадений компонентов в сырье и КМ.

Глава 2. Физико-химические основы получения композиционных материалов с применением многокомпонентного природного и техногенного сырья Выбор главной характеристической функции процесса получения КМ'

Предложена теоретическая концепция, согласно которой многокомпонентное сырьё рассматривается одновременно как макро- и микрообъект высшей иерархической сложности во всем многообразии взаимодействия компонентов. Сырьё первоначально тестируется на предмет получения композитов без дополнительного применения связующих. Затем проводится целенаправленный поиск связующих для получения КМ на основе МС.

Критерием эффективности процесса получения КМ и улучшения их эксплуатационных свойств является величина убыли удельной энтальпии образования (ДН, кДж/г). Чем больше АН при получении КМ из любых исходных веществ в любом агрегатном состоянии, тем выше их эксплуатационные показатели. Установлено, что наиболее высокий комплекс свойств твердых материалов и композитов достигается, если величина убыли удельной энтальпии их образования (роста удельного теплового эффекта при постоянном давлении) превышает 1,5 - 2,0 кДж/г.

Зависимости эксплуатационных показателей твердых материалов от удельной энтальпии образования

Установлено, что зависимости эксплуатационных показателей твердых, в том числе композиционных, материалов от величины удельной энтальпии их образования в пределах родственных классов имеют вид степенной функции $\chi_i = (-\Delta H_{обp})^n$, где n - показатель степени, зависящий от класса твердого вещества и вида внешнего воздействия. Для примера на рис. 2.1 представлены зависимости пределов прочности при сжатии и растяжении, твердости по Бринеллю, скорости распространения звука

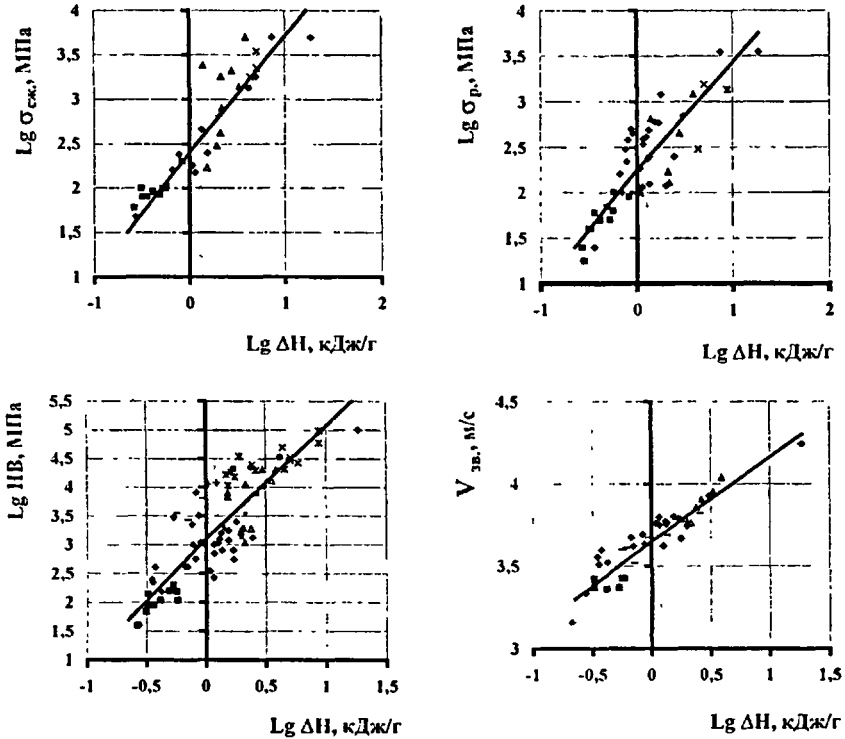


Рис 2.1. Зависимости пределов прочности при сжатии (а), растяжении (б), твердости по Бринеллю (в) и скорости распространения звука (г) от удельной энтальпии образования различных классов твердых материалов. (Каждый класс имеет индивидуальную форму обозначения) от удельной энтальпии образования твердых материалов в логарифмических координатах $lg \chi - lg \Delta H$, подтверждающие симбатную связь этих величин.

С целью высокоточного определения величины удельной энтальпии образования КМ разработана принципиальная схема и ЭВМ - программа работы дифференциально - интегрального сканирующего калориметра (ДИСК), сопряженного с компьютером и современными аналого-цифровыми преобразователями, обладающего повышенной температурной и калориметрической чувствительностью.

Зависимости удельной энтальпии образования твердых материалов от плотности и удельной теплоемкости

Установлен экстремальный характер зависимостей удельной энтальпии образования различных классов твердых материалов от важнейших физико-химических параметров: плотности и удельной теплоемкости с максимумами в областях $3,2-4,1 \text{ г/см}^3$ и $0,5-0,8 \text{ Дж/гК}$ соответственно (рис. 2.2). Полученные зависимости позволяют проводить прогнозирование и оптимизацию свойств твердых (и композиционных) материалов по неразрушающим параметрам плотности и удельной теплоемко-

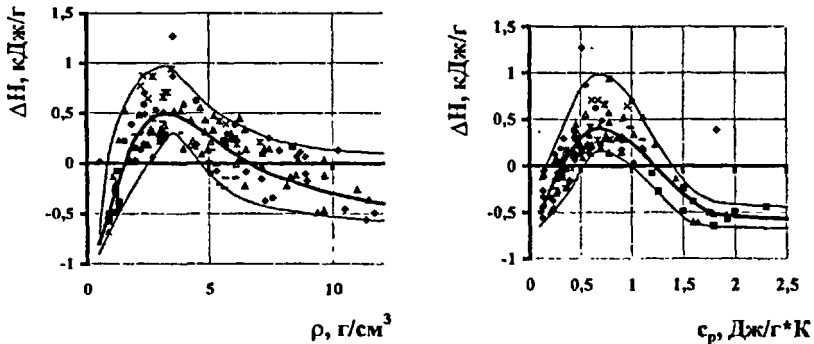


Рис. 2.2. Зависимости удельной энтальпии образования от плотности (а) и удельной теплоёмкости (б) различных классов твердых материалов

сти и тем самым существенно упростить алгоритм вывода материалов на предельно высокий уровень эксплуатационных показателей и многофункциональность.

Зависимости эксплуатационных показателей твердых материалов от плотности и удельной теплоёмкости

На основе экспериментальных и теоретических исследований проведен компьютерный графический анализ зависимостей важнейших эксплуатационных показателей (предела прочности при сжатии и растяжении, твёрдости по Бринеллю, температурного коэффициента линейного расширения, коэффициента теплопроводности, удельного объёмного электрического сопротивления, удельной теплоёмкости, скорости распространения звука и др.) различных классов твёрдых материалов (элементов, сплавов, композитов, полимеров, органики, керамики, минералов, оксидов и т.д.) от физико-химических параметров: плотности и удельной теплоёмкости (рис. 2.3, всего более 700 видов). Анализ показал их экстремальный характер с выходом на максимум (точку перегиба) всех показателей в области плотностей $1,5-5,1 \text{ г/см}^3$ и удельных теплоёмкостей $0,4-1,2 \text{ Дж/г К}$ с высокой достоверностью аппроксимации. Такое поведение твёрдых веществ объяснено с позиций современных представлений о структуре твёрдых изотропных и анизотропных материалов: оптимальным энергетическим балансом сил притяжения - отталкивания атомов, высокими энергиями связи атомов в молекуле, предельно высоким периодом дальнего действия сил, оптимальной компактностью структурной единицы объёма. Учитывая асимптотическую зависимость удельной теплоёмкости от плотности (рис. 2.3 д), найденные закономерности относятся и к теплоёмкости. Таким образом, созданы методологические основы для получения твёрдых материалов, состоящих из любого числа компонентов, с предельно высокими эксплуатационными показателями для родственных классов. Например: при исходных плотностях твёрдых материалов менее $1,5 \text{ г/см}^3$ и теплоёмкостях более $0,9 \text{ Дж/г К}$ целесообразно проводить технологические мероприятия по их уплотнению (уменьшению теплоёмкости). В области плотностей более $5,1 \text{ г/см}^3$ и теплоёмкостей менее $0,4 \text{ Дж/г К}$, напротив, следует осуществлять разуплотнение (увеличение теплоёмкости). Запатентован (пат. РФ № 2180742) способ

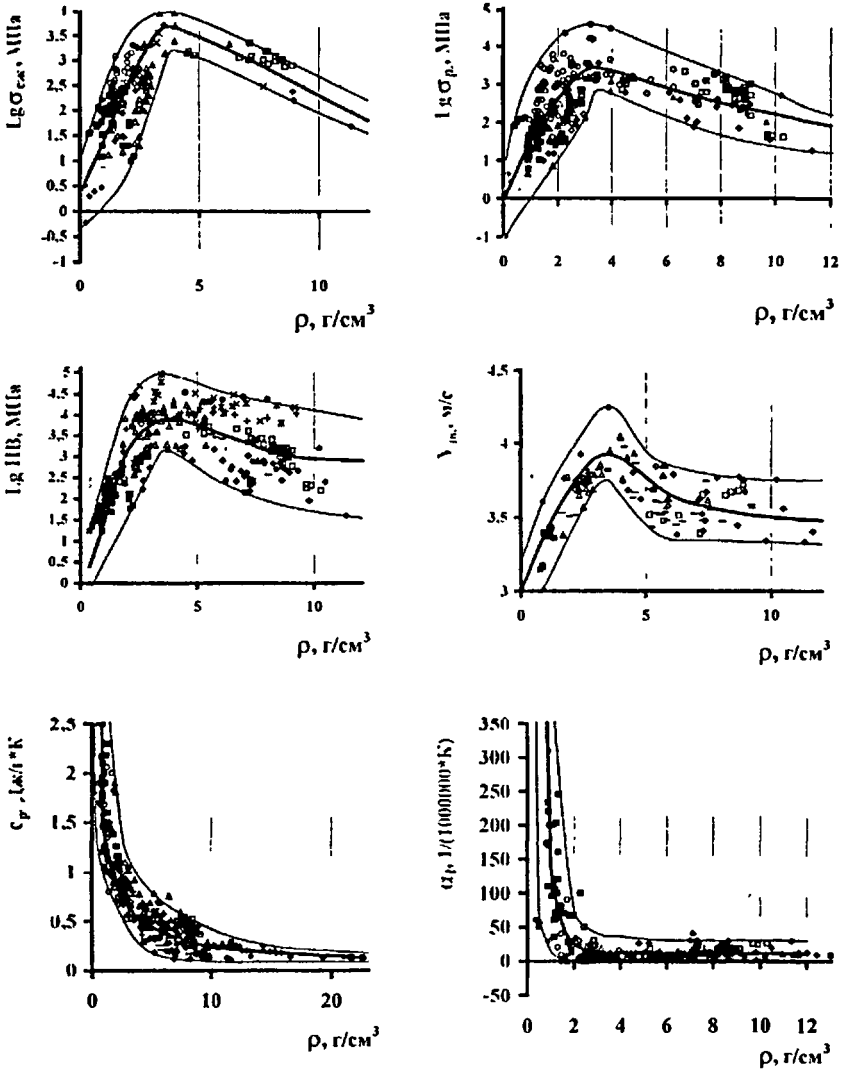


Рис.2.3. Зависимости пределов прочности при сжатии (а), растяжении (б), твердости по Бринеллю (в), скорости распространения звука (г), удельной теплоёмкости (д) и термического коэффициента линейного расширения (е) от плотности различных классов твердых материалов

прогнозирования и оптимизации свойств твёрдых материалов, направленный на изменение плотности (удельной теплоёмкости) до указанных оптимальных величин. Реализация способа осуществляется с применением точных денсиметрических и/или калориметрических методов. Экспериментально доказано, что вероятность достижения положительных результатов, особенно в области плотностей 3,2-4,1г/см³ (удельных теплоёмкостей 0,5-0,8Дж/г К), является высокой. При этом можно использовать, любые химические, физические и механические методы изменения, плотности (теплоёмкости) материалов. Способ распространяется на родственные классы твердых материалов, включая композиционные. По формуле патента предложен краткий алгоритм получения композитов с предельно высокими эксплуатационными показателями и многофункциональностью.

