

ISSN 2520-2669



ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал



Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 1 (229) 2020 год

Рубрики номера:

Химические технологии, биотехнологии
Геоэкология



Минск 2020

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Издается с июля 1993 года

Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 1 (229) 2020 ГОД

Выходит два раза в год

Минск 2020

Учредитель – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Главный редактор журнала – Войтов Игорь Витальевич, доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь

Редакционная коллегия журнала:

Дормешкин О. Б., доктор технических наук, профессор (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Жарский И. М., кандидат химических наук, профессор (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Кунтыш В. Б., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Прокопчук Н. Р., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Водопьянов П. А., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор философских наук, профессор, Республика Беларусь;
Новикова И. В., доктор экономических наук, профессор, Республика Беларусь;
Наркевич И. И., доктор физико-математических наук, профессор, Республика Беларусь;
Долгова Т. А., кандидат физико-математических наук, доцент, Республика Беларусь;
Торчик В. И., доктор биологических наук, Республика Беларусь;
Захарук Т., доктор педагогических наук, профессор, Республика Польша;
Пайвинен Ристо, доктор наук, профессор, Финляндская Республика;
Барчик Стэфан, доктор наук, профессор, Словацкая Республика;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Харша Ратнавир, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Рангелова Е. М., доктор педагогических наук, профессор, Республика Болгария;
Шкляр Бенцион, профессор, Государство Израиль;
Хассель Л. Г., доктор наук, профессор, Королевство Швеция;
Файгле В., доктор наук, профессор, Федеративная Республика Германия;
Флюрик Е. А., кандидат биологических наук, доцент (секретарь), Республика Беларусь.

Редакционная коллегия серии:

Прокопчук Н. Р., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор (главный редактор), Республика Беларусь;
Ещенко Л. С., доктор технических наук, профессор (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Цыганов А. Р., академик НАН Беларуси, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Республика Беларусь;
Левицкий И. А., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Вайтехович П. Е., доктор технических наук, доцент, Республика Беларусь;
Дормешкин О. Б., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Леонтьев В. Н., кандидат химических наук, доцент, Республика Беларусь;
Черная Н. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Паньков В. В., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Богданова В. В., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Воробьева Т. Н., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Акулич П. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Яглов В. Н., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Будиловскис Ю., академик, Литовская Республика;
Скрипкюнас Г., доктор технических наук, профессор, Литовская Республика;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Харша Ратнавир, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Поткин В. И., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, Республика Беларусь;
Круль Л. П., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Решетников В. Н., академик НАН Беларуси, доктор биологических наук, профессор, Республика Беларусь;
Титок В. В., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук, Республика Беларусь;
Мелентьев А. И., доктор биологических наук, профессор, Российская Федерация;
Каухова И. Е., доктор фармацевтических наук, профессор, Российская Федерация;
Кузьминский Е. В., доктор химических наук, профессор, Украина;
Мосей Юзеф, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Республика Польша;
Стоянов О. В., доктор технических наук, профессор, Республика Татарстан, Российская Федерация;
Карманова О. В., доктор технических наук, профессор, Российская Федерация;
Барановская Е. И., кандидат технических наук (ответственный секретарь), Республика Беларусь;
Флюрик Е. А., кандидат биологических наук, доцент (секретарь), Республика Беларусь.

Адрес редакции: ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

Телефоны: главного редактора журнала – (+375 17) 226-14-32;

главного редактора серии – (+375 17) 327-57-38.

E-mail: root@belstu.by, <http://www.belstu.by>

Свидетельство о государственной регистрации средств массовой информации

№ 1329 от 23.04.2010, выданное Министерством информации Республики Беларусь.

Журнал включен в «Перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований»

Educational institution
“Belarusian State Technological University”

PROCEEDINGS OF BSTU

Scientific Journal

Published monthly since July 1993

Issue 2

**CHEMICAL ENGINEERING,
BIOTECHNOLOGIES,
GEOECOLOGY**

No. 1 (229) 2020

Published biannually

Minsk 2020

Publisher – educational institution “Belarusian State Technological University”

Editor-in-chief – Voitau Ihar Vital’evich, DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus

Editorial (Journal):

