

бифургин не стабилен при хранении, относительно дорог, поэтому проводятся исследования возможности замены части бифургина на комплексное соединение бифургина с ϵ -капролактамом. На основании проведенных ранее исследований [2] показано, что лактамная составляющая комплексных соединений способна снизить вязкость смесей и, тем самым, улучшить литевые свойства последних. Кроме того, нельзя исключить известное влияние лактамсодержащих комплексов на процесс вулканизации каучуков [3, 4]. Для исследования возможности замены бифургина на БФК использовалась р/см, (состав приведен в табл. 1), изготовленная в производственных условиях ООО «Инто-Эласт». Необходимо отметить, что опытная резина обладает лучшей растекаемостью в пресс-форме.

Таблица 1
Рецепт резиновой смеси на основе СКФ-26

Состав	Дозировка ингредиентов, масс.ч. на 100 масс.ч. каучука	
	Контрольный	Опытный
СКФ-26	100	100
MgO	15,0	15,0
ТУ П-803	15,0	15,0
Бифургин	5	—
БФК	—	5

Степень вулканизации опытных образцов несколько ниже (табл. 2), что подтверждается показателями относительного удлинения при разрыве. Однако, условная прочность при растяжении опытного образца несколько превышает прочность образца с бифургином.

Таблица 2
Свойства вулканизатов на основе СКФ-26

Свойства вулканизатов	Бифургин	БФК
Условная прочность при растяжении, МПа	11,5	12,7
Относительное удлинение при разрыве, %	250	390
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	20	15
Твердость по Шору А, усл. ед.	74	75
Степень набухания, %	114	106,5

Для определения оптимальной дозировки синтезированного соединения варьировалось содержание БФК в составе р/см от 2,3 до 5 мас. ч. Свойства полученных вулканизатов приведены в табл. 3.

Таблица 3
Влияние дозировки БФК на физ.-мех. свойства вулканизатов на основе СКФ-26

Показатели	Контроль	Дозировка БФК на 100 масс.ч. каучука		
		2,3 масс. ч	3 масс. ч	5 масс. ч
Твердость по Шору А, усл. ед.	82,00	88,0	77,0	74,0
Условная прочность при растяжении, МПа	13,90	14,5	15,8	10,0
Относительное удлинение при разрыве, %	160,00	120,0	300,0	530,0
Остаточное удлинение после разрыва, %	2,00	2,0	7,0	10,0

Исследования показали, что при низкой дозировке БФК (2,3 масс.ч.) вулканизаты обладают низкой условной прочностью при растяжении, высоким относительным удлинением при растяжении и более высокой степени набухания, что говорит о том, что образец недовулканизован. При дозировке 3-5 масс.ч. вулканизаты обладают высокими физико-механическими показателями. Показатели термоокислительного старения и старения в масле удовлетворительны.

Таким образом, проведенные предварительные исследования подтвердили возможность применения предложенного комплекса бифургина с ϵ -капролактамом в качестве сшивающего агента фторкаучуков – сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом.

Список литературы

1. Галил-Оглы Ф.А. Фторкаучуки и резины на их основе / Ф.А. Галил-Оглы, А.С. Новикова, З.Н. Нудельман. – М., 1966. – 235 с.
2. Применение олигомеров в технологии переработки вулканизированных отходов резин на основе фторкаучуков / И.А. Новаков, М.А. Кракшин, О.М. Новопольцева // Известия ВолГТУ. – 2010. Т. 2., № 7. – С. 130-133.
3. Вулканизирующий агент для фторкаучука СКФ-26 / А.Ф.Пучков, О.М. Новопольцева, А.Н. Кузов, В.Г. Кочетков // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии-2011: материалы XVII МНПК. – М., 2011. – С. 183.
4. Свойства бинарного сплава ϵ -капролактама-стеариновой кислоты / А.Ф. Пучков, Е.В. Талби // Каучук и резина. – 2006. – № 6. – С. 21-24.