Оптимизация процессов получения композитов на основе анализа векторных полей, семейств гиперповерхностей и квазиравновесных фазовых диаграмм

Разработана система компьютерного графического анализа главной и вспомогательных характеристических функций и важнейших физико-химических параметров многокомпонентного сырья, вяжущих продуктов и процессов получения композиционных материалов в виде векторных полей, семейств гиперповерхностей и реальных (квазиравновесных) фазовых диаграмм, на основе, которой определены оптимальные условия процессов переработки сырья и формования КМ. В частности, представление функции ДН в векторных полях по координатам ΔH_{298}^0 , ΔC_p , Т (рис.2.4) и в виде гиперповерхностей по координатам Δc_p и Т (рис.2.5) позволяет

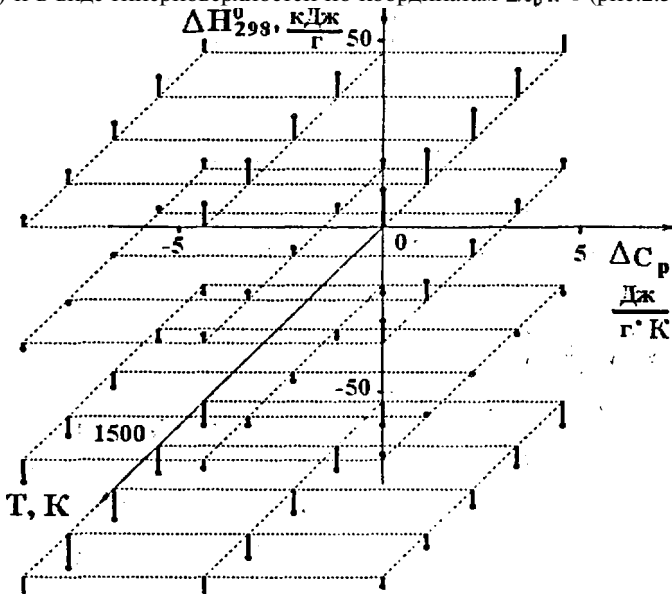


Рис. 2.4. Векторное поле зависимости удельной энтальпии образования композита ΔH от стандартного её значения ΔH_{298}^0 , изменения удельной теплоёмкости Δc_p и температуры Т (Масштаб: 1см=1,2кДж/г)

однозначно определить оптимальное изменение температуры и удельной теплоемкости в процессе формования КМ, при которых можно получить максимальную удельную энтальпию образования.

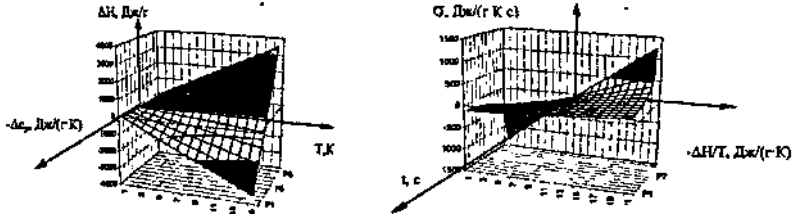


Рис 2.5 Гиперповерхность зависимости интегральной удельной энтальпии образования композитов (ΔH -Z, Дж/г) от изменения удельной теплоемкости (Δc_p -Y, P1=-5, P5=0, P9=+5 Дж/(г*К) и температуры (T-X, 1=298, 7=600, 15=1000K)

Рис 2.6 Гиперповерхность зависимости глобального производства энтропии σ процесса получения композита от движущей силы $-\Delta H/T$ и времени t : $Z = \sigma$ (Дж/(г К с)); X=- $\Delta H/T$; 1- (-250). 11-0; 21 - (+250) Дж/(г К); Y= t; P11-0 P7-0,4; P1-1,2с

Модифицирование основного уравнения неравновесной термодинамики, в которой движущей силой выступает изменение удельной энтальпии $\Delta H/T$, позволило по максимальному значению глобального производства энтропии σ при фиксированных значениях степени превращения α определить оптимальные временные интервалы t и тепловые мощности $(-\Delta H/t)$ процессов получения КМ (рис. 2.6):

$$\sigma = (\alpha/t)(-\Delta H/T) = (\alpha/T)(-\Delta H/t) \quad (2.1)$$

Чрезвычайно полезным оказалось представление основной характеристической функции ΔH в координатах $(\Delta H_{\text{км}}, \Delta H_{\text{вж}}, \Delta H_{\text{мс}})$; $(c_{\text{р кон}}, c_{\text{р связ}}, T)$; $(\Delta G, \Delta S, T)$ и др.

Термодинамические критерии выбора матриц и сырья для получения упороченных устойчивых композитов

Из уравнения энергетического баланса процесса получения упороченных термодинамически устойчивых композитов следует:

$$\Delta H = (\vartheta_{\text{км}} \Delta H_{\text{км}} + \vartheta_{\text{ж}} \Delta H_{\text{ж}} + \vartheta_{\text{г}} \Delta H_{\text{г}}) - (\vartheta_{\text{в}} \Delta H_{\text{в}} + \vartheta_{\text{д}} \Delta H_{\text{д}} + \vartheta_{\text{мс}} \Delta H_{\text{мс}}), \quad (2.2)$$

где $\Delta H_{\text{км}}$, $\Delta H_{\text{ж}}$, $\Delta H_{\text{г}}$ - энтальпии образования конечных продуктов (твердого композита, жидкого аддукта и газообразных веществ), $\Delta H_{\text{в}}$, $\Delta H_{\text{д}}$, $\Delta H_{\text{мс}}$ - энтальпии образования исходных веществ (вяжущего, добавки и многокомпонентного сырья), а $\vartheta_{\text{км}}$, $\vartheta_{\text{ж}}$, $\vartheta_{\text{г}}$, $\vartheta_{\text{в}}$, $\vartheta_{\text{д}}$, $\vartheta_{\text{мс}}$ - мольные, массовые или объемные доли всех участников процесса образования композита.

Учитывая, что $\Delta H < 0$, а $\Delta H_{\text{км}} \leq 0$ (условие термодинамической устойчивости композита), при условии $\vartheta_{\text{ж}} = 0$, $\vartheta_{\text{г}} = 0$, $\vartheta_{\text{км}} = 1$, $(\vartheta_{\text{в}} \Delta H_{\text{в}} + \vartheta_{\text{д}} \Delta H_{\text{д}}) = \vartheta_{\text{св}} \Delta H_{\text{св}}$, где $\vartheta_{\text{св}}$ и $\Delta H_{\text{св}}$ - доля и энтальпия образования связующего продукта, получаем неравенство $\vartheta_{\text{св}} \Delta H_{\text{св}} + \vartheta_{\text{мс}} \Delta H_{\text{мс}} \geq 0$ или в окончательном виде:

$$\vartheta_{\text{св}} H_{\text{св}} \geq - \vartheta_{\text{мс}} H_{\text{мс}}, \quad (2.3)$$

что является математической формулировкой термодинамического критерия выбора связующих для формования композитов на основе МС- энтальпия образования связующего продукта должна быть больше или равна взятой с обратным знаком энтальпии образования многокомпонентного сырья с учетом их мольных, массовых

или объемных долей. Путем вариации отношений v_{MC}/v_{CB} и v_{CB}/v_{MC} , т.е. путем подбора состава КМ, можно добиться выполнения этого неравенства на практике.

Оценка фазовой устойчивости, направлений массопереноса, взаимного влияния компонентов и экологической безопасности процессов переработки сырья

С целью оценки фазовой устойчивости и определения главных направлений процессов массопереноса компонентов в рабочих интервалах температуры проводилось исследование зависимостей их стандартных мольных или удельных химических потенциалов μ_i^0 от температуры T : $\mu_i^0(T) \equiv \Delta G_i^0(T) = \Delta H_i^0(T) - T\Delta S_i^0(T)$, где $\Delta G_i^0(T)$, $\Delta H_i^0(T)$, $\Delta S_i^0(T)$ - изменения свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования индивидуальных компонентов соответственно. Оценка устойчивости многокомпонентного сырья и композита проводилась по знаку и абсолютной величине $\Delta \bar{G}_{\text{к.л.}}$ на основе представления их в виде стохастической смеси компонентов по формуле: $\Delta \bar{G}_{\text{к.л.}}^0 = \sum_{i=1}^n n_i \Delta G_i^0$, где ΔG_i^0 - изобарный потенциал i - компонента в МС и КМ, n_i - мольная (массовая) доля i — компонента в МС и КМ при условии $\sum_{i=1}^n n_i = 1$. Критерием фазовой устойчивости МС и КМ являлось неравенство $\Delta \bar{G}_{\text{к.л.}}^0 \leq 0$. При условии $\Delta \bar{G}_{\text{к.л.}}^0 > 0$ компонент сырья и композита считался нестабильным.

Проведен термодинамический анализ фазового состава различных видов сырья и превращений их компонентов при термической переработке в условиях контакта с кислородом, водой, диоксидом кремния и др. веществами. Оценка производилась по величине свободной энергии Гиббса рассчитываемой по формуле: $\Delta G = \int \Delta c_p dT + \Delta c_p T dT$. В результате определены пути повышения экологической безопасности производства КМ: а) за счет собственных компонентов МС, б) за счет дополнительного введения компонентов, связывающих токсичные вещества.

Применение правила фаз для анализа квазиравновесного состояния многокомпонентного сырья и композитов

Исследовалась возможность применения правила фаз для анализа состояния квазиравновесных систем МС и КМ. Показано, что при увеличении числа компонентов и уменьшении числа фаз (минимально две) увеличивается число степеней свободы (вариантность) сырья и композита, т.е. сопротивляемость (устойчивость) их по отношению к действию внешних факторов, в том числе p и T , без изменения числа фаз:

$$f_{\text{КМ}} = f_{\text{СВ}} + f_{\text{МС}} = [(k_{\text{СВ}} - n_{\text{СВ}}) + (k_{\text{МС}} - n_{\text{МС}})] + 2 = (k_{\text{СВ}} + k_{\text{МС}}) - (n_{\text{СВ}} + n_{\text{МС}}) + 2 = k_{\text{КМ}} - n_{\text{КМ}} + 2 \quad (2.4)$$

Таким образом, при создании композита следует стремиться к увеличению числа компонентов в сырье и вяжущем и уменьшению числа фаз. Вывод является справедливым и для КМ, в которых влияние поверхностного фактора велико. В этом случае независимо от числа фаз число степеней свободы будет определяться лишь числом компонентов.

Фазовые квазиравновесные диаграммы многокомпонентного сырья

С целью исследования изменений фазового состава сырья и композитов при повышении температуры предложены новые виды реальных фазовых диаграмм: а)

гистограммы состава в характерных температурных точках с расположением компонентов в порядке убывания их химического потенциала, б) энтальпийные диаграммы в координатах ΔH_i от T . Альтернативным способом графического изображения МС и КМ является соговая система треугольников Розебома, включающая шесть тройных систем с одним центральным компонентом и дополнительные треугольники, отражающие фазовые составы частных тройных систем. С помощью соговой модели можно исследовать, как минимум, семикомпонентные системы.

Дополнительный критерий выбора связующих продуктов для многокомпонентного сырья с учетом поверхностных явлений

Исходя из предположения о том, что контактная поверхность частиц многокомпонентного сырья ($S_{МС}^{конт}$) в любой момент времени после смешивания со связующим равна контактной поверхности связующего ($S_{СВ}^{конт}$), решение объединенного уравнения Дюпре - Юнга для любой системы КМ с МС: $\gamma_s = \gamma_{СВ} - \gamma_{МС} - \gamma_{СВ/МС}$ где $\gamma_{СВ}$, $\gamma_{МС}$ и $\gamma_{СВ/МС}$ — поверхностное натяжение связующего, многокомпонентного сырья и межфазного слоя на воздухе при условии, что $\gamma_{СВ/МС} = \frac{\gamma_{СВ} + \gamma_{МС}}{2}$, дает $\gamma_s = \frac{3\gamma_{СВ} - \gamma_{МС}}{2}$.

Условие обеспечения прочного адгезионного контакта является $\gamma_s \gg 0$, тогда $(3\gamma_{СВ} - \gamma_{МС}) \gg 0$. Отсюда получаем важное неравенство:

$$3\gamma_{СВ} \gg \gamma_{МС} \text{ или } \gamma_{СВ} \gg 1/3\gamma_{МС} \quad (2.5),$$

которое может служить дополнительным критерием выбора связующих для получения КМ с МС с учетом роли поверхностных явлений на границе раздела фаз. Согласно неравенству (2.5) управление процессами смачивания, растекания, адсорбции и адгезии может регулироваться путем введения химических добавок, оказывающих влияние на $\gamma_{СВ}$ и $\gamma_{МС}$.