Dormeshkin O. B., DSc (Engineering), Professor (deputy editor-in-chief), Republic of Belarus;
Zharskiy I. M., PhD (Chemistry), Professor (deputy editor-in-chief), Republic of Belarus;
Kuntyshev V. B., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Prokopchuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Vodop’yanov P. A., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Philosophy), Professor, Republic of Belarus;
Novikova I. V., DSc (Economics), Professor, Republic of Belarus;
Narkevich I. I., DSc (Physics and Mathematics), Professor, Republic of Belarus;
Dolgova T. A., PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Republic of Belarus;
Torchik V. I., DSc (Biology), Republic of Belarus;
Zacharuk T., DSc (Pedagogics), Professor, Republic of Poland;
Paivinen Risto, DSc, Professor, Republic of Finland;
Barčík Štefan, DSc, Professor, Slovak Republic;
Zhantasov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;
Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;
Rangelova E. M., DSc (Pedagogics), Professor, Republic of Bulgaria;
Shklyar Benzion, Professor, State of Israel;
Hassel L. G., DSc, Professor, Kingdom of Sweden;
Faigle W., DSc, Professor, Federal Republic of Germany;
Flyurik E. A., PhD (Biology), Associate Professor (secretary), Republic of Belarus.

Editorial (Issue):

Prokopchuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor (managing editor), Republic of Belarus;
Eshchenko L. S., DSc (Engineering), Professor (sub-editor), Republic of Belarus;
Tsyganov A. R., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Agriculture), Professor, Republic of Belarus;
Levitskiy I. A., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Vaytekhovich P. E., DSc (Engineering), Associate Professor, Republic of Belarus;
Dormeshkin O. B., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Leontiev V. N., PhD (Chemistry), Associate Professor, Republic of Belarus;
Chernaya N. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Pan’kov V. V., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Bogdanova V. V., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Vorob’yeva T. N., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Akulich P. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Yaglov V. N., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Budilovskis Julijus, Academician of the European Academy of Sciences and Arts, Republic of Lithuania;
Skripkiūnas Gintautas, DSc (Engineering), Professor, Republic of Lithuania;
Zhantasov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;
Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;
Potkin V. I., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Republic of Belarus;
Krul’ L. P., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Reshetnikov V. N., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Professor, Republic of Belarus;
Titok V. V., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Republic of Belarus;
Melent’yev A. I., DSc (Biology), Professor, Russian Federation;
Kaukhova I. E., DSc (Pharmacy), Professor, Russian Federation;
Kuz’minskiy E. V., DSc (Chemistry), Professor, Ukraine;
Mosiej Jozef, DSc (Agriculture), Professor, Republic of Poland;
Stoyanov O. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Tatarstan, Russian Federation;
Karmanova O. V., DSc (Engineering), Professor, Russian Federation;
Baranovskaya E. I., PhD (Engineering) (executive editor), Republic of Belarus;
Flyurik E. A., PhD (Biology), Associate Professor (secretary), Republic of Belarus.

Contact: 13a, Sverdlova str., 220006, Minsk.

Telephones: editor-in-chief (+375 17) 226-14-32;

managing editor (+375 17) 327-57-38.

E-mail: root@belstu.by, <http://www.belstu.by>

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 615.322

О. С. Игнатовец¹, О. Г. Совастей¹, Е. В. Феськова¹, В. Н. Леонтьев¹, В. В. Титок²

¹ Белорусский государственный технологический университет

² Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗМЕЕГОЛОВНИКА МОЛДАВСКОГО (*DRACOCEPHALUM MOLDAVICA* L.)

В работе представлены результаты исследований по идентификации фенольных соединений змееголовника молдавского (*Dracocephalum moldavica* L.) из коллекции Центрального ботанического сада Национальной академии наук Беларуси. Экспериментально установлено время экстракции комплекса фенольных соединений из лекарственного растения. Разработаны методики и проведено количественное определение суммы фенольных соединений, флаван-3-олов и флавонов в экстрактах змееголовника молдавского спектрофотометрическим методом. Концентрацию фенольных соединений определяли методом Фолина и Чокальтеу в модификации Синглтона и Росси. Суммарное содержание флавонолов и флавонов устанавливали по реакции образования комплексных соединений с хлоридом алюминия. Количественное определение флавонолов в экстракте проводили путем определения оптической плотности продукта реакции вышеуказанных соединений с 2,4-динитрофенилгидразином при 495 нм. Разработана методика хроматографического анализа фенольных соединений экстракта указанного растения. На основании электронных и масс-спектров сделан вывод о присутствии розмариновой кислоты, лютеолина и кверцетина в исследуемом экстракте. Проведенные исследования позволяют рекомендовать змееголовник молдавский для использования в фармацевтической промышленности с целью создания фитопрепаратов на его основе.

