

композиции на 12% выше, чем исходный полимер. При повышении концентрации хлорпарафина свыше 7,5 % модуль упругости при разрыве снижается до 1781 МПа. Это значение снижается на 0,5 % по сравнению с исходным полимером.

Таким образом можно сделать вывод, что при концентрациях хлорпарафина 5-7,5 % получаются полимерные композиции с улучшенными физико-механическими характеристиками. При повышении концентрации хлорпарафина до 15 % свойства композиции, как минимум, не ухудшаются, но можно рассчитывать на существенное повышение кислородного индекса композиции.

Литература

1. Волостнова О.И., Мингазетдинов И.Ф. Применение новых полимерных материалов в машиностроении. Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем (Полимер-2009): материалы III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. Бийск: АлтГТУ. 2009. С. 22-24.
2. К вопросу повышения эффективности использования побочных продуктов пиролиза / Е.М. Варшавер, Л.В. Козодой, В.М. Костюченко, Р.Ц. Долуханов // Химия и технология топлив и масел – 1974. – № 3. – С. 7–9.
3. Metathesis Polymerization. Advances in Polymer Science, Volume 176. / Edited by Michael R. Buchmeiser (University of Innsbruck). Springer: Berlin, Heidelberg, – New York. 2005. – 142 pp.
4. Патент RU 2409420 C1. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена и способ его получения / Колесник В.Д., Аширов Р.В., Щеглова Н.М., Новикова Е.С. и др. Заявл. 21.08.2009. Оpubл. 29.01.2011.

ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ В РАЗЛИЧНЫХ МЕЛЬНИЦАХ

Р.С. Федюк, А.К. Смоляков, Р.А. Тимохин

**Научный руководитель: Заместитель начальника УВЦ при ДВФУ А.В. Мочалов
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия**

Получение бетонов с улучшенными физико-механическими характеристиками достигается применением ряда мероприятий, к основным из которых относятся: замена части цемента специально подобранными добавками, а также увеличение удельной поверхности вяжущего [2, 9].

Для достижения данной цели были разработаны композиционные вяжущие, полученные путем совместного помола цемента, гиперпластификатора, золы уноса и известняка.

Для выбора оптимального способа помола проводились испытания в шаровой, вибрационной и вариопланетарной мельнице.

Шаровая мельница – это полый, вращающийся вокруг своей оси барабан, который примерно наполовину заполнен дробящими шариками (ударными элементами). В результате вращения, шарики поднимаются в верхнюю часть барабана, а затем под действием силы тяжести падают вниз. Через одну из цапф постоянно поступает измельчаемый материал, а через другую происходит разгрузка барабана.

Одной из особенностей измельчения свободным ударом является тот факт, что разрушение материала происходит по наиболее слабым связям, дефектам структуры в местах соединения кристаллов, слоев и т.д [3]. В производстве фракционированного щебня или искусственного песка это несомненное преимущество, так как продукт ударного дробления представлен зернами изометрической формы без внутренних дефектов с небольшим содержанием переизмельченного продукта. В тоже время для получения большей тонины помола, упрочнение частиц которое происходит вместе с уменьшением их размеров, создает дополнительные трудности.

В определенный момент, когда структурная прочность каждой отдельной частицы достигает своего максимума, а ее масса ничтожно мала, свободный удар практически полностью замещается истиранием. Ротор центробежной мельницы перестает выполнять функцию ускорителя и работает скорее как завихритель материаловоздушных потоков. Увлекаемые к стенкам помольной камеры крупные частицы вытесняют более мелкие, которые, перемещаясь от периферии к центру, измельчаются исключительно за счет взаимного истирания в турбулентных потоках.

Если судить по расходу энергии на образование единицы новой поверхности твердых материалов - это один из самых неэффективных способов измельчения.

Принцип действия вибрационной мельницы основан на интенсивном побуждении мелющих тел, когда взамен сил гравитации, вызывающей падение шаров, используется инерция, центробежные силы и т.д.

Вращение вала вибратора, а за ним и самого корпуса мельницы заставляет мелющие тела совершать движения в соответствии с величиной эксцентриситета или радиуса водила. Передача энергии мелющей загрузкой осуществляется через корпус мельницы. Под действием инерции, центробежных сил, знакопеременных нагрузок шары внутри корпуса движутся по сложной траектории, прижимаются к стенкам барабана, ударяются друг об друга, а также о частицы измельчаемого материала, разбивая, раздавливая и перетирая их [1].

Для производства высокодисперсных материалов вибрационные мельницы более эффективны, чем шаровые. Ударное воздействие на материал помола в этом случае небольшое, но истирающее интенсивно, что позволяет добиться большей тонины помола.

В вариопланетарной мельнице скорости вращения размольных стаканов и опорного диска могут устанавливаться совершенно независимо друг от друга. Варьируя передаточное отношение, можно воздействовать

на движение и траектории мелющих шаров таким образом, что шары ударяются горизонтально о внутреннюю стенку размольного стакана (высокая энергия удара), приближаются друг к другу тангенциально (высокое трение) или просто перекатываются по внутренней стенке размольного стакана (центробежные мельницы). Все промежуточные стадии и комбинации между давлением трением и ударом могут быть свободно установлены.