ТЕРМОДИНАМИКА ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ Fe-Cr-Si-O

Сергунцова В.В., Коврига Е.В.

Армавирский механико-технологический институт,
филиал ФГБОУ ВПО «КубГТУ», Армавир,
e-mail: ond.amti@yandex.ru

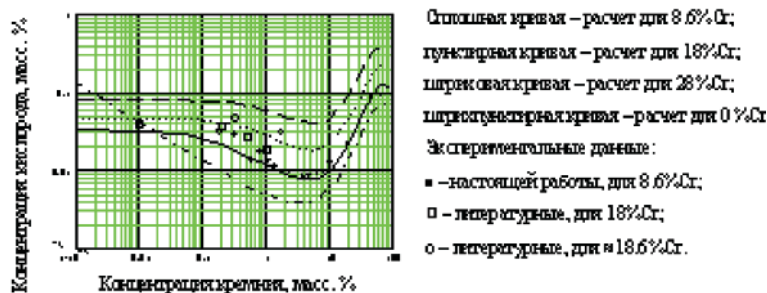
Добавки кремния в углеродистые стали, а также в хромистые нержавеющие стали, увеличивает их жаростойкость при повышенных температурах. Введение кремния в сталь способствует также повышению ее стойкости в агрессивных средах. Совместное влияние этих элементов друг на друга, а также на растворимость кислорода в расплавах железа изучено еще недостаточно и рассматривается в довольно ограниченном числе работ [1-3]. В связи с этим, представлялось актуальным проведение дополнительных экспериментальных исследований для подтверждения описанных выше результатов и более подробного изучения термодинамики этого вопроса.

Изучение растворимости кислорода в данной системе осуществлялось при постоянном содержании хрома (8,6%) и переменной концентрации кремния, а также при постоянном содержании кремния (1,0%) и переменной концентрации хрома. Полученные результаты для первого случая представлены на рисунке в сравнении с данными, приводимыми в литературе.

Анализируя данные рисунка можно сделать заключение о том, что добавление хрома к Fe-Si расплаву, увеличивает концентрацию в нем кислорода, при одном и том же содержании кремния, что свидетельствует о снижении раскислительной способности Si в присутствии Cr.

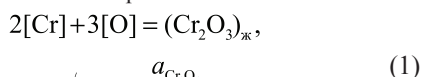
Исследования показали, что при постоянном содержании кремния в расплаве минимум на кривой растворимости кислорода отсутствует, и растворимость непрерывно возрастает, т.к. Si снизил содержание кислорода до такого уровня, что Cr ведет себя в этом случае как легирующий элемент, вносящий дополнительное количество кислорода.

Нами были проведены термодинамические расчеты, учитывающие возможность образования в шлаковой фазе различных продуктов в соответствии с диаграммой фазовых состояний в системе «CrO-SiO₂».

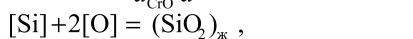


Растворимость кислорода в системе Fe-Cr-Si при 1600 °C

Равновесие в расплавах системы Fe–Cr–Si–O определяется следующими реакциями и соответствующими им константами равновесия:



$$K'_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Cr}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3};$$



$$K'_{\text{Si}} = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2} \quad (2)$$

Считая, что оксиды хрома и кремния образуют совершенные растворы, и заменяя активности этих оксидов на мольные доли, можно получить зависимость состава шлаковой фазы от состава металла, обозначив отношение $(K'_{\text{Cr}})^2 / (K'_{\text{Si}})^3$ через «b»:

$$N_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \left\{ \sqrt[3]{\left(0,5 - \frac{a_{\text{Si}}^3 \cdot b^{-1}}{27 \cdot a_{\text{Cr}}^4}\right)} + \sqrt{0,25 - \frac{a_{\text{Si}}^3 \cdot b^{-1}}{27 \cdot a_{\text{Cr}}^4}} + \right. \\ \left. + \sqrt[3]{\left(0,5 - \frac{a_{\text{Si}}^3 \cdot b^{-1}}{27 \cdot a_{\text{Cr}}^4}\right)} - \sqrt{0,25 - \frac{a_{\text{Si}}^3 \cdot b^{-1}}{27 \cdot a_{\text{Cr}}^4}} - \frac{a_{\text{Si}}}{3 \sqrt[3]{b \cdot a_{\text{Cr}}^4}} \right\}^3$$