Ключевые слова: фенольные соединения, флавонолы, флавоны, экстракция, змееголовник молдавский (*Dracocephalum moldavica* L.), хроматография, спектрофотометрия, электронный спектр, масс-спектр.

O. S. Ignatovets¹, O. G. Sovastey¹, A. Feskova¹, V. N. Leontiev¹, V. V. Titok²

¹ Belarusian State Technological University

² Central Botanical Garden of National Academy of Sciences of Belarus

IDENTIFICATION OF THE PHENOLIC COMPOUNDS OF THE MOLDAVIAN DRAGONHEAD (*DRACOCEPHALUM MOLDAVICA* L.)

The paper presents the results of the studies of the phenolic compounds identification of the Moldavian dragonhead (*Dracocephalum moldavica* L.) from the collection of the Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus. The time of extraction of a complex of phenolic compounds from a medicinal plant was experimentally established. Methods were developed and the quantitative determination of the sum of phenolic compounds, flavan-3-ols and flavones in extracts of the Moldavian dragonhead was performed by spectrophotometric method. The concentration of phenolic compounds was determined by the method of Folin and Chocalteu in the modification of Singleton and Rossi. The total content of flavonols and flavones was determined by the reaction of the formation of complex compounds with aluminum chloride. Quantitative determination of flavonols in the extract was carried out by determining the optical density of the reaction product of the above compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine at 495 nm. A technique for the chromatographic analysis of phenolic compounds in the extract of the specified plant was developed. Based on the electronic and mass spectra, it was concluded that rosmarinic acid, luteolin and quercetin were present in the test extract. The conducted studies allow us to recommend the Moldovan dragonhead for use in the pharmaceutical industry in order to create herbal preparations based on it.

Keywords: phenolic compounds, flavonols, flavones, extraction, Moldavian dragonhead (*Dracocephalum moldavica* L.), chromatography, spectrophotometry, electronic spectrum, mass spectrum.

Введение. Змееголовник молдавский (*Dracocephalum moldavica* L.) – травянистое растение рода Змееголовник (*Dracocephalum*) семейства Яснотковые (*Lamiaceae*), имеющее широкий спектр биологически активных веществ и пользующееся большой популярностью в народной медицине. Начиная с 30-х годов прошлого столетия змееголовник выращивался как эфирномасличная культура и являлся сырьем для косметической промышленности. В настоящее время в отдельных европейских странах (Румыния, Венгрия, Германия) его выращивают в качестве лекарственного растения, заменителя Melissa лекарственной.

Содержание эфирного масла в свежем сырье составляет 0,25–0,58%. Оно представляет собой светло-желтую, легкоподвижную жидкость с выраженным лимонным ароматом. Основные компоненты эфирного масла – гераниол, геранилацетат и цитраль, представляющие собой монотерпены. Их соотношение меняется в зависимости от фазы развития растения [1].

Помимо эфирного масла, следует обратить внимание на флавоноидные соединения – лютеолин и апигенинпроизводные, проявляющие диуретическое, желчегонное и антитоксическое действие и снижающее содержание гликогена в крови [2].

В Германии разработаны стандарты на сухую траву змееголовника молдавского, методы испытания сырья на подлинность. Как показали проведенные исследования, змееголовник молдавский проявляет успокаивающее, спазмолитическое, адаптогенное, антисептическое, противовоспалительное, эстрогеноподобное действие, стимулирует деятельность коры надпочечников (это свойство проявляется в основном благодаря цитралю). Препараты растения благоприятно влияют при переутомлении и повышенной возбудимости, при дисфункции на фоне гиподисфункции яичников и заболеваниях, связанных с нарушением обмена веществ.

Семена змееголовника молдавского (*Dracocephalum moldavica* L.) также содержат до 20% жирного масла, состоящего из ненасыщенных жирных кислот.

Состав биологически активных веществ (БАВ) любого лекарственного растения генетически детерминирован, однако соотношение компонентов зависит от климатических условий произрастания данного вида растений. В связи с этим актуальны исследования по количественному определению и идентификации комплекса БАВ змееголовника молдавского, культивируемого на территории Центрального ботанического сада Национальной академии наук Беларуси (ЦБС).