Соответственно, измельчение в варио-планетарных мельницах оказывается более энергоэффективным по сравнению с шаровой и вибрационными мельницами. Кроме того за счет совместного действия ударных, центробежно-ударных и истирающих усилий, появляется возможность добиваться более высокодисперсных порошков [4-5].

В ходе сравнения тонины помола заявленного композиционного вяжущего на различных мельницах, выявлено, что шаровая мельница (1,1кВт, 90 об/мин) способна измельчить до 400 м²/кг, дальнейшая работа агрегата является экономически нецелесообразной (рисунок).

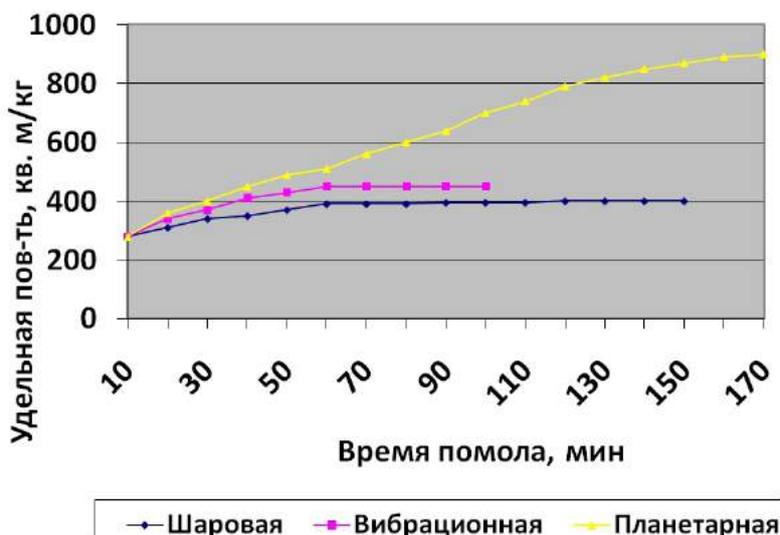


Рис. 1

Вибрационная мельница (2,2кВт, 1500 об/мин) показала способность эффективного размола композиционного вяжущего до удельной поверхности 430 м²/кг.

В связи с тем, что согласно заявленной методике планирования эксперимента, интервал варьирования удельной поверхности – 500-900 м²/кг, шаровая и вибрационная мельница не способны удовлетворить данным условиям [6-8].

Варио-планетарная мельница «Пульверизетте-4» (9 кВт) способна обеспечить помол до заданной удельной поверхности (900 м²/кг).

В процессе механоактивации композиционного вяжущего активные молекулы цементных минералов возникают при разрушении молекулярных упаковок на участках дефектов и разрыхлений метастабильной фазы при декомпенсации межмолекулярных сил. Процесс сопровождается изменением кинетики твердения портландцемента.

Механические процессы при измельчении минеральных материалов вызывают, наряду с увеличением их поверхностной энергии, рост изобарного потенциала порошков и, соответственно, их химической активности, что также способствует высокой адгезионной прочности при контакте их со связующими [9-10].

Таким образом, комплекс мер по механохимической активации позволяет более полно использовать массу компонентов наполненных цементных систем и регулировать их свойства. При относительно небольших затратах появляется возможность обеспечить впечатляющий и, что немаловажно, легко повторяемый в производственных условиях результат.

Литература

1. Абдулова С.Р. Вибрационные мельницы: аспекты классификации / С.Р. Абдулова // Вестник Иркутского государственного технического университета. - 2015. - № 3 (98). - С. 30-34.
2. Агеева М.С. Влияние времени помола на свойства композиционного вяжущего / М.С. Агеева, Г.А. Лесовик, С.М. Шаповалов, О.Н. Михайлова, С.З. Тахиров, Д.Д. Помошников, Р.С. Федюк // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2015. - № 4. – С. 28-32.
3. Амосов Е.А. Некоторые закономерности работы шаровых мельниц / Е.А. Амосов // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. -2012. -№ 1 (33). -С. 219-222.
4. Власов В.А. Изобретения в области нанотехнологий существенно улучшают эксплуатационные свойства бетонов, полимеров, металлов и других материалов / В.А. Власов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2014. -Т. 6. - № 3. - С. 77-95.
5. Фаизов Р.С., Феделеш С.Ю., Федюк Р.С., Алмамма Х. Апробация и внедрение фибробетона на композиционном