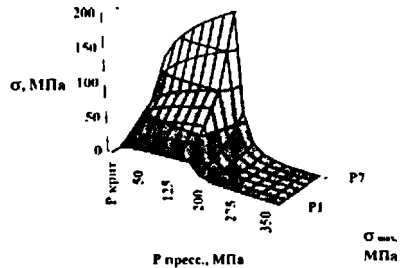
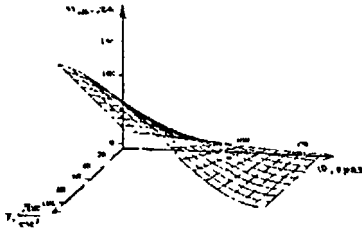


Рис.2.7. График функции эффективной работы адгезии от изменения поверхностного натяжения матрицы и краевого угла смачивания на границе раздела матрица/наполнитель

Рис.2.8. Зависимость предела прочности при сжатии от давления прессования ($P_{крит}=200$ МПа, $n_1=0,25$, $n_2=10$)

Проведена оценка вклада эффективной работы адгезии в общий энергетический баланс процесса формирования композитов на основе многокомпонентного сырья. Получено уравнение:

$$\Delta W = \Delta \gamma (1 + \cos \Delta \Theta) \quad (2.6),$$

где ΔW - эффективная работа адгезии, $\Delta \gamma$ - изменение поверхностного натяжения связующего продукта, $\Delta \Theta$ - изменение краевого угла смачивания на границе раздела

матрица / наполнитель. Показано (рис. 2.7), что максимальная работа адгезии может быть получена при максимальных Δu и минимальных значениях $\Delta \theta$.

Прогнозирование процессов деградации композитов

Контроль направления и уровня процесса деградации КМ-МС предложено проводить по знаку и абсолютной величине изменения главной характеристической функции - удельной энтальпии деградации $\Delta H_{\text{дегр}}$, определяемой калориметрически или рассчитываемой на основе изменения параметров удельной теплоемкости ΔC_p или плотности ρ [1]:

$$\Delta H_{\text{дегр}} = \Delta H_{f, \text{КМ после дегр.}} - \Delta H_{f, \text{КМ до дегр.}}$$

Критерием устойчивости композита по отношению к любой агрессивной среде служило неравенство $\Delta H_{\text{дегр}} \geq 0$, или $\Delta H_{f, \text{КМ после дегр.}} \geq \Delta H_{f, \text{КМ до дегр.}}$, что означает наличие эндоэффекта или отсутствие теплового эффекта. Если $\Delta H_{\text{дегр}} < 0$, т.е. наблюдается экзоэффект, то композит не проявляет устойчивости по отношению к действующему фактору. Таким образом, методика определения степени деградации остаётся той же, что и в случае контроля процесса получения КМ.

Прогнозирование надёжности и долговечности композитов предложено осуществлять методом «ускоренного теплового хранения» с использованием универсального кинетического уравнения Колмогорова-Ерофеева-Авраами, описывающего процессы со сложными и невыясненными механизмами: $\varepsilon = \varepsilon_0 \exp(-\alpha t^n)$, где ε , ε_0 - текущий и исходный характеристический параметр процесса деградации КМ; t - время деградации; α и n - эмпирические константы.

Оценка влияния элементного, компонентного, фазового состава и функциональных групп сырьевых продуктов на эксплуатационные свойства композитов

Показано, что определение элементного, компонентного и фазового составов многокомпонентного сырья является необходимым, но недостаточным условием для вывода эксплуатационных свойств твердых материалов на предельно высокий уровень и многофункциональность. Экспериментально доказано, что получение информации о наличии или отсутствии функциональных групп также не является обязательным элементом краткого алгоритма исследования МС. Подтверждено, что исследование вторичной структуры и определение удельной поверхности является важным, но не обязательным звеном изучения МС.

Роль межмолекулярного взаимодействия в многокомпонентных системах: сырье и композиты

Проведена теоретическая оценка межмолекулярного взаимодействия индивидуальных компонентов в системах МС и КМ, что позволило прогнозировать улучшение их эксплуатационных свойств при $r = r_0$, где r_0 - оптимальное расстояние между молекулами, при котором обеспечивается баланс сил притяжения и отталкивания, r - расстояние между молекулами. Вместе с тем показано, что при $r < r_0$ наблюдается заметное ухудшение характеристик твердых материалов. Выведено уравнение, описывающее зависимость предела прочности композитов от давления прессования:

а) $\sigma = \sigma_{\text{max}} [1 - (p - p_{\text{крит}})/p_{\text{крит}}]^n$ при $p < p_{\text{крит}}$, $n < 1$; б) $\sigma = \sigma_{\text{max}} [1 - (p_{\text{крит}} - p)/p]^n$ при $p > p_{\text{крит}}$, $n > 1$; где σ_{max} - предельная прочность композита при $p = p_{\text{крит}}$, МПа; $p_{\text{крит}}$ - критическое давление прессования, МПа; n - показатель степени, зависящий от давления

прессования (рис.2.8). Данное уравнение позволяет прогнозировать физико-механические свойства прессматериалов.

Глава 3. Объекты и методы исследования

Рассмотрены объекты исследования: натуральные сланцы различных (Ленинградского, Вурнарского, Кашпирского, Перелюбо - Благодатовского и Коцебинского) месторождений, иловый и кондиционированный осадки промышленно- коммунальных сточных вод, фосфогипс, древесные и слюдяные отходы, органоминеральные шламы, нефтяные остатки.

Приведены методики лазерно - микроспектрального, комплексного термографического, масс-, ИК и УФ - спектроскопического, рентгенофазового, ртутного порометрического, калориметрического и других исследований, а также методики проведения термодинамических расчетов и статистической обработки результатов.

Глава 4. Экспериментальная проверка разработанных теоретических положений на примерах сложных органоминеральных систем.

Натуральные горючие сланцы

По содержанию элементов (кальций, алюминий, кремний, железо, магний, титан, фосфор - в минеральной части; бериллий, бор, марганец, ванадий, медь, никель, хром - в примесях; углерод, сера, азот, кислород, водород - в органической части) сланцы являются оптимальными объектами для производства КМ. Каждая из фаз натуральных сланцев (кероген, α-кварц, алюмосиликаты, кальцит, сидерит, магнетит, диоксид титана, ангидрит, пирит) (табл. 4.1), независимо от их месторождения, потенциально может выполнять функции связующего и наполнителя, что указывает на принципиальную возможность получения сланцевых композитов без дополнительного применения связующих продуктов.

Таблица 4.1

Результаты термогравиметрического и рентгенофазового анализа сланцев

Месторождение сланца	Экспериментальные данные				
	ТГ - анализ, масс.%			Рентгенофазовый анализ	
	ОВ	Z	W	Основные фазы	Примеси
Перелюбо- Благодатовское	33	58	4,5	α-кварц, кальцит, пирит, каолинит, анатаз, сидерит, ангидрит	гипс, арагонит, доломит, флюорит
Кашпирское	27	46	5	α-кварц, кальцит, гипс, иллит, пирит	ангидрит, арагонит, доломит, плагиоклаз
Коцебинское	32	60	5	α-кварц, пирит кальцит, иллит каолинит,	доломит, арагонит, плагиоклаз, рутил флюорит, сидерит,
Вурнарское	61	30	1,5	α-кварц, пирит, сидерит, магнетит, плагиоклаз	аргонит каолинит, ангидрит, кальция фосфат
Ленинградское	32	52	2	α-кварц, кальцит, доломит, иллит	магнетит, ангидрит, плагиоклаз, гипс

С помощью ртутной порометрии установлены отличия сланцев и по вторичной структуре (пористости и распределению пор по радиусам). Наибольшей пористостью обладают Вурнарский ($0,540 \text{ см}^3/\text{г}$) и Ленинградский ($0,280 \text{ см}^3/\text{г}$) сланцы. Волжские сланцы ($0,206 \div 0,244 \text{ см}^3/\text{г}$) имеют более низкую пористость и являются, поэтому идеальными исходными веществами для формирования КМ.

Таблица 4.2

Результаты ртутной порометрии сланцев

Месторождение сланца	Пористость, $\text{см}^3/\text{г}$	Радиусы преобладающих пор, мкм	
		Мелкие поры	Транспортные поры
Перелюбо-Благодатовское	0,206	0,009	0,4
Кашпирское	0,242	0,007	1,1
Коцебинское	0,244	0,007	1,6
Вурнарское	0,540	0,020	2,2
Ленинградское	0,280	0,011	2,2

Главными критериями выбора оптимальных температурных интервалов прессования КМ являлись постоянство массы образцов и отсутствие тепловых эффектов на ДТА-кривых. На основе исследования зависимостей предела прочности при сжатии и водопоглощения прессованных сланцевых КМ от температуры нагрева исходного сырья при давлении 120 МПа (рис. 4.1а) было выявлено, что наиболее высокая прочность и водостойкость их наблюдается в области температуры размягчения керогена (для Перелюбского сланца 190°C).

Изучение зависимостей $\sigma_{сж}$ и W от давления прессования $P_{\text{пресс}}$ сланцев после термической обработки (рис. 4.1б) позволило оптимизировать условия их получения. Максимальные пределы прочности при сжатии и водостойкость КМ достигаются при давлениях 100-150 МПа. Гиперпрессование (200-300 МПа) приводит к заметному снижению прочностных показателей сланцевых КМ, что прогнозировалось в главе 2. Критическое давление прессования $P_{\text{крит}}$ для сланцевых композитов составляет 180 - 200 МПа. При этом прессматериалы имеют максимальную прочность при сжатии (80 МПа).

Отличия в фазовых составах сланцев (табл. 4.1) отразились на физико-механических свойствах сланцевых КМ. Как видно из рис. 4.2 а, прессматериалы имеют различия не только по прочности при сжатии, но и по оптимальной температуре формования: волжские сланцы имеют максимальную прочность в области температур прессования $170^\circ \div 190^\circ\text{C}$, Вурнарский сланец - $140^\circ - 160^\circ\text{C}$, Ленинградский сланец - $220^\circ \div 240^\circ\text{C}$. Заметное снижение величины предела прочности образцов при сжатии наблюдается выше температуры термоокислительной деструкции керогена и связано с началом газовойделения и изменением структуры керогена. Главным результатом являлось установление четкой корреляции между пределом прочности при сжатии и плотностью КМ (рис. 4.2 б). По мере увеличения плотности сланцевых прессматериалов наблюдался заметный рост величины $\sigma_{сж}$ с выходом на предельно высокие значения 80-90 МПа, характерные для сланцев различных месторождений при плотностях 1,7-2,1 г/см³. Дальнейшее увеличение плотности приводит уже к снижению прочности сланцевых композитов. Таким образом, экспериментально подтверждены ключевые теоретические положения работы. Полученные сланцевые

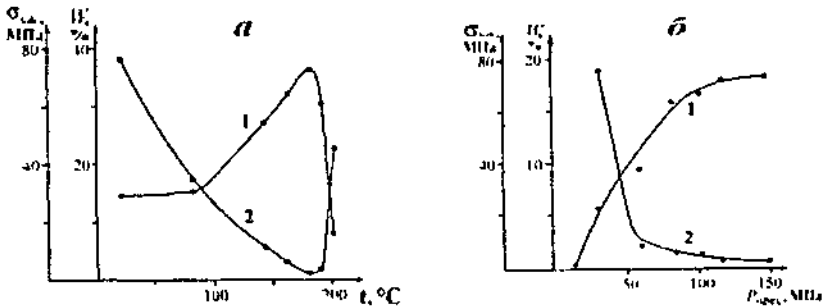


Рис. 4.1. Зависимости предела прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) и водопоглощения (W) сланцевых композитов от температуры (1) термической обработки (а) и давления их прессования $P_{прес}$ (б): кривая 1 – предел прочности при сжатии образцов, кривая 2 – водопоглощение

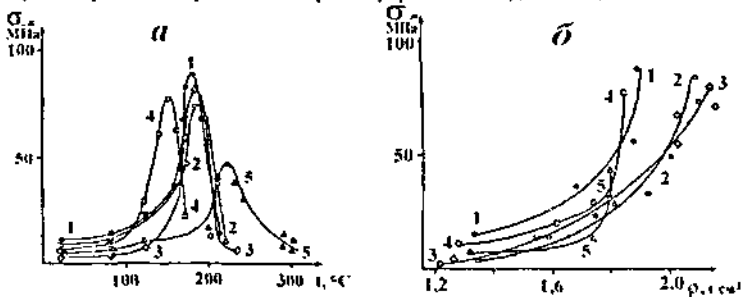


Рис. 4.2. Зависимости предела прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) от температуры прессования (t) (а) и от плотности (б) композиционных материалов из сланцев различных месторождений: 1–Перелюбо-Благодатовское, 2–Коцебинское, 3–Кашлирское, 4 – Вурнарское, 5 – Ленинградское

композиты относятся к классу высокой прочности по СТ СЭВ 63/6-88 (80 МПа) и не уступают по качеству природным сланцевым камням Ленинградского ($28,3 \div 39,6$ МПа) и Эстонского ($22,5 \div 39,6$ МПа) месторождений. Это позволяет рекомендовать их к практическому применению в качестве кровельного и стенового материала в строительстве. Способ получения прессованных сланцевых композитов без связующих продуктов запатентован (пат. РФ №2074237).