Основная часть. Цель данной работы заключалась в определении суммы фенольных соединений, флавонов и флавонолов в экстрактах лекарственного растения, а также в разработке методики хроматографического и масс-спектрометрического анализа экстракта для идентификации указанных соединений. Объектом исследования являлся змееголовник молдавский (*Dracocephalum moldavica* L.) из коллекции Центрального ботанического сада Национальной академии наук Беларуси (ЦБС).

Экстракцию флавоноидов из лекарственного растительного сырья проводили 70%-ным этиловым спиртом в течение 1 ч, соотношение сырье : экстрагент составляло 1 : 100. Спиртовое извлечение количественно переносили в центрифужную пробирку и центрифугировали при 6000 об/мин на протяжении 10 мин.

Суммарное содержание флавоноидов определяли при помощи реакции с реактивом Фолина – Чокальтеу [3]. При окислении в щелочной среде реактивом Фолина – Чокальтеу, представляющим собой фосфомолибдодовольфрамовые гетерополикомплексы флавонолы, флаван-3-олы и флавоны могут превращаться в хиноидные соединения, имеющие полосы поглощения в видимой области спектра. Например, кверцетин может окисляться следующим образом (рис. 1).

Взаимодействовать с $AlCl_3$ могут только флавонолы и флавоны, имеющие гидроксильные группы в положениях 3 и 5 (рис. 2).

В этом случае соли Al образуют комплексные соединения, имеющие характерные полосы поглощения в области 410–430 (рис. 3).

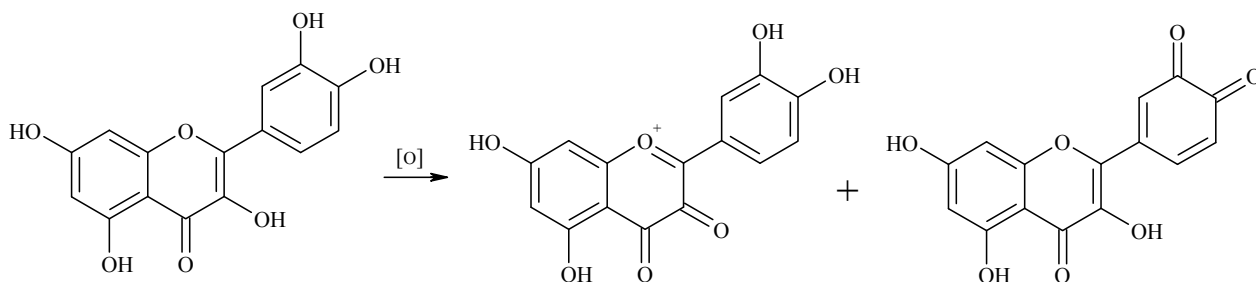


Рис. 1. Окисление кверцетина

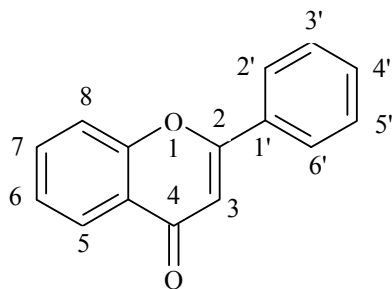


Рис. 2. Структура флавоноидов

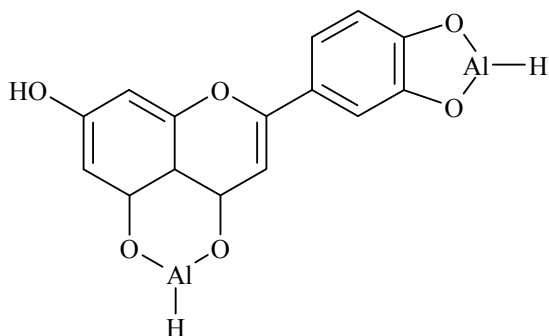


Рис. 3. Структурная формула комплексного соединения

2,4-динитрофенилгидразин взаимодействует только с флавонолами по уравнению реакции, представленному на рис. 4.

При этом образуются замещенные 2,4-динитрофенилгидразоны, имеющие максимумы поглощения при 495 нм.

Проведенные нами исследования показали, что общее содержание флавоноидов в экстракте змееголовника молдавского в пересчете на галловую кислоту составило $(0,38 \pm 0,05)$ мг/мг сухого экстракта. Содержание флавоноидов в пересчете на нарингин составило $(0,17 \pm 0,03)$ мг/мг сухого экстракта, а содержание флавонов и флавонолов оказалось равным $(0,31 \pm 0,03)$ мг/мг сухого экстракта змееголовника молдавского (таблица).