Концентрационные зависимости γ_{Si} и γ_{Cr} были определены по предлагаемой нами методике:

$$\ln \gamma_{\text{Cr(Fe-Si)}} = -\frac{9278}{T} \cdot N_{\text{Si}} \cdot (1 - N_{\text{Cr}})^3;$$

$$\ln \gamma_{\text{Si(Fe-Cr)}} = \left[-\frac{14336}{T} \cdot (1 - N_{\text{Si}})^3 + 0,84(1 - N_{\text{Si}})^2 \right] \cdot (1 - N_{\text{Cr}}) + \\ + \left[-\frac{15824}{T} \cdot (1 - N_{\text{Si}})^3 + 1,0(1 - N_{\text{Si}})^2 \right] \cdot N_{\text{Cr}}.$$

Используя выражение для коэффициента активности кислорода:

$$\gamma_{\text{O}} = \gamma_{\text{O}}^{\text{O}} \cdot \gamma_{\text{O}}^{\text{Cr}} \cdot \gamma_{\text{O}}^{\text{Si}} = \gamma_{\text{O}}^{\text{O}} \cdot \exp[(\epsilon_{\text{O}}^{\text{Cr}} \cdot N_{\text{Cr}} + \rho_{\text{O}}^{\text{Cr}} \cdot N_{\text{Cr}}^2) + \\ + (\epsilon_{\text{O}}^{\text{Si}} \cdot N_{\text{Si}} + \rho_{\text{O}}^{\text{Si}} \cdot N_{\text{Si}}^2)]$$

можно получить формулу для расчета растворимости кислорода в области образования растворов переменного состава:

$$N_{\text{O}} = N_{\text{Cr}_2\text{O}_3} / \gamma_{\text{O}} \cdot \sqrt[3]{K_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot \gamma_{\text{Cr}}^2 \cdot N_{\text{Cr}}^2} \quad (3)$$

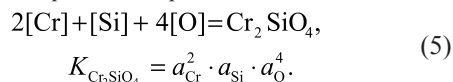
При достижении насыщения шлакового расплава оксидом кремния (IV) происходит его выделение в отдельную фазу и в этом случае равновесие в системе определяется только реакцией и уравнением (2), из которого можно определить, растворимость кислорода:

$$N_{\text{O}} = \frac{1}{\gamma_{\text{O}}} \sqrt{K'_{\text{Si}} \cdot \gamma_{\text{Si}} \cdot N_{\text{Si}}} \quad (4)$$

Растворимость кислорода в системе Fe–Cr–Si вычисленная по формулам (3) и (4) для 1600 °C, приводится на рисунке.

В связи с тем, что экстраполяция формулы (3) на нулевую концентрацию Si приводит к растворимости кислорода в соответствующих Fe–Cr расплавах, прогнозируемую растворимость кислорода в области образования растворов переменного состава можно считать вполне достоверной.

В области концентраций хрома свыше 50% считали, что в шлаковой фазе образуются силикаты хрома. Равновесие определяется реакцией:



$$K_{\text{Cr}_2\text{SiO}_4} = a_{\text{Cr}}^2 \cdot a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^4.$$

Константа равновесия реакции (5) (в мольных долях), была найдена термодинамически с использованием справочных данных:

$$\lg K_{\text{Cr}_2\text{SiO}_4} = -80350/T + 16,873.$$

Растворимость кислорода при этом определяется из формулы:

$$N_{\text{O}} = \frac{\sqrt[4]{K_{\text{Cr}_2\text{SiO}_4}}}{\gamma_{\text{O}} \cdot \sqrt[4]{\gamma_{\text{Cr}}^2 \cdot N_{\text{Cr}}^2 \cdot \gamma_{\text{Si}} \cdot N_{\text{Si}}}} \quad (6)$$

Как показали расчеты по формуле (6) для расплавов с 60% Cr растворимость кислорода при 1650 °C удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными.