С целью определения ассортимента полимерных, органических и минеральных матриц для получения композитов со сланцевым наполнителем был использован весь арсенал методов их поиска, предложенных в главах 1 и 2. Информационный экспресс-метод (гл.1) показал целесообразность использования полимерных и органических вяжущих материалов, например: каучуков, термореактивных смол и термopластичных полимеров. Термодинамический критерий выбора связующих продуктов к натуральным сланцам $\Delta H_{сж} \geq - \Delta H_{мс}$ (гл.2) указывает на эффективность использования термодинамически нестабильных веществ: смол с отвердителями, каучуков с вулканизирующими группами, расплавов термопластичных полимеров, минеральных вяжущих с водой, органических мономеров и олигомеров с инициаторами и т.п. Учитывая, что истинная плотность сланцев состав-

ляет 1,66-1,68 г/см³, следует применять матрицы с плотностью больше, чем 4,1 г/см³. Количество сланца может варьироваться в широких пределах. При плотностях матрицы более 4,1 г/см³ сланцев рекомендуется вводить в композиты уже в ограниченных количествах. Тогда можно попасть в область оптимальных плотностей 3,2-4,1 г/см³. В качестве таких матриц можно использовать: легкоплавкие сплавы, имеющие температуру плавления меньше, чем температура начала термоокислительной деструкции керогена, например: сплав Вуда, сплав Розе и т.п.

Величина удельной энтальпии (удельного теплового эффекта) образования композитов со сланцевым наполнителем определялась методом дифференциально-интегральной сканирующей калориметрии. Установлено (рис. 4.3 а), что зависимости удельных тепловых эффектов образования эпоксидных композитов от содержания сланцевого наполнителя имеют сложный автоволновой характер с максимумами в областях 1-2, 4-5, 8-10, 30 и 60 масс.%, причем, в области малых добавок сланца удельные тепловые эффекты гораздо выше, чем без добавки или с большим её содержанием. Таким образом, подтверждены теоретические принципы самоорганизации сложных иерархических систем. Подобные зависимости установлены и в случае образования эвлиеновых и битумных композитов со сланцем (рис. 4.3 б, в).

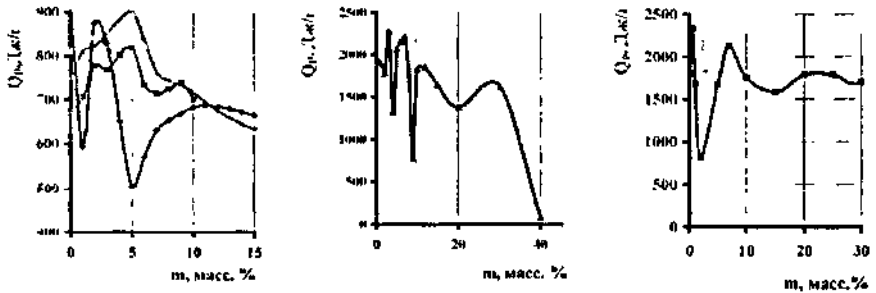


Рис. 4.3. Зависимости удельного теплового эффекта процесса образования эпоксидных (а), эвлиеновых (б) и битумных (в) композитов от содержания сланца

Запатентован состав (пат. №2173323) для изготовления формового эбонита, содержащий 190-210 масс.% сланца по отношению к 100% бутадиенстирольного каучука, который обладает повышенной прочностью при статическом изгибе (35 МПа) и плотностью 1,31 г/см³, пониженной окисляемостью (0,06 дм³/м² перманганата калия) при сохранении теплостойкости, ударной вязкости, кислотостойкости по сравнению с контрольной эбонитовой смесью №368 без сланцевого наполнителя ($\sigma_{н}=27\text{МПа}$, $\rho=1,28$, $\dot{\alpha}_{ок}=0,09\text{дм}^3/\text{м}^2$). Физико-механические характеристики аккумуляторных моноблоков 6СТ-60 соответствуют нормам ГОСТ 6980-76. Натуральный сланец как комплексный полифункциональный наполнитель успешно прошел испытания при формовании резин общего назначения (пат. РФ №2125065). Установлено, что сланец сочетается с различными эластомерными матрицами (изопреновый, этиленпропиленовый, нитрильный, наирит) и может быть введен вместо керогена, каолина, оксида цинка и других компонентов, что очень важно в плане универсальности состава и снижения себестоимости продукции. Резиновые изделия соответствуют требованиям ГОСТ 9268-77.

Получены композиции на основе комбинированных олиф К2-К5, меламиновой смолы, пентафталевых, эпоксидных, нитроцеллюлозных, акриловых пленкообразующих веществ. Показано соответствие их требованиям ГОСТ 21227-75, ГОСТ 25366-82, ГОСТ 10503-71, ГОСТ 25718-83. Результаты исследования внедрены на НПАО «Лакокраска», г. Саратов. Исследовалась возможность применения натурального сланца в качестве наполнителя горячих и холодных битумных мастик. Показано, что по совокупности физико-химических свойств мастики соответствуют требованиям ГОСТ 2889-80. По своим свойствам битумно-сланцевые композиции не уступают штатным кровельным мастикам с тальком и слюдой, а адгезия в 1,2-1,5 раза выше. Результаты исследования внедрены на ОАО «Покровские фильтры». Сформулированы входные требования к сланцевому наполнителю для РТИ, адгезивов и битумных композиций: влажность - не более 1%, дисперсность 5-10мкм, рН = 6,0-7,5, пористость - не более 10%.

Исследовалась возможность получения адгезивов — расплавов на основе сополимера этилена с винилацетатом (сэвилена) и натурального сланца. Показано, что в случае нанесения при температуре 190°C клей-расплавы со сланцевым наполнителем в оптимальных дозировках имеют более высокие адгезионные характеристики при соединении с оцинкованной сталью, прессматериалами и резиной по сравнению с контрольным вариантом (без наполнителя). Когезионные параметры клеевых швов удовлетворяют требованиям соответствующих стандартов. Экспериментально доказано, что клеи могут применяться многократно и на замасленных поверхностях оцинкованной стали. Разработанные составы имеют более высокие адгезионные характеристики по сравнению с клеями - расплавами: «КРУС-2» (Россия), «Бостик — 712» (Великобритания), «Кляйберит» (Германия). Установлено, что альтернативным вариантом использования натурального сланца является нанесение его в количестве 0,2-0,6 масс% на поверхность гранул сэвилена. Способы изготовления клея-расплава и композиции запатентованы (пат. РФ № 2143451) и прошли испытания на ЗАО «Покровские фильтры».

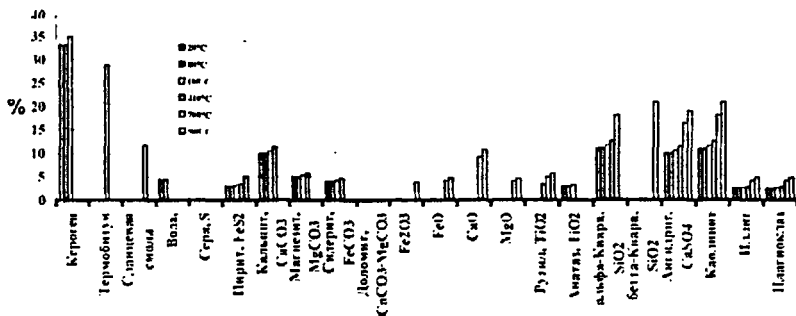


Рис. 4.4. Квазиравновесные фазовые гистограммы сланца Перелубо-Благодатовского месторождения при различных температурах

С помощью термогравиметрических и рентгенофазовых исследований показано, что при повышении температуры от 20° до 1200°C в сланцах происходят слож-

ные химические превращения и физико-химические процессы. Наиболее наглядно изменения фазового состава сланцев представлены в виде гистограмм (рис. 4.4).

Альтернативным вариантом анализа квазиравновесного состояния сланца является энтальпийная диаграмма $\Delta H-T$ (рис.4.5), которая позволяет не только провести оценку термодинамической устойчивости, но и определить основные направления диффузионного массопереноса компонентов внутри системы с учетом энтропийного фактора.

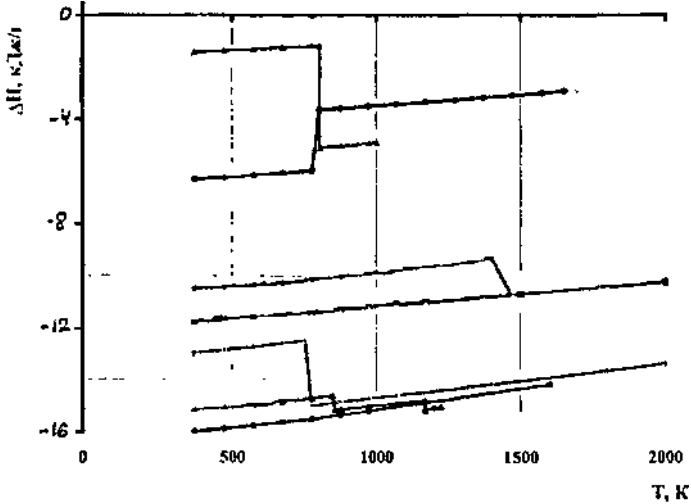


Рис 4 5. Энтальпийная фазовая диаграмма сланца

Проведен расчет величины изменения стандартной энергии Гиббса ΔG_T^0 для химических реакций, протекающих при термической переработке горючих сланцев. Полученные результаты позволяют прогнозировать экологическую ситуацию на сланцехимических предприятиях. С целью подавления процессов образования токсичных и химически агрессивных газообразных продуктов предложено проводить термическую переработку горючих сланцев в присутствии зольных сланцевых остатков; а также при дополнительном введении карбонатов кальция, магния и железа, гидроксидов и оксидов кальция и железа, в условиях ограничения доступа кислорода воздуха или в инертной атмосфере.

Оценка кинетических параметров основных стадий процесса термического разложения ОВ волжского сланца проводилась следующими методами: по изменению скорости нагревания (2,5; 5; 10; 20 град/мин); двойного логарифмирования; методом Райха и из ДТА - кривых. Результаты расчетов величины энергии активации (E_a) и порядка реакции (n) основных кинетических стадий в зависимости от степени превращения органического вещества сланца в процессе политермической обработки представлены на рис.4.6.

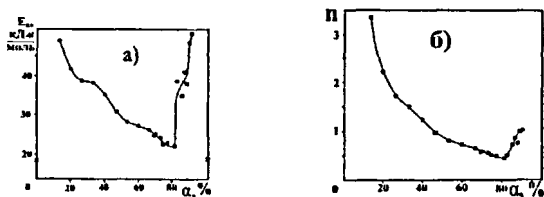


Рис 4.6. Зависимости энергии активации E_a и порядка реакции n процесса термоллиза органического вещества горючего сланца от степени его превращения α а) - кривая изменения энергии активации, б) - кривая изменения порядка реакции

Величина энергии активации процессов термоллиза ОВ при увеличении степени превращения с 0 до 65% первоначально снижается с 40 до 26 кДж/моль, при степени превращения 65÷83% стабилизируется в области значений 23 кДж/моль, а затем резко возрастает до значений 35÷49 кДж/моль. Изменение порядка реакции в зависимости от степени превращения происходит симбатно изменению E_a со стабилизацией значений $n \approx 0,5$ при $\alpha = 65 \div 83\%$ и выходом в область значений $n \approx 1$ при $\alpha = 83 \div 90\%$. При этом величины порядка реакции соответствуют значениям n , характерных для термоллиза большинства полимеров.

Осадок промышленно-коммунальных сточных вод

По элементному составу осадка сточных вод (ОСВ): кальций, железо - в минеральной части; углерод, азот и фосфор - в органической части можно прогнозировать возможность создания КМ на его основе.