Представленные в таблице результаты позволяют сделать вывод о том, что в сухом экстракте змееголовника молдавского (*Dracocephalum moldavica* L.) содержится флавонолов – 0,17 мг/мг, флавонов – 0,14 мг/мг, флаван-3-олов – 0,07 мг/мг.

Содержание фенольных веществ в экстракте змееголовника молдавского (*Dracocephalum moldavica* L.)

Фенольное соединение	Содержание, мг/мг
Флавонолы, флаван-3-олы, флавоны	$0,38 \pm 0,05$
Флавонолы, флавоны	$0,31 \pm 0,03$
Флавонолы	$0,17 \pm 0,03$

На следующем этапе были проведены исследования по идентификации индивидуальных соединений экстракта с помощью метода ВЭЖХ-МС. Водно-спиртовой экстракт анализировали при помощи хроматомасс-спектрометра (Waters, США) с использованием колонки BDS HYPERSIL C₁₈ 250×4,6 мм, 5 мкм (Thermo Electron Corporation, США). Регистрацию хроматографического разделения осуществляли с помощью диодно-матричного детектора в диапазоне длин волн 200–700 нм и масс-детектора с электроспрей-ионизацией (ESI). В качестве подвижной фазы использовали ацетонитрил : вода с 1% муравьиной кислоты в соотношении 20 : 80 в изократическом режиме при скорости элюирования 1 мл/мин. Регистрацию масс-спектров проводили в области отрицательных и положительных ионов. Параметры масс-спектрометрии были следующими: напряжение на капилляре – 3 кВ, напряжение на конусе – 20 В, напряжение на экстракторе – 3 В, температура десольватации – 350°C, температура источника – 130°C, общий расход инертного газа (азота) – 480 л/ч.

Обработку результатов осуществляли при помощи программного обеспечения Mass Lynx.

По результатам хроматографического анализа, можно сделать вывод, что в состав экстракта змееголовника молдавского входит порядка 9 компонентов (рис. 5).