- вяжущем // В сборнике: Интеллектуальные строительные композиты для зеленого строительства Сборник докладов международной научно-практической конференции, посвященной 70-летию заслуженного деятеля науки РФ, члена-корреспондента РААСН, доктора технических наук, профессора Валерия Станиславовича Лесовика : В 3 частях. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2016. С. 192-195.
6. Федюк Р.С. Применение сырьевых ресурсов Приморского края для повышения эффективности композиционного вяжущего // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. 2016. № 1. С. 28-35.
 7. Федюк Р.С., Храмов Д.А., Чернеев А.М. Строительно-материаловедческая оценка геологического строения территории Дагестана // Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН. 2016. № 66. С. 112-114.
 8. Федюк Р.С., Мочалов А.В., Тимохин А.М., Муталибов З.А. Разработка композиционного вяжущего // В книге: Строительство и архитектура – 2015: материалы международной научно-практической конференции. ФГБОУ ВПО «Ростовский государственный строительный университет», Союз строителей южного федерального округа, Ассоциация строителей Дона. 2015. С. 478-480.
 9. Ageeva M. S. The modified composite slag-cement binder / M. S. Ageeva, D. M. Sopin, G. A. Lesovik, A.A. Metrohin, N. V. Kalashnikov, V. A. Bogusevich // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. August 2014. Vol. 9. № 8. P. 1381-1385.
 10. Fediuk R.S. Mechanical activation of construction binder materials by various mills // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Current Problems and Solutions. Сер. "All-Russia Scientific and Practical Conference on Materials Treatment: Current Problems and Solutions" 2016.

СИНТЕЗ ПИРИДИНА И АЛКИЛПИРИДИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОΡФНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Н.А. Филиппова¹, Л.З. Ахметзянова², Л.А. Шагалева²

Научный руководитель д.х.н., доцент Н.Г. Григорьева¹

¹Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа, Россия

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия

Алкилпиридины служат сырьем для синтеза лекарственных препаратов, гербицидов, экстрагентов, ингибиторов коррозии металлов, ускорителей вулканизации каучука [1].

В России пиридин выделяют из каменноугольной смолы (Нижнетагильский металлургический комбинат), в которой его содержится менее 0,1% [3]. В настоящее время эта установка не функционирует. Кроме того, полученный таким образом пиридин содержит большое количество серы и не удовлетворяет строгим требованиям к интермедиату фармацевтических препаратов и агрохимикатов.

Большинство современных синтетических способов получения пиридинов основаны на газофазной конденсации аммиака с альдегидами или кетонами, которую проводят под действием промотированных металлами (Ni, Cr, Cd, Zn, Th) алюмосиликатов. Выход пиридинов составляет 40-60%, в процессе образуется значительное количество побочных продуктов [1].

Среди новых предложений по синтезу пиридинов наше внимание привлек способ, заключающийся во взаимодействии этанола с формальдегидом и аммиаком под действием цеолитов H-ZSM-5, Pb-ZSM-5 и W-ZSM-5 [2]. Очевидным достоинством этого способа является использование недорогих и доступных реагентов. Однако, как и в традиционных способах получения пиридинов, катализатор проявляет невысокую активность даже при 400-450°C. Выход пиридина и пиколина составляет 20-40% и 10-25%, соответственно. За прошедшие годы метод был распространен на другие производные пиридина, однако в качестве катализатора во всех случаях использовали только цеолит H-ZSM-5.

Авторами [4] разработан способ синтеза тризамещенных пиридинов взаимодействием альдегидов C₃ – C₇ с аммиаком в автоклаве при перемешивании и высоком давлении (10-60 бар) в присутствии цеолитов H-ZSM-5, H-Y, H-Beta в среде метанола при 150-225°C, в течение 6 ч. Конверсия альдегида достигает 90%, селективность образования 2-этил-3,5-диметилпиридина – 33%, имида – 42%, других алкилпиридинов – 15, неидентифицированных продуктов – 10% (H-Beta, 200°C, 6 ч). Недостатками данного метода являются: использование ядовитого растворителя – метанола и необходимость применения высокого давления.

С целью разработки селективных и экологически безопасных способов получения алкилпиридинов под действием новых гетерогенных катализаторов в работе исследованы каталитические свойства цеолитов с микро-мезо-макропористой структурой (H-Y-mmm) и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в реакциях: 1) алифатических спиртов с формальдегидом и аммиаком; 2) альдегидов с аммиаком.

Методы исследования. Катализаторы - цеолит H-Y-mmm и алюмосиликат ASM - охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, адсорбционных методов, низкотемпературной адсорбции азота, ртутной порометрии, атомно-абсорбционной спектроскопии, ИК спектроскопии с использованием низкотемпературной адсорбции молекулы-зонда CO.

Синтез пиридинов осуществляли взаимодействием: 1) спиртов C₂ – C₇ с CH₂O и NH₃; 2) альдегидов (C₃ – C₄) с NH₃ в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (V = 1 г) при 150-400°C, атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья 2-7 ч⁻¹, мольном соотношении ROH:CH₂O:NH₃ = 1,0; 0,8- 1,1; 1,5-5,0; RCHO:NH₃ = 1,0; 3,0-5,0.

Продукты собирали в охлаждаемый льдом приемник, расположенный в нижней части установки. После