Согласно рентгенофазовому, масс- и ИК- спектроскопическому анализам осадок сточных вод представляет собой сложную многокомпонентную систему. Органическая составляющая (25-30масс%) включает синтетические ПАВ, эфириоизвлекаемые компоненты (жиры, масла и т.п.), нефтепродукты (легкие и средние фракции смолистые вещества), азот-, кислород- и фосфорсодержащие органические соединения. Неорганическая составляющая (70-75масс%) содержит труднорастворимые гидроксиды, карбонаты, силикаты, сульфаты, фосфаты и оксиды кальция, железа (III), меди (II), хрома(III, VI), кадмия, цинка, никеля, алюминия, магния, соединения кремния, а также микропримеси соединений стронция, марганца и титана. Токсичных соединений свинца и ртути не обнаружено. Комплексный термогравиметрический анализ ОСВ показал его термическую устойчивость в области температур от 105 до 180°C. К осадку сточных вод, так же как и к сланцам, был применен весь арсенал теоретических и экспериментальных разработок по его утилизации в композиционные материалы.

Первоначально был апробирован способ получения КМ только из ОСВ, т. е. без дополнительного применения связующих продуктов. Путем параллельного или последовательного проведения операций термообработки и формования высушенного осадка были изготовлены композиционные пресс-материалы, обладающие высокими эксплуатационными свойствами: предел прочности при сжатии - 12-18МПа, водопоглощение (25°C, 24ч.) - не более 1,2%, влагопоглощение (25°C, 24ч) 0,2-0,4%. Санитарно- токсикологические испытания показали, что композиты из ОСВ являются экологически безопасными продуктами. Прессматериалы из ОСВ рекомендованы

к использованию в жилищно-коммунальном хозяйстве в качестве водоотводящих элементов (АО «Водоканал») и кровельного материала.

Произведен выбор полимерных, органических и неорганических матриц для утилизации ОСВ в КМ. Отработаны способы подготовки и введения илового осадка в композиции. Проведена оптимизация составов и технологических режимов изготовления асфальтобетонных смесей, полимерных облицовочных плиток, функциональной и строительной керамики, кровельных, тепло- и гидроизоляционных материалов. Определены их важнейшие эксплуатационные параметры. Установлено, что комплексный наполнитель ОСВ заметно повышает прочностные и диэлектрические характеристики, водо- и износостойкость горячих асфальтобетонных смесей и ремонтных битумных мастик; увеличивает сопротивление удару, тепло- и хемостойкость ряда полимерных композиций с термопластичными матрицами. Отработана методика получения адгезивов-расплавов, которые при температуре нанесения 170-200°C обнаружили отличную адгезию к замасленной и незамасленной оцинкованной стали, ДСтП, ПВХ-пленке, резине. Композиции клеев-расплавов с ОСВ-наполнителем обладали лучшими адгезионными характеристиками по сравнению с аналогичными композициями со сланцами. Исследовалась возможность применения ОСВ в производстве РТИ. Показано, что при определенных дозировках ОСВ удается получить резину общего назначения и формовой эбонит удовлетворительного качества. Запатентованы (пат. РФ №2055033) составы асфальтобетонных композиций и ремонтных битумных мастик, в которых роль минерального наполнителя выполнял ОСВ. Установлено, что при дозировках до 30% ОСВ формируется асфальтобетон горячего и холодного способов приготовления с качеством, не уступающим стандартному асфальтобетону с минеральным порошком ГОСТ 9128-84, а по параметру предел прочности при сжатии превосходит его. Битумные мастики с ОСВ горячего и холодного способов приготовления обладали высокой адгезией по отношению к карбонатным и силикатным породам.

Органометаллокерамический шлам

Комплексный анализ фазового состава показал наличие в металлокерамическом шламе АО «Саратовский Подшипниковый Завод» металлического железа, оксида железа (III), корунда (оксида алюминия), а также значительных количеств смазочно-охлаждающих жидкостей и воды. Умеренная термическая обработка шлама приводит к образованию порошкообразного продукта, содержащего **Fe, Fe₂O₃, C**, органические битумно-пековые остатки, пригодного для формования КМ по всем основным позициям: плотности, изменению удельной энтальпии, информационному методу. Любая полимерная, олигомерная и мономерная матрица может служить связующим материалом для термообработанного шлама. Достоинством его также является высокая дисперсность и наличие корунда.

Глава 5. Разработка составов и технологических режимов изготовления композитов на основе минерального многокомпонентного сырья

Фосфогипс

Объектом исследования служил фосфогипс-многоотнажный отход производства минеральных удобрений (АО «Иргиз» г. Балаково). Элементный состав: соединения кальция, стронция, алюминия, титана и редкоземельных элементов, в частности, лантана. Поэтому при получении композитов вяжущими требуется дополни-

тельное введение С, N, O, S, В. Взаимосвязь фазового состава и прочности при сжатии различных производных фосфогипса представлена в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Фазовый состав и прочностные характеристики производных фосфогипса

Наименование продукта	$\sigma_{сж}$, кгс/см ² (2ч)	Результаты рентгенофазового анализа, количество, масс.%		
		Основные фазы	Примеси (следы)	
Исходный фосфогипс	0	Гипс 70-80 Целестин 5-10	Бассанит, мета-фосфорная кислота, фосфаты кальция, кварц	
Нейтрализованный фосфогипс (кек)	0	Гипс-80 Целестин 5-10	Ангидрит 1-3, метафосфорная кислота, кварц	
Дюселит вяжущий, полученный в результате термообработки фосфогипса при 160-170°C	20-25	Гипс-45 Бассанит- 45 Целестин 3-5	Ангидрит 1-3	
Дюселит невяжущий, полученный в результате термообработки при 220°C	3-5	Ангидрит 45 Бассанит 45 Целестин 3-5	Гипс-5	
Бэтта-гипс (после термообработки строительного гипса при 170°C)	12-20	Бассанит 70 Ангидрит 25 Целестин 3-5	-	
Дюселит экспериментальной партии после термообработки при 170°C 25.05.94	Время термообработки: 15мин	31,0	Бассанит 70 Гипс 25 Целестин 5	
	30мин	23,0	Бассанит 80 Гипс 15 Целестин 5	
	45мин	25,7	Бассанит 90 Гипс 7 Целестин 3	Фторид кальция
	60мин	27,8	Бассанит 80 Гипс 5-7 Целестин 5-7	-
Образец К75-К80 (после обработки при 170°C и охлаждения до 75-80°C)	-	Бассанит 70 Гипс 10 Целестин 5	Каолинит 5-10 (глина)	
Гипсовый камень (стенной блок)	15-35	Гипс-90 Целестин 5	Фторид кальция	
Фосфогипс, термообработанный при 400°C в течение 2ч	-	Продукт рентгено-аморфен	фосфат кальция, тремелит	
Фосфогипс, термообработанный при 1100°C в течение 2ч	-	Ангидрит-95 Кварц 2-3	Кальцит, оксид кальция	
Дюселит (данные Российско-Шведской фирмы «Интерпром», г.Москва)	18,0	Бассанит-57 Ангидрит-39	-	

Термогравиметрический анализ показал, что уже на первой стадии термической обработки в области температур 150-180°C и далее 190-210°C образуются продукты, обладающие вяжущими свойствами, на основе которых могут быть сформированы КМ без дополнительного применения связующих продуктов. Прессование термообработанного фосфогипса приводит к образованию композитов, обладающих высокими физико-механическими свойствами: предел прочности при сжатии 39 МПа, водопоглощение - не более 0,1%, морозостойкость — 75 циклов замораживания - оттаивания (-20°C). Положительное влияние термообработки и прессования фосфогипса доказано многочисленными экспериментами на установке ДИСК (рис 5.1).

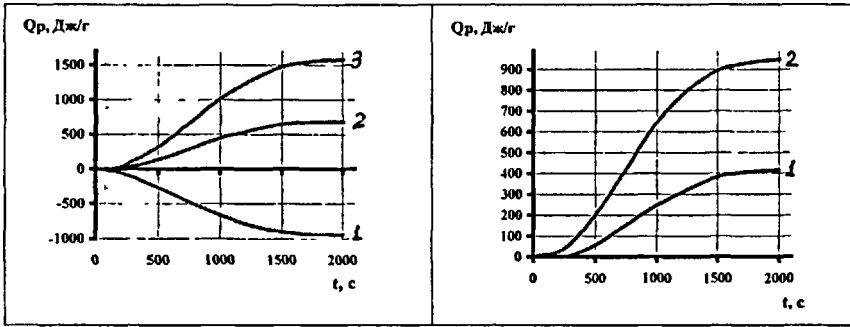


Рис. 5.1. Зависимости удельного теплового эффекта Q_p процесса получения гипсовых композитов в координатах от времени отверждения t : а) 1 - исходный фосфогипс (кек), 2 - дюселит невяжущий, 3 - дюселит вяжущий; б) 1 - непрессованный, 2 - прессованный

Предприятию АО «Иргиз», выпускающему конструкционно - теплоизоляционные блоки типа «Крестьянин» и гипсовые вяжущие материалы, рекомендовано внести изменения в Технологический Регламент на всех трех основных стадиях производства: нейтрализации (замена карбидной извести на свежегашеную, увеличение продолжительности и интенсивности нейтрализации фосфогипса в репульпаторе), термообработки на импортной установке Дюселит (Франция) и на вращающейся роторной печи (выбор оптимальной нагрузки на уровне 15-25%, медленное охлаждение продукта) и формования (применение водоотнимающих агентов, сушка гипсовых блоков при 30-50°C, формирование оптимальной вторичной структуры). В результате были достигнуты высокие и стабильные показатели прочности — 3,5-5,5 МПа, водо- и морозостойкости. Кроме того, образцы после термообработки при 1200°C обладают не только вяжущими свойствами, но и имеют насыщенный розовый цвет, что позволяет использовать их в качестве цветного наполнителя.

Шлам после полировки хрустала ООО «Техстронстекло»

Рентгенофазовый анализ шлама показал наличие полного набора самостоятельных рефлексов гипса ~ 50%, кальцита - 50%, а также примесей: а кварца, сокристаллизованной соли $\text{Ca}_3\text{CO}_3 \cdot \text{SiO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ и магнезита.

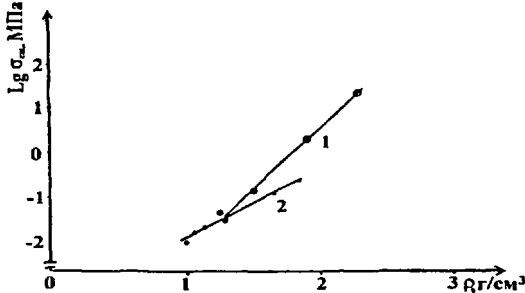


Рис. 5.2. Зависимость логарифма прочности при сжатии гипсовых композитов от плотности: 1 - прессованные, 2 - непрессованные образцы

Поэтому наилучшим направлением использования шлама является получение на его основе гипсового или известково-гипсового вяжущих материалов. Рис. 5.2

иллюстрирует линейные зависимости логарифма предела прочности при сжатии от плотности гипсовых композитов из шлама, что подтверждает теорию.

Слюдавые отходы

Утилизации подлежали высокодисперсные отходы слюды — мусковита АО «Балашовский слюдокомбинат». Примеси: кварц, глинистые минералы, биотит не препятствуют формированию композитов. Согласно дериватограммам, после удаления свободной воды происходит удаление структурной воды в широком интервале температуры 700-1000°С. Наиболее интересным результатом является вариант термообработки мусковита при температуре 900 - 1000°С, при которой достигается термостойкость слюды, определяемая рентгенографическим способом по величине Δd межплоскостных расстояний кристаллической решетки с индексами граней hkl 002,114,116,221,204.