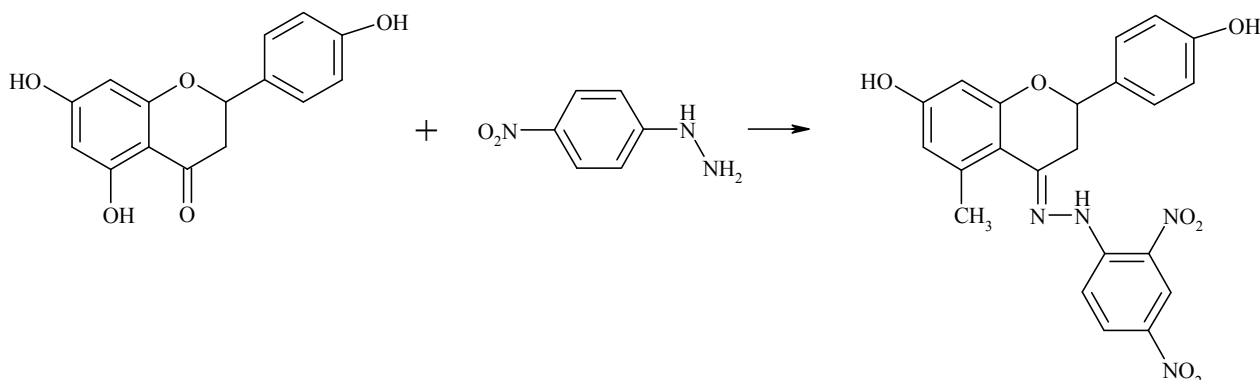


Рис. 4. Уравнение реакции взаимодействия 2,4-динитрофенилгидразина с флавонолами

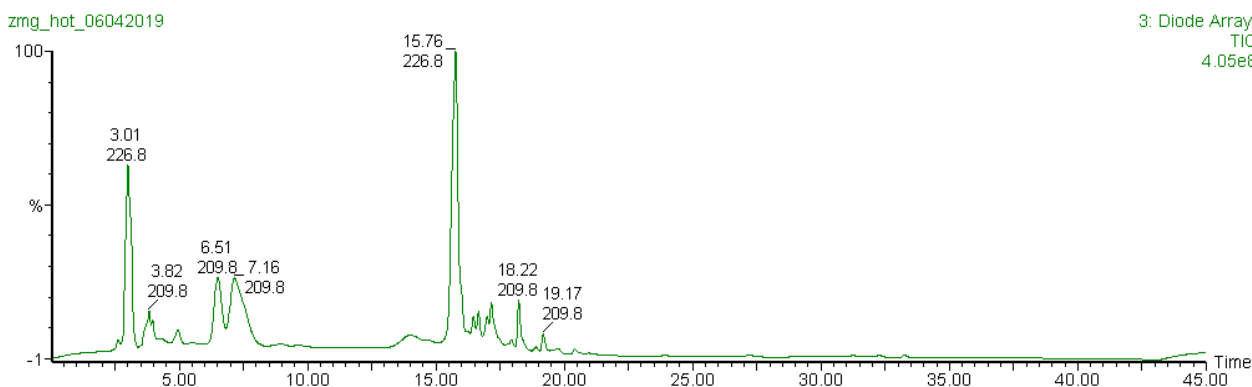


Рис. 5. Хроматограмма экстракта змеголовника молдавского

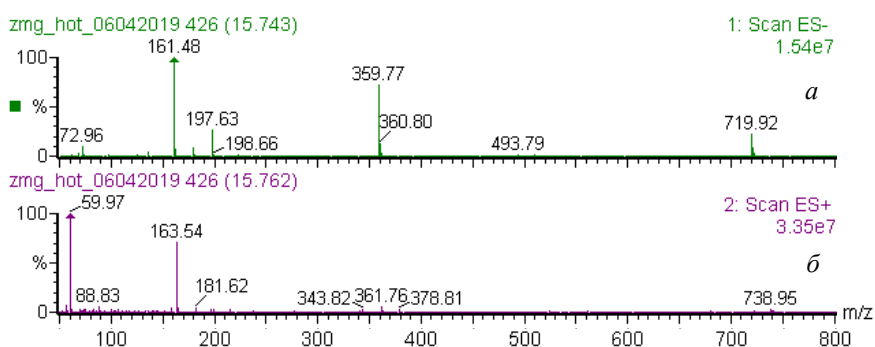


Рис. 6. Масс-спектры в области отрицательных ионов (а) и в области положительных ионов (б) компонента хроматографического пика с временем удерживания 15,76 мин

Идентификация индивидуальных веществ с помощью масс-спектрометрии позволила предположить, что пик со временем удерживания 15,76 мин принадлежит розмариновой кислоте. В масс-спектре вещества данного пика в области отрицательных ионов наблюдается молекулярный ион с m/z 359,77, соответствующий $[M - H]^-$, т. е. розмариновой кислоте, а также молекулярные ионы с m/z 161,48 и с m/z 719,92, относящиеся к $[M - C_9H_{10}O_5 - H]^-$ и $[2M - H]^-$ соответственно (рис. 6, а). В области положительных ионов наблюдаются молекулярные ионы: с m/z 361,76, соответствующий $[M + H]^+$, и с m/z 163,54, соответствующий $[M - C_9H_{10}O_5 + H]^+$ (рис. 6, б).

Указанное соединение обладает высокой противовоспалительной, антимутагенной, про-

тивоопухолевой, антипролиферативной и антициклооксигеназной, антиаллергенной, антидепрессантной, противовирусной активностью, в том числе против вируса иммунодефицита человека, является одним из эффективных натуральных антиоксидантов и может защищать от свободнорадикальных патологий, таких как атеросклероз, ишемическая болезнь сердца, онкологические заболевания, лучевая болезнь [4–6].

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [4].

Пик с временем удерживания 7,16 мин принадлежит лютеолин-7-О-глюкорониду (молекулярная масса 462,36 г/моль), что подтверждается масс-спектрометрическим анализом (рис. 7).