Из рассмотренного можно сделать заключение, что в области образования растворов переменного состава растворимость кислорода надо прогнозировать по формуле (3), до 50% Cr – по (4), а выше – по (6).

Выводы

1. Предложены термодинамические уравнения (4) и (5) для определения коэффициентов активностей хрома и кремния в системе Fe–Cr–Si.

2. Определены пределы растворимости оксида кремния (IV) в оксиде хрома (III) в зависимости от состава металлической фазы.

3. Установлены области существования расплавов оксидов переменного состава и чистого оксида кремния (IV).

4. Расчетами подтверждено наличие на экспериментальных кривых «активность кислорода – концентрация кремния» участков с относительно постоянной активностью кислорода вследствие образования в этих областях тугоплавких силицидов хрома.

5. Обосновано снижение раскислительной способности кремния в присутствии хрома по сравнению с раскислением чистого железа.

Список литературы

1. Коврига Е.В., Данилин В.Н., Шевцов В.Е., Бондаренко В.И. Равновесие в системе железо-кремний-кислород-жидкие силикаты железа // Объединенный научный журнал. – М.: Изд-во Тезарус, 2003. – № 6 (64).

2. Шевцов В.Е., Бровков В.А., Штраух В.П. Термодинамика растворов кислорода в системе *Fe-Cr-Si* // Физико-химические основы процессов производства стали: Сб. трудов. – М.: Наука, 1979.

3. Красильников В.С., Явойский В.И., Григорьев В.П. и др. К вопросу о раскислительной способности кремния в присутствии хрома. – М.: Изв. ВУЗов. Черная металлургия, 1975. – № 9.

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ МАСЕЛ С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕХНИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ

Ульянова О.И., Зотов Ю.Л.

Волгоградский государственный технический
университет, Волгоград, e-mail: oksa1690@mail.ru

Спрос на качественные базовые масла растет с каждым годом. Современной технике необходимы масла с высоким индексом вязкости и повышенной окислительной стабильностью. Именно с помощью процесса гидроочистки можно добиться улучшения качества получаемых масел.

Настоящая работа посвящена разработке процесса гидроочистки масел с улучшенными показателями. Технологические решения, обеспечивающие получение более качественных базовых масел, могут меняться от регулирования самого процесса до модернизации установки. В каждом случае оптимальное решение будет зависеть от схемы НПЗ, характеристик сырья, имеющегося оборудования и экономической целесообразности.

Исследование периодической литературы и патентной информации по процессу гидроочистки масел, показало, что наиболее целесообразно проводить разработку процесса на уровне основного аппарата, а именно замена используемого катализатора на более совершенный [1], а также использование катализатора защитного слоя [2]. Известные в отдельности технические решения предлагается применить совместно, в проектируемом производстве – установке гидроочистки масляных фракций, в условиях производства-аналога. Характеристики сырья в заданных условиях следующие: содержание серы 0,27 мас.%; температура застывания –15 °С, плотность при 20 °С 870 кг/м³. Установка производства-аналога позволяет поддерживать температуру процесса до 360 °С. Для размещения катализатора защитного слоя возможно использование реакторного пространства, занятого на производстве-аналоге фарфоровыми шарами. Такая замена представляется возможной при использовании катализатора защитного слоя [2], который не только обеспечивает защиту основного слоя катализатора, но и является высокопрочным благодаря введению в его состав каолина. Данный катализатор позволит улучшить расщепление сырьевого потока, снизить гидравлическое сопротивление за счет предотвращения забивания слоя катализатора продуктами коррозии, защитит основной слой катализатора от закоксовывания за счет повышенной активности в реакции гидрирования коксогенных соединений.