Таблица 5.2

Результаты рентгеноструктурного анализа слюды при различных условиях термической обработки

Температура термообработки, °С	Изменение межплоскостных расстояний в кристаллической решетке с индексами граней hkl									
	(002)		(114)		(116)		(221,204)		(00.12;20.10)	
	d, Å	Δd , Å	d, Å	Δd , Å	d, Å	Δd , Å	d, Å	Δd , Å	d, Å	Δd , Å
20	10,0	-0,1	3,47	0,00	2,79	0,00	2,20	0,00	1,659	0,000
700	10,0	-0,1	3,48	+0,01	2,80	+0,01	2,20	0,00	1,660	+0,001
800	10,0	-0,1	3,52	+0,05	2,82	+0,03	2,22	+0,02	1,664	+0,005
900	10,0	-0,1	3,51	+0,04	2,82	+0,03	2,22	+0,02	1,664	+0,005
1000	10,0	-0,1	3,51	+0,04	2,81	+0,02	2,19	-0,01	1,664	+0,005

При этих условиях мусковит приобретает способность быть устойчивым в различных органических средах: пленкообразующих (МА, ПФ, ГФ, НП, НЦ, АК, КМЦ, АС, МЛ, эпоксидных и бакелитовых смол) и растворителях (гексане, изооктане, уайт-спирите, скипидаре, ксилоле, ацетоне, этилацетате, метилцеллозольве), а также в термопластичных полимерах (ПЭ, ПС, ПП, ПА, ПВХ). Показано, что в этих матрицах мусковит может быть использован в качестве перламутрового пигмента со следующими характеристиками: блеск 42-48%, характер отражения — диффузный, коэффициент света пропускания 0,29, показатель преломления 1,675 — 1,672, двулучепреломление 0,017-0,016, светостойкость - по ГОСТ 21903-76 (пат. РФ № 2085565). Предварительная обработка мусковита в растворах анионных ПАВ и отбеливателей приводит к увеличению коэффициента отражения по сравнению с необработанными материалами. Наилучшим образом проявили себя следующие растворы ПАВ: стеарат натрия, «Новинка» и «Пермский отбеливатель» (пат. РФ № 2134281).

Глава 6. Общие закономерности и особенности формирования композитов на основе органического многокомпонентного сырья

Представлены экспериментальные доказательства эффективности разработанных теоретических положений для органического многокомпонентного сырья.

Древесные отходы (ДО)

Малая истинная плотность древесины ($0,4-0,9\text{г/см}^3$) заставляет искать более плотные вяжущие продукты (более $4,1\text{ г/см}^3$). Из числа полимерных материалов наиболее высокой плотностью обладают фенольные, эпоксидные, резорциновые и меламиновые смолы. Элементный состав древесины (С, О, Н) позволяет прогнозировать высокие физико-механические показатели композитов.

В патенте РФ №2041827 доказана возможность получения древесных КМ без дополнительного применения связующих продуктов (табл. 6.1). Характеристики исходного материала: объемная масса - $0,56-0,62\text{ г/см}^3$, дисперсность - менее 2мм, хвойные и лиственные породы древесины.

Таблица 6.1

Влияние условий получения на эксплуатационные показатели древесных прессматериалов

№	Технологический режим		Эксплуатационные параметры при 25°C								
	t, °C	Аэрация	Δt, %	ρ, г/см ³	Предел прочности, МПа		w, 24ч, %	W, %		ΔV, %	
					σ _н	σ _{сд}		2ч	24ч	2ч	24ч
1	95	Искл.	1,9	0,98	Образцы изменяли форму		-	-	-	-	-
2	105	То же	2,2	0,99	3,1	4,5	5,89	Образцы набухали в воде и разрушались			
3	150	-	5,8	1,02	6,2	8,0	3,46	-	-	-	-
4	200	-	7,4	1,02	6,8	15,3	3,05	-	-	-	-
5	230	-	10,5	1,03	7,1	26,0	2,80	26,5	-	31,4	-
6	250	-	13,7	1,13	11,6	32,5	2,21	11,4	-	12,3	-
7	300	-	36,8	1,15	12,3	28,6	1,35	5,4	15,9	3,8	9,1
8	320	-	47,6	1,14	10,2	18,1	1,95	-	-	-	-
9	330	-	58,3	-	7,0	11,4	2,46	-	-	-	-
При получении образцов по примеру 9 наблюдалось дымовыделение											
10	150	+	10,4	0,99	1,3	-	-	Образцы набухали в воде и разрушались			
11	200	+	12,0	1,01	3,6	-	6,92	-	-	-	-
12	230	+	12,8	1,02	5,7	-	4,31	-	-	-	-
13	250	+	20,1	1,05	6,9	-	3,28	-	-	-	-
14	300	+	49,0	1,04	3,2	-	4,9	-	-	-	-
При получении прессматериалов по примеру 14 образцы потемнели, наблюдалось дымовыделение											
15	320	+	62,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Образцы прессматериалов обугливались											
16	250	в атмосфере азота	15,2	1,12	7,3	-	3,48	Образцы набухали в воде и разрушались			
17	300	То же	39,1	1,13	7,8	-	2,95	То же			

Экспериментально показано, что при давлении прессования от 12 до 62 МПа в условиях доступа воздуха или при ограничении его доступа в интервале температуры 185 - 300°C формируются пресс - материалы, обладающие прочностью при изгибе 10-15 МПа, при сжатии 18 — 28МПа, плотностью - 1,13-1,15г/см³, влагопоглощением (25°C, 24ч) - 1,5 - 2%, водопоглощением (25°C, 2ч) - 7,6 - 11,4%, умеренной набухаемостью.

Наилучшим способом разогрева опилочно — стружечной массы является СВЧ-обработка при следующих условиях: мощность 700Вт, продолжительность 3,5-4 мин., рабочая частота 2,5 - 3,0 ГГц, поворот пресс- формы 180 град/мин.

Главным результатом экспериментов является доказательство возможности получения древесного композита без связующих продуктов путем уплотнения исходного материала (табл. 6.1). Интересным решением является прессование крупногабаритных деталей из древесины с получением уплотненных древесных КМ со сложным поверхностным и объемным рельефом.

На основе опилочно - стружечной массы хвойных и лиственных пород древесины и термопластичных связующих продуктов (полидисперсных порошков ПЭ, ПС, и др.) были изготовлены композиционные материалы с высокими эксплуатационными показателями (ПЭ/ПС): плотность - **0,918/0,947г/см³**, предел прочности при изгибе - **15,5/26,0МПа**, предел прочности при сжатии - 12,2/22,5МПа, влагопоглощение (25°C 24ч) - 1,79/1,84. Полученные КМ имеют лучшие параметры по сравнению с плитами общего назначения П-А, П-Б и древесно-стружечными плитами с терморезистивными связующими (шлифованной трехслойной мебельной, и нешлифованной однослойной строительной). Оптимальным содержанием ПЭ следует считать 30%, а ПС - 20%. Показана возможность снижения количества ПЭ и ПС до 10%. Из других термопластичных связующих следует выделить ПВХ и ПММА, обладающих более высокой плотностью по сравнению с ПЭ и ПС.

Нефть и нефтешламы

Запатентован (патент РФ 2197538) способ полной переработки любых видов нефтяных шламов (остатков, отложений, смесей, некондиционных продуктов) и получения композитов на их основе. Новизна способа состоит в том, что нагрев ведут от температуры окружающей среды до 700°C со скоростью 1,25-20,0 град/мин в один или несколько этапов для выделения соответствующих фракций, а модифицирование выделенных нефтяных фракций и/или шлама, оставшегося после выделения соответствующих нефтяных фракций, осуществляют на любом этапе нагрева.

Модифицирование осуществляют либо путем термостатирования, либо путем их контактирования с твердыми, и/или жидкими, и/или газообразными веществами. Технический результат состоит в универсальности технологического процесса, возможности получать предельно широкий ассортимент продукции, экологической чистоте, экономии энергии и материальных средств. На основе разработанного способа получены следующие виды КМ: топливные брикеты с теплотой сгорания на уровне бурого угля и торфа, битумно-клеящая мастика, маркировочный карандаш, формовой эбонит и резина общего назначения. Наилучшие результаты были достигнуты в случае проведения процесса термообработки и модифицирования в условиях ограничения доступа воздуха. Попутно выделены: бензин, керосин, соляровая фракция, мазут, вазелино-парафино-церезиновая смесь и множество других ценных про-

дуктов нефтехимии. Результаты внедрены на предприятиях Управления приволжской железной дороги.

Разработаны и запатентованы (пат. РФ №№ 2139420, 2139412) нефтяные тампонажные составы с различными многокомпонентными наполнителями. Характерным признаком является увеличение плотности при их отверждении, что является вполне закономерным. Составы используются ООО НПП «Самотлор», г. Самара.

Глава 7. Комплексная утилизация двух или нескольких видов многокомпонентного сырья

Получение композиционных материалов на основе продуктов обогащения сланцев нефтями различных месторождений

Целью являлось разработка нового способа получения различных композиционных материалов и других химических продуктов путем взаимного обогащения сланцев и нефтей различных месторождений. Запатентованный способ (пат. РФ №2155796) включает обработку сланца нефтью, формирование и отделение жидкого остатка. Обработку проводят при температуре обрабатывающего агента не выше температуры начала выхода легколетучих компонентов нефти фильтрованием ее через сланец. Результатом этой операции является обогащение сланца тяжелыми нефтяными фракциями и повышение его топливных кондиций. Способ одновременно с обогащением сланцев облагораживает и нефть. Обогащенная легколетучими компонентами отфильтрованная нефть обладает более низкой вязкостью по сравнению с чистой нефтью и может быть использована по прямому назначению.

Способ позволяет использовать сланцы и нефти различных месторождений. Особенно перспективно применение технологии в регионах, где одновременно залегают сланцы и нефть, например, в Саратовской, Самарской, Волгоградской областях. Удельная теплота сгорания волжских сланцев, обогащенных нефтями, в зависимости от месторождения последних, достигает величин 10,7-12,9 МДж/кг (ГОСТ 7917-81), что значительно выше удельных теплот сгорания необработанных сланцев 6,8-9,3 МДж/кг. Обогащенные нефтью сланцы можно применять и в дорожном строительстве вместо битумного вяжущего и минерального порошка одновременно.

Совместная утилизация фосфогипса и древесных отходов в производстве гипсоарболита

Проведены испытания по определению физико-механических параметров арболитных композитов на основе фосфогипсового вяжущего и древесной опилочно-стружечной смеси. Получены композиционные материалы имеют следующие показатели: плотность - 1,28 г/см³, предел прочности при сжатии - 9,3- 17,9 МПа, влагопоглощение (25°С, 24ч) - 0,76 — 1,29%, что значительно выше, чем КМ «Арболит» с цементным вяжущим. Таким образом, доказана возможность одновременной утилизации двух видов многоотходных отходов - древесины и фосфогипса, которая позволяет обеспечить значительную экономию первичных сырьевых ресурсов (цемент, гипс, известь и др.).

Разработка составов композиционных материалов на основе вторичных термопластичных полимеров и осадка сточных вод

В качестве вяжущих продуктов были использованы вторичные полиэтилен (отход пленки АО «Тепличный» Саратовского района) и полистирол (отход производства холодильников АО «СЭПО») в высокодисперсном состоянии. Образцы компо-

зитов формовались методом прессования при температуре выше температуры размягчения полимера. Эксплуатационные показатели композиционных пресс-материалов на основе указанных полимеров, содержащих 25 масс.% ОСВ, представлены в табл.7.1.

Таблица 7.1

Важнейшие эксплуатационные параметры композитов на основе вторичных термопластичных полимеров и осадка сточных вод (25%)

Наименование показателя	Размерность	Определяемые величины	
		КМ на основе полиэтилена	КМ на основе полистирола
Плотность	г/см ³	0,85 ± 0,04	0,98 ± 0,01
Температура размягчения по ВИКА	°С	112 ± 1	110 ± 2
Водопоглощение при 25°С в течение 24ч	%	1,04 ± 0,11	0,34 ± 0,13
Предел прочности при статическом изгибе	МПа	20,6 ± 1,9	27,2 ± 2,9
Предел прочности при сжатии	МПа	24,3 ± 2,0	76,6 ± 4,2
Ударная вязкость по Шарпи для образцов без надреза	кДж/м ³	8,3 ± 0,5	1,9 ± 0,1

Композиты имеют высокие физико-механические показатели, причем, образцы с полистирольным вяжущим обладают лучшими характеристиками прочности и водостойкости, а образцы с полиэтиленовым вяжущим - лучшей ударной вязкостью. Композиты на основе полистирола имеют и более высокую плотность, что вполне закономерно. Эти исходные данные использованы при составлении ТУ и ТР на опытное производство облицовочных плиток МУП «Саратовводоканал». Таким образом показана целесообразность одновременной утилизации двух видов отходов: термопластичных полимеров и осадка сточных вод.

Глава 8. Разработка новых составов и способов получения композиционных материалов различного назначения

Проведены экспериментальные и теоретические исследования многокомпонентных систем, не относящихся к категории невостребованного первичного и вторичного сырья, но подтверждающих разработанную физико-химическую концепцию:

- эпоксидные и эпоксидно-силоксановые композиции;
- адгезивы-расплавы на основе сэвилена;
- адгезивы — расплавы на основе аккумуляторного битума;
- легкоплавкие бессвинцовые нефритованные глазури;
- полиуретановые композиции;
- пастель художественная масляная;
- пористые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла;

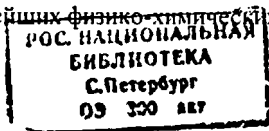
- гидрофобные наполнители для восстановления поврежденных (замокших) кабелей связи и соединительных муфт;
- нефтяные тампонажные составы.