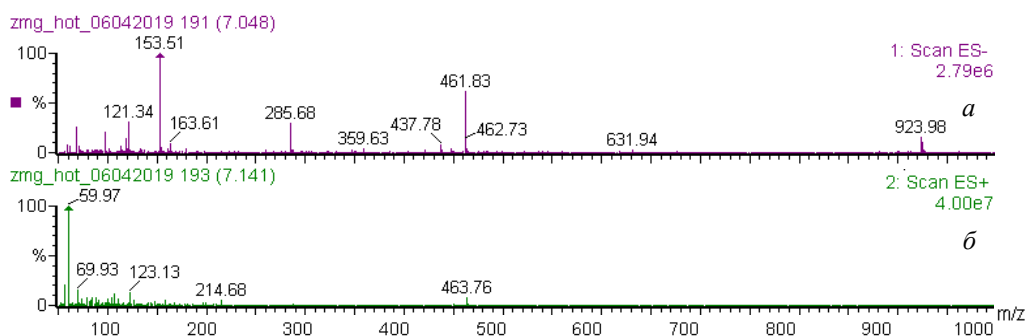


Рис. 7. Масс-спектры в области отрицательных ионов (а) и в области положительных ионов (б) компонента хроматографического пика с временем удерживания 7,16 мин

Для данного соединения в области отрицательных ионов идентифицируется молекулярный ион $[M - H]^-$ с m/z 461,83, молекулярный ион с m/z 285,68, соответствующий $[M - glu - H]^-$. В области положительных ионов в масс-спектре данного вещества наблюдается молекулярный ион с m/z 463,76, который относится к $[M + H]^+$.

Обладая множественными биологическими эффектами, такими как противовоспалительное, противоаллергическое и противоопухолевое действие, лутеолин и его гликозиды функционируют в клетках растений как антиоксиданты.

Заключение. Таким образом, на примере экстракта змееголовника молдавского отработана методика по определению содержания групп флавоноидов различной структуры. По результатам сделан вывод, что в сухом экстракте змеего-

ловника молдавского (*Dracocéphalum moldavica* L.) содержится флавонолов – 0,17 мг/мг, флавонов – 0,14 мг/мг, флаван-3-олов – 0,07 мг/мг.

С помощью метода хромато-масс-спектрометрии идентифицированы индивидуальные фенольные соединения в водно-спиртовом экстракте лекарственного растения. В результате сделан вывод о наличии розмариновой кислоты, как доминирующего фенольного компонента, а также лутеолина и кверцитина. Разработанная методика хроматографического разделения экстракта змееголовника лекарственного может быть использована и для анализа аналогичных экстрактов лекарственных растений для идентификации и определения количественного содержания индивидуальных биологически активных соединений.

Литература

1. Никитина А. С. Изучение основных групп биологически активных веществ травы змееголовника молдавского (*Dracocephalum moldavica* L.), культивируемого в условиях Ставропольского края // Санкт-Петербургские научные чтения: тез. докл. Междунар. молодеж. мед. конгр., 7–9 дек. 2005 г. СПб., 2005. С. 74.
2. Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications / J. E. Brown [et al.]; eds. O. M. Andersen, K. R. Markham. Boca Raton: CRC Press, 2006. 1256 p.
3. Singleton V. L., Orthofer R., Lamuela-Raventos R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent // *Methods in Enzymology*. 1999. Vol. 299. P. 152–178.
4. Азарова О. В., Брюханов В. М., Зверев Я. Ф. Фармакологическая активность розмариновой кислоты // *Вопросы биол., мед. и фармацевт. химии*. 2010. № 6. С. 3–8.
5. Буданцев А. Л., Лесиовская Е. Е. Розмариновая кислота: источники и биологическая активность // *Растительные ресурсы*. 2012. Т. 48, № 3. С. 453–468.
6. Ивашев М. Н., Чуклин Р. Е. Влияние оксикоричных кислот на систему мозгового кровообращения // *Фармация и фармакология*. 2013. № 1. С. 44–48.

References

1. Nikitina A. S. The study of the main groups of biologically active substances of Moldavian dragonhead grass (*Dracocephalum moldavica* L.), cultivated in the Stavropol territory. *Tezisy dokladov Mezhdunarodnogo molodezhnogo meditsinskogo kongressa "Sankt-Peterburgskiy nauchnyye chteniya"* [Abstracts of the reports of the International medical congress "Saint Petersburg scientific readings"]. St. Petersburg, 2005, p. 74 (In Russian).
2. Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications. J. E. Brown [et al.]; eds. O. M. Andersen, K. R. Markham. Boca Raton, CRC Press Publ., 2006. 1256 p.
3. Singleton V. L., Orthofer R., Lamuela-Raventos R. M. Analysis of total phenols and other Oxidation Substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 1999, vol. 299, pp. 152–178.
4. Azarova O. V., Bryukhanov V. M., Zverev Ja. F. Pharmacological activity of rosmarinic acid. *Voprosy biologii, meditsyny i farmatsevticheskoy khimii* [Questions of biological, medical and pharmaceutical chemistry], 2010, no. 6, pp. 3–8 (In Russian).
5. Budantsev A. L., Lesiovsckaya Ye. Ye. Rosmarinic acid: sources and biological activity. *Rastitel'nyye resursy* [Plant resources], 2012, vol. 48, no. 3, pp. 453–468 (In Russian).
6. Ivashev, M. N. Chuklin R. Ye. The effect of oxycinnamic acids on the cerebral circulation. *Farmatsiya i farmakologiya* [Pharmacy and pharmacology], 2013, no. 1, pp. 44–48 (In Russian).