В этих условиях становится возможным использовать описанные в литературе катализатор защитного слоя [2] и новый катализатор [1]. При проведенных изменениях количества катализатора возросло в 1,5 раза, но при этом его глубина обессеривания выше в 8 раз по сравнению с катализатором, используемым на производстве-аналоге. Соотношение катализатора основного слоя к катализатору защитного слоя 10:1,5. Использование катализатора защитного слоя [2] позволяет увеличить межрегенерационный период с одного года до трех лет.

Если применить температуру 380 °С возможно достижение остаточного содержания серы 0,0245 мас. % [1], что существенно ниже характеристик, достигнутых в действующем производстве.

Список литературы

1. Пат. 2414963 Р.Ф., МПК С 10 G 45/08. Катализатор гидроочистки тяжелых нефтяных фракций и способ его приготовления / А.А. Пимерзин [и др.]; патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Самарский государственный технический университет. – заявлено 07.07.2008; опубликовано 27.03.2011.

2. Пат. 2319543 Р.Ф., МПК В01J 23/88. Катализатор защитного слоя для гидроочистки нефтяных фракций / И.Д. Резниченко [и др.]; патентообладатель: Открытое акционерное общество «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». – заявлено 21.09.2006; опубликовано 20.03.2008.

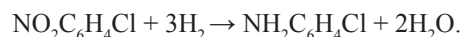
ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ *n*-ХЛОРНИТРОБЕНЗОЛА

Ушакова А.Ю., Калинова К.А., Курунина Г.М.,
Зорина Г.И., Бутов Г.М.

Волжский политехнический институт,
филиал ГОУ ВПО ВолгИТУ, Волжский, www.volpi.ru,
e-mail: galina1@mail.ru ushakova.aleksa@inbox.ru

Целью данной работы является термодинамический анализ реакции гидрирования *n*-хлорнитробензола (ХНБ) и выбор оптимального растворителя. Между скоростью реакции гидрирования и природой индивидуального или бинарного растворителя существует определенная зависимость [1, 2].

Реакция гидрирования протекает по схеме:



Нами был проведен термодинамический анализ изучаемой реакции. Были рассчитаны $\Delta H_{r,T}^0$, $\Delta S_{r,T}^0$, $\Delta G_{r,T}^0$ и константа равновесия в интервале температур от 293 до 323 К с использованием эмпирических методов. Результаты расчета представлены в таблице.

T, К	$\Delta H_{r,T}^0$ кДж/моль	$\Delta S_{r,T}^0$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_{r,T}^0$ кДж/моль	K_p
293	-525,46	-281,50	-442,98	$9,46 \cdot 10^{78}$
303	-524,91	-278,80	-440,43	$8,51 \cdot 10^{75}$
313	-524,36	-276,23	-437,90	$1,20 \cdot 10^{73}$
323	-523,80	-273,79	-435,37	$2,56 \cdot 10^{70}$

Из таблицы видно, что в выбранном интервале температур реакция термодинамически возможна, является экзотермической, причем с ростом температуры константа равновесия уменьшается.

Потенциометрический метод гидрирования предполагает измерение скорости реакции и потенциала системы «катализатор-ХНБ-Н₂», при обязательном наличии растворителя в системе. В качестве растворителей были изучены: этиловый, изопропиловый и изоамиловый спирты. Было найдено, что *n*-хлорнитробензол практически не растворяется в воде, что согласуется с литературными данными, поэтому провести процесс его гидрирования в водной среде не представилось возможным. Изучение влияния растворимости трехкомпонентной системы «ХНБ – вода – растворитель» проводили следующим образом. В колбу с притертой пробкой помещали 5 мл растворителя и *n*-хлорнитробензол, масса которого изменялась. Растворы титровали из микробюретки дистиллированной водой до появления мути. После добавления воды, колбу закрывали пробкой