Все вышеуказанные составы композиций и способы их изготовления разработаны в соответствии с новой методологией и кратким алгоритмом. Экспериментально показано, что увеличение удельной энтальпии образования композитов, поэтапное изменение их плотности или связанных с ней параметров до оптимальных значений обеспечивают выход эксплуатационных показателей композитов на предельно высокий уровень и многофункциональность.

Следует подчеркнуть, что разработанные теоретические и экспериментальные закономерности получения и эксплуатации композиционных материалов на основе многокомпонентного природного и техногенного сырья не только не противоречат известным законам, правилам и концепциям, например: квантовой теории кристаллических веществ, физики и химии твердого тела, термодинамике равновесных и неравновесных процессов, теории искусственных строительных конгломератов (законам створа, прочности, конгруэнции свойств), полиструктурной теории полимерных композиционных материалов, но и существенно развивают и дополняют их, особенно в аспекте установления взаимосвязи эксплуатационных показателей, характеристических функций и физико-химических параметров различных классов твердых материалов.

ВЫВОДЫ:

1. Впервые разработана методология получения композиционных материалов на основе многокомпонентного природного и техногенного сырья, сущность которой состоит в применении на практике: теоретической концепции; установленных взаимосвязей между главной характеристической функцией, параметрами процесса и эксплуатационными показателями; физико-химических и информационных критериев выбора матриц; системы компьютерных графических исследований; технологических приемов изготовления, обеспечивающих, в конечном счете, достижение композитами предельно высоких эксплуатационных показателей и многофункциональности в рамках родственных классов.
2. Впервые исследованы зависимости эксплуатационных параметров твердых (и композиционных) материалов χ от величины убыли удельной энтальпии их образования ΔH . Установлено, что эти зависимости имеют степенной характер $\chi = \Delta H^n$, где n -показатель степени, зависящий от класса твердого материала и вида внешнего воздействия. Установлен экстремальный характер зависимостей убыли удельной энтальпии образования твердых материалов от их плотности и удельной теплоемкости с максимумами в областях $3,2-4,1 \text{ г/см}^3$ и $0,5-0,8 \text{ Дж/г} \cdot \text{К}$. Разработан дифференциально-интегральный сканирующий калориметр (ДИСК) с применением аналого-цифровых преобразователей, обладающий повышенной температурной и калориметрической чувствительностью. Экспериментально установлено, что зависимости удельной энтальпии процессов получения композитов от количества наполнителя имеют автоволновой характер независимо от вида матрицы.
3. Исследованы зависимости эксплуатационных параметров твердых (и композиционных) материалов от важнейших физико-химических показателей: плотности



и удельной теплоемкости. Впервые установлено, что эти зависимости в интегральном или дифференциальном выражении имеют экстремальный характер с максимумами (точками перегиба) в области плотностей 1,5 - 5,1 (оптимально 3,2-4,1) г/см³ и удельных теплоемкостей 0,4-1,2 (оптимально 0,5-0,8) Дж/гК. Запатентован способ прогнозирования и оптимизации свойств твердых материалов путем изменения плотности (удельной теплоемкости) в один или несколько этапов и доведения их до значений 3,2-4,1 г/см³ (0,5-0,8) Дж/г-К, обеспечивающий выход эксплуатационных свойств родственных классов твердых материалов на предельно высокий уровень и многофункциональность. При плотности менее 1,5 г/см³ следует производить технологические операции по уплотнению твердого материала, при плотности более 5,1 г/см³ - его разуплотнению. В соответствии с этим принципом разработан краткий алгоритм исследования МС и получения КМ.

4. На основе системного исследования элементного, компонентного, фазового состава, пористой структуры, определения плотности и удельной теплоемкости, функциональных групп, отношения к растворителям многокомпонентных сырьевых продуктов современными физико-химическими методами (лазерным микроспектральным, рентгенофазовым, масс-, ИК- и УФ- спектроскопическим, комплексным термографическим, ртутным порометрическим, денсит- и калориметрическим, диэлектрическим, и др.) разработан общий алгоритм прогнозирования и оптимизации эксплуатационных свойств композиционных материалов с различными вяжущими продуктами.
5. Проведен комплексный термодинамический анализ сырья и процессов получения композиционных материалов с использованием аналитического аппарата термодинамики равновесных и неравновесных процессов. В результате предложены зависимости, схемы, уравнения и неравенства, обеспечивающие эффективное проведение процессов переработки сырья и формования, кондиционирования, хранения и эксплуатации композитов:
 - неравенства $\varphi_{св} \Delta H_{f,св} \geq - \varphi_{мс} \Delta H_{f,мс}, \gamma_{св} \gg 1/3\gamma_{мс}$, позволяющие осуществлять подбор вяжущих продуктов для получения КМ с МС в объеме материала и с учетом поверхностных явлений на границе раздела фаз;
 - способ оценки фазовой устойчивости и направлений массопереноса на основе исследования зависимостей стандартных химических потенциалов компонентов МС от температуры;
 - зависимости изобарного потенциала сырья от числа, концентрации компонентов и доли самого отрицательного ингредиента; показано, что при числе компонентов более 6 изобарный потенциал смеси изменяется незначительно;
 - уравнение эффективной работы адгезии $\Delta W = \Delta \gamma (1 + \text{Cos}\Delta\Theta)$ для процессов формования КМ с любым числом компонентов;
 - схема термодинамического анализа химических превращений компонентов сырья в процессе производства КМ при различных температурах; определение путей обеспечения экологической безопасности переработки сырья, в том числе за счет участия собственных его компонентов.

6. С целью оптимизации характеристических функций предложена система компьютерных графических исследований их в векторных полях, семействах гиперповерхностей и фазовых квазиравновесных диаграммах в зависимости от важнейших физико-химических параметров: изменения удельной теплоемкости; температуры; изобарного потенциала и энтропии образования вещества из элементов при стандартных условиях; времени и движущей силы процесса и др.
7. На основе определения кинетических параметров (энергии активации и порядка реакции, а также динамики их изменения от степени превращения) основных стадий процессов термоокислительной деструкции органического вещества различных видов многокомпонентного сырья в присутствии минеральной составляющей произведен выбор благоприятных температурно-временных режимов термообработки сырья для формирования композитов.
8. Проведена оценка вклада межмолекулярного (межатомного) взаимодействия пар компонентов в МС. Дан прогноз существенного улучшения свойств КМ при оптимальном расстоянии между молекулами. Вместе с тем теоретически обоснован и экспериментально подтвержден эффект резкого ухудшения эксплуатационных показателей КМ при гиперпрессовании. Модифицировано уравнение зависимости предела прочности композитов от давления прессования: а) $\sigma = \sigma_{\max} [1 - (p - p_{\text{крит}}) / p_{\text{крит}}]^n$ при $p < p_{\text{крит}}$, $n < 1$; б) $\sigma = \sigma_{\max} [1 - (p_{\text{крит}} - p) / p]^n$ при $p > p_{\text{крит}}$, $n > 1$.
9. Разработаны и запатентованы способы получения (патенты РФ №№ 2074237, 2041827, 2085565, 2193578) новых композиционных сланцевых, осадочных, древесных, нефтешламовых материалов только на основе многокомпонентного сырья без дополнительного применения связующих продуктов.
10. Разработаны и запатентованы составы и способы получения (патенты РФ №№ 2173323, 2155796, 2143451, 2139420, 2134281, 2125065, 2055033, 2193578) композиционных материалов на основе МС с применением различных связующих продуктов.
- И. Экспериментально доказана эффективность переработки в КМ двух (нескольких) видов многокомпонентного сырья, например: сланцев и нефтей различных месторождений (патент РФ № 2155796), фосфогипса и древесных отходов, вторичных термопластичных полимеров и осадка сточных вод.
12. Разработан информационный экспресс-метод выбора полимерных, органических и неорганических матриц для формирования КМ на основе многокомпонентного сырья, сущность которого состоит в компьютерном сопоставлении составов сырьевых продуктов и известных из литературы рецептур композиционных материалов. Критерием эффективности выбора является максимальное количество совпадений компонентов МС и КМ.
13. Организованы малотоннажные производства широкого ассортимента функциональных композиционных материалов для различных отраслей народного хозяйства: термо-, механоударо- и вибростойкие адгезивы-расплавы на основе сэвилена и битума; гипсовые конструкционно-теплоизоляционные блоки и вяжущие продукты; радиационностойкие монолитные бесшовные эпоксино-силоксановые покрытия; пастель художественная масляная и маркировочные карандаши; перламутровый пигмент; негорючие теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла и цемента; топливные брикеты на основе нефтешламов;

гидрофобные наполнители для восстановления поврежденных (замокших) кабелей связи и соединительных муфт; нефтяные тампонажные составы и др.

Результаты работы внедрены в производство функциональных КМ на различных предприятиях: Управление Приволжской железной дороги, ОАО «Электростанция», ООО «Самотлор» (г. Самара), ЗАО «Покровские фильтры» (г. Энгельс), Санкт-Петербургский отраслевой НИИ связи, НПАО «Лакокраска», ООО «Перелюбская горная компания», ООО НПП «Дизельавтоматика», ООО «Центр экологической аудита и экспертизы», а также в учебный процесс на химическом факультете Саратовского государственного университета.

Другие составы и способы изготовления композитов, например: резиновых изделий и формового эбонита; сланцевых водо- и хемостойких плит; древесных прессматериалов без связующих продуктов и с термопластичными связующими продуктами; эпоксидных клеев, асфальтобетона и битумных мастик; лакокрасочных материалов с наполнителями из МС, цветных нефритованных легкоплавких глазурей, используются в ОКР на различных предприятиях Российской Федерации.

Всего по теме диссертации опубликовано 67 работ, в том числе 18 патентов РФ, 17 статей и 32 тезиса доклада на съездах и конференциях.

СПИСОК НАИБОЛЕЕ ЗНАЧИМЫХ ПУБЛИКАЦИЙ:

1 Патенты РФ и авторские свидетельства

- 1 Патент РФ №2180742 Способ оптимизации эксплуатационных свойств твердого материала /Решетов В А / Оpubл 20 03 02 - БИ № 8
- 2 Патент РФ №2177922 Способ получения пористого материала на основе жидкого стекла /Решетов В А, Павлов В Т, Павнов АТ / Оpubл 10 01 02 - БИ №1
- 3 Патент РФ № 2193578 Способ переработки нефтесодержащих шламов Решетов В А , Павлов В Т, Морковин В В и др/ Оpubл 27 11 2002г - БИ №33
- 4 Патент РФ №2173323 Композиция на основе натурального горючего сланца для производства эбонитовых изделий / Каширский В Г, Решетов В А . Симонов В Ф , Удалов В Ф и др / Оpubл 100901-БИ№25
- 5 Патент РФ №2155796 Способ обогащения топливных сланцев /Решетов В А, Илясов В Н . Демахин А Г / Оpubл 10 09 2000 -БИ №25
- 6 Патент РФ №2143451 Композиция для производства адгезивов-расплавов и способ их изготовления /Решетов В А, Дубровин В Д. Шишкин Н Н, Морковин В В, Шишкин А Н /Оpubл 27 12 99 -БИ № 36
- 7 Патент РФ №2139420 Состав для добычи нефти / Турунов Д Л , Герасименко С П , Решетов В А / Оpubл 10 10 99 -БИ №28
- 8 Патент РФ № 2139412 Состав для добычи нефти / Турунов Д Я , Герасименко С П , Решетов В А / Оpubл 10 10 99 -БИ №28
- 9 Патент РФ №2134281 Способ получения синтетических перламутровых пигментов на основе природных алюмосиликатов / Решетов В А, Полубаринова Л И, Клейменов В В / Оpubл 10 08 99 - БИ №22
- 10 Патент РФ №2135538 Состав карандаша для нанесения красочных покрытий /Курское С Н, Решетов В А, Клейменов В В / Оpubл 27 08 99 - БИ №24
- 11 Патент РФ №2125065 Композиции для изготовления резино-технических изделий /Каширский В Г, Решетов В А, Мартынов В С , Симонов В Ф , Удалов В П / Оpubл 20 02 97 - БИ №2
- 12 Патент № 2074237 Исходное сырьё для получения прессованного материала и способ получения прессованного материала /Решетов В А, Мартынов В С, Курское С Н и Симонов В Ф / Оpubл 27 02 97 -БИ №6
- 13 Патент РФ №2085565 Способ получения перламутрового пигмента/ Решетов В А , Полубаринова Л И, Клейменов В В / Оpubл 27 07 97 -БИ № 21

- 14 Патент РФ №2055033 Асфальтобетонная композиция /Пивоваров Л В , Решетов В А, Николаид Н П и др /Опубл 27 02 96 - БИ №6
- 15 Патент РФ №2041827 Способ изготовления дрессматериалов из древесных частиц / Решетов В А , Мартынов В С, Ерёмченко Е И /Опубл 20 08 95 - БИ №23
- 16 А с №1819892 «Полиуретановая композиция»/Решетов В А и др/Опубл 12 1092-БИ№21

II Статьи в журналах и научных сборниках

- 1 Решетов В А, Станотина С Б, Мартынов В С Оптимизация процесса получения сланцевых композитов -Журн прикл хим 2000, №9, С 1551-1556
- 2 Станотина С Б , Морковин В В, Решетов В А Кинетика процесса термического разложения керогена волжского сланца -Журн прикл хим 2000, №9, С 1547-1551
- 3 Решетов В А , Морковин В В , Казаринов И А, Мызников Д В Физико-химические основы применения многокомпонентного природного и техногенного сырья в производстве функциональных композиционных материалов - Известия Вузов Строительство 2000, №11, С 32-39
- 4 Станотина С Б , Решетов В А, Б>ранов В М Исследования компонентного состава минеральной части сланца Перелюбо-Благодатовского месторождения - Межвуз научсб «Комплексное использование тепла и топлива в промышленности», Саратов, СГУ, 2000, С 34-45
- 5 Морковин В В , Решетов В А , Мустафин А И, Станотина С Б , Кляев В И Влияние фазового состава и вторичной структуры на свойства сланцев различных месторождений - Сб науч статей «Вопросы биологии, экологии и химии и методики обучения» - Саратов, СПИ, 2000, вып 3, С 134-136
- 6 Решетов В А, Скапцов А А Измерение температурной зависимости теплоёмкости и приращения энтальпии материала-Межвуз науч сб «Вопросы прикладной физики», СГУ, 2000, вып 6, С 83-87
- 7 Древо И Б, Решетов В А, Карпова Н Н Оптимизация температурно-временных режимов процессов получения и составов теплоизоляционных материалов на основе жидкостекольных композиций - Сб трудов пятых академ чтений РААСН «Современные проблемы строительного материаловедения», Воронеж, ВГУ, 1999, С 117-118
- 8 Станогина С Б , Решетов В А , Морковин В В Термодинамическое моделирование химических превращений компонентов горючих сланцев в процессе термической обработки - Журн физхим 1999, т 73, №5, С 806-810
- 9 Решетов В А Мартынов В С, Ерёмченко В И Оптимизация процесса получения древесных композиционных материалов с термопластичными связ>ющими продуктами - Межвуз научсб «Машины и аппараты целлюлозно-бумажного производства», СПб, СПбГТУРП, 1998, С 121-127
- 10 Казаринов И А , Степанов А Н , Решетов В А, Казьмин В В , Львова Л А , Чеботарев А В Развитие представлений о механизме активирующего действия соединений никеля (II) на работу кадмиевого электрода -Электрохимия, 1998, т34, вып 12, С 1412-1419
- 11 Поликарпова М Р , Станотина С Б, Решетов В А Состояние и перспективы развития производства композиционных материалов с применением натурального волжского сланца// Деп ВИНТИ, Саратов, СГУ, 1997, №10211-555/12 а-27 -17с
- 12 Парфёнов Ю А , Добин Ю В , Шальгин В Б, Озеров О И , Решетов В А , Тростянская И И Технология восстановления поврежденных кабелей связи с пластмассовой оболочкой - Электросвязь, 1993, №12, С 51-52
- 13 Решетов В А , Бурашникова М М Рентгенографическое излучение влияния гидроксида никеля (II) на фазовый состав и структурные характеристики кадмиевых электродов - Журн прикл химии, №12, 1988, С 2643-2646
- 14 Решетов В А , Тугушев Р Э , Б>рашникава М М Исследование механизма действия гидроксида никеля (II) на свойства кадмиевого электрода ИК- спектроскопическим и термографическим методами -Журн прикл химии, №12, 1988, С 2646-2649
- 15 Новак Ю М , Казьмин В В , Решетов В А , Львова Л А, Радкевич Ю Б , Вольнский В А Изучение влияния гидроксида никеля (II) на структуру пор кадмиевого электрода - Электрохимия, т XX, №11, 1984, С 1544-1547

- 17 Грачев Д К , Пенькова Л И , Львова Л А , Решетов В А , Рябская И А , Логвинец Н П Кинетика накопления интерметаллида никеля с кадмием в процессе хранения зараженного кадмиевого электрода в щелочи -Журн прикл химии, Т 55, №12, 1982, С 2704-2707

III Материалы докладов на съездах и конференциях

- 1 Решетов В А , Ромадёнкина С Б , Мызников Д В , Морковин В В , Сержантов В Г Векторные поля, семейства гиперповерхностей и фазовые диаграммы процессов получения композиционных материалов на основе природного и техногенного сырья - Материалы III Между народно-го конгресса по >правлению отходами -М Вэйст-Тэк, 2003, с 187-188
- 2 Сержантов В Г , Петрученко И М , Коробов А А , Решетов В А Экологически безопасная, без-отходная, энергоресурсосбергающая, экономически выгодная технология утилизации про-мышленных и твердых бытовых отходов в цементных печах - Материалы III Международного конгресса по управлению отходами -М Вэйст-Тэк, 2003, с 13-14
- 3 Турунов Д Л , Гендик Н А , Решетов В А , Ромадёнкина С Б , Гнеушев В В , Морковин В В При-менение метода дифференциально-интегральной сканирующей калориметрии в практике исследо-вания композиционных материалов - Материалы 11 Международной конф «Современные мето-ды и средства неразрушающего контроля и технической диагностики» - Ялта, 2003, с 80-82
- 4 Ромадёнкина С Б , Турунов Д Л , Решетов В А , Морковин В В Взаимное обогащение нефтей и горячих сланцев различных месторождений - Материалы 4 Международной конференции «Актуальные проблемы современной науки» -Самара, 2003, с 87-89
- 5 Ромадёнкина С Б , Мызников Д В , Решетов В А , Морковин В В , Турунов Д Л Прогнозировани-е фазовой и диффузионной устойчивости компонентов природного и техногенного сырья на основе температурных и концентрационных зависимостей химических потенциалов - Мате-риалы Всероссийской науч-практ конф «Экологические проблемы промышленных горо-дов» -Саратов, 2003, с 159-164
- 6 Решетов В А , Ромадёнкина С Б , Морковин В В Исследование зависимостей экстауацион-ных показателей твердых материалов от удельной энтальпии их образования - Материалы Третьей Промышленной конф «Эффективность реализации научного ресурсного и промыш-ленного потенциала в современных условиях» - Киев, 2003.С 92-93
- 7 Решетов В А Способ прогнозирования и оптимизации свойств твёрдых материалов - Материал-ы Международной науч - практ конф «Композиционные материалы в промышленности», Ялта, УИЦ 2002 -С 89-90
- 8 Ромадёнкина С Б , Овчинникова И В , Решетов В А Гендик Н А , Морковин В В Калоримет-рические исследования процессов получения эпоксидно-сланцевых композиционных матери-алов в динамическом режиме - Материалы Всероссийской научн -техн конф «Новые химиче-ские технологии производство и применение» - Пенза, ПДЗ, 2002г, С 110-113
- 9 Решетов В А , Морковин В В , Казаринов И А Экологические проблемы использования много-компонентного природного и техногенного сырья в производстве композиционных материалов - Материалы науч -техн конф «Фундаментальные и прикладные исследования Саратовских учен-ных для процветания России и Саратовской губернии», -Саратов, ИБФРМ, 1999 С 314-317
- 10 Решетов В А , Морковин В В , Станотина С Б , Прозоров Л В , Пивоваров А В Термическое кондиционирование осадков городских промышленно-коммунальных сточных вод -С Б мате-риалов Междунар науч - практ конф «Почва. Отходы производства и потребления Проблем-ы охрана и контроля» Пенза, ПДЗ, -1998, С 130-133
- 11 Станотина С Б , Решетов В А , Морковин В В Информационный экспресс метод выбора мат-ричных систем для производства композиционных материалов на основе многокомпонентного сырья - Труды VI Регион конф «Проблемы химии и химической технологии» Воронеж, ВГУ, 1998, т 2 С 118-161
- 12 Станотина С Б , Решетов В А , Морковин В В Термодинамические аспекты рационального исполь-зования многокомпонентного природного и техногенного сырья в производстве функциональных композиционных материалов - Материалы Междунар науч - техн конф «Надежность и долговеч-ность строительных материалов и констр>кций» Вочгоград, ВочГАСА 1998 ч1 С 13-14
- 13 Решетов В А , Станотина С Б Физико-химические основы производства функциональных композиционных материалов с применением многокомпонентного природного и техногенного

- сырья. - Тез. докл XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, (секция 4. Материалы будущего и нетрадиционные химические технологии). - Москва НПИО ИОХ РАН, ВИНТИ,- 1998,Т.2, С 455-456
14. Решетов В А, Пивоваров А В., Николаиди Н П, Морковин В В. Физико-химические основы применения осадка промышленно-коммунальных городских сточных вод в производстве композиционных материалов. - Тез докл XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, (секция 8. Химия и проблемы мегаполисов)- Москва НПИО ИОХ РАН ВИНТИ, 1998, т 3, С. 354.
 15. Станотина С Б, Былинкина Н Н , Решетов В А Фазовые превращения компонентов в процессе термической обработки сланцев - Тез докл. Международной конф: «Фазовые переходы и критические явления в конденсированных средах». - Махачкала, 1998, С. 225
 16. Панарина Т Ф , Добромиров А В , Решетов В.А., Станотина С Б, Морковин В В. Разработка рецептур бесвинцовых нефритованных легкоплавких глазурей. - Труды IV Регион, конф: «Проблемы химии и химической технологии» - Воронеж, ВГУ, т.2,1998, С. 175-178.
 17. Древо И Б, Решетов В.А., Иващенко Ю.Г. Разработка способов получения теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла - Материалы Международной науч - техн конф : «Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций», Волгоград, ВолГАСА, 1998,4.1, С. 32-34.
 18. Станотина С Б , Решетов В А, Морковин В В Изучение физико-химических свойств адгезивов со сланцевым наполнителем.- Тез докл Росс. конф. «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», Саратов, 1997, т 1, С.42-43.
 19. Решетов В А , Морковин В В Экологические проблемы производства вяжущих и композиционных материалов на основе фосфогипса. - Тез докл Российской науч-техн конф «Проблемы экологической безопасности Нижнего Поволжья в связи с разработкой и эксплуатацией нефтегазовых месторождений с высоким содержанием сероводорода»- Саратов, 1996 г, СГУ, С 67-68
 20. Решетов В А , Николаиди Н П , Беликов Л Н. Способ ремонта водопроводных и канализационных коммуникаций в аварийной ситуации - Материалы Межгосудар конф: «Вода и здоровье, проблемы, пути решения» - Пенза, 1995.С. 58-59.
 21. Решетов В А Направления применения натурального волжского сланца в производстве функциональных композиционных материалов - Материалы Межгосудар науч-техн конф : «Проблемы развития сланцевой промышленности в России» - Саратов-Балаково, 1994 С. 28-33.
 22. Прозоров Л В., Пивоваров А В, Лясников В Н, Решетов В А., Колиболотчук Н К. Деятельность НПАО «Волга-Ресурс» по утилизации отходов г. Саратова и области - Тез. докл Межотраслевой конф.: «Утилизация отходов большого города».- М.: ВИМИ, 1993 г, С. 50-51.
 - 23 Решетов В А , Мартынов В С , Панарина Т.Ф, Еременко Е И. Химическое кондиционирование фосфогипса - Сб трудов науч -техн. конф: «Современные химические технологии очистки воздушной среды» -Саратов 1992, С. 74-75.

РЕШЕТОВ Вячеслав Александрович

**МЕТОДОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ПРИРОДНОГО И
ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**

Автореферат

Подписано в печать 18 05 04

Формат 60x84 1/16 Уч -изд. л. 2,5. Тираж 100 экз Заказ 74

Типография Издательства Саратовского университета

410012, Саратов, Астраханская, 83.

04-14100

3

Handwritten signature or scribble.