Информация об авторах

Игнатовец Ольга Степановна – кандидат биологических наук, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ignatovets@belstu.by

Совастей Ольга Григорьевна – научный сотрудник Центра физико-химических методов исследования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: center@belstu.by

Феськова Елена Владимировна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lena.feskova@mail.ru

Леонтьев Виктор Николаевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: leontiev@belstu.by

Титок Владимир Владимирович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук, доцент, директор Центрального ботанического сада НАН Беларуси. Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси (220012, г. Минск, Сурганова, 2в, Республика Беларусь). E-mail: V.Titok@cbg.org.by

Information about the authors

Ignatovets Olga Stepanovna – PhD (Biology), Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ignatovets@belstu.by

Sovastey Olga Grigor'yevna – Researcher, physical and chemical investigations methods center. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: center@belstu.by

Feskova Alena – PhD (Engineering), Senior Researcher, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lena.feskova@mail.ru

Leontiev Viktor Nikolayevich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leontiev@belstu.by

Titok Vladimir Vladimirovich – Corresponding Member National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Associate Professor, Head of the Central Botanical Garden of National Academy of Sciences of Belarus. Central Botanical Garden of National Academy of Sciences of Belarus (2v, Surhanova str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: V.Titok@cbg.org.by

Поступила 08.11.2019

УДК 685.34.082

А. Н. Радюк, А. Н. Буркин

Витебский государственный технологический университет

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ
В ПРОИЗВОДСТВЕ ДЕТАЛЕЙ НИЗА ОБУВИ**

Проанализированы варианты технологий производства материалов и изделий для деталей низа обуви с использованием отходов полиуретанов, основанные на достаточно продолжительных исследованиях сотрудников учреждения образования «Витебский государственный технологический университет» по данной проблеме.

Приведены основные разработки, позволяющие получить композиционные материалы путем переработки отходов полиуретанов. Несмотря на значительную экономию пенополиуретановой композиции, проблема образования и использования этих отходов актуальна до сих пор.

На основе анализа технологий производства материалов и изделий для деталей низа обуви с использованием отходов пенополиуретанов и анализа ингредиентов получаемых изделий была получена полимерная матрица с минимальным количеством ингредиентов: пластификатор и стабилизатор. Технология получения включала в себя сортировку отходов, их измельчение, смешивание с ингредиентами, гранулирование и литье.

В результате проведенной апробации были получены материалы, проведены испытания их физико-механических и эксплуатационных свойств, которые показали достаточный уровень их качества, что позволяет рекомендовать их в производстве обуви.

В дальнейшем на их основе предполагается получать различные по структуре материалы: монолитные, пористые и волокнисто-наполненные.

Ключевые слова: отходы, переработка, пенополиуретан, технология, полимерная матрица, свойства.

A. N. Radyuk, A. N. Burkin

Vitebsk State Technological University

**USE OF FOAM POLYURETHANE WASTE
IN THE PRODUCTION OF SHOE BOTTOM PARTS**

Variants of technologies for the production of materials and products for shoe bottoms using polyurethane wastes were analyzed. They are based on fairly long-term studies by Vitebsk state technological University staff on this issue.

The main developments are given that make it possible to obtain composite materials by processing waste polyurethanes. Despite the significant savings in the polyurethane foam composition, the problem of the formation and use of these wastes is still relevant.

A polymer matrix was obtained with a minimum amount of ingredients: a plasticizer and a stabilizer on the base on an analysis of the technologies for the production of materials and products for shoe bottoms using waste polyurethane foams and an analysis of the ingredients of the resulting products. The production technology included waste sorting, crushing, mixing with ingredients, granulation and casting.

The materials were obtained as a result of the testing, tests of their physicommechanical and operational properties were carried out, which showed a sufficient level of their quality, which allows us to recommend them in the manufacturing of shoes.

It is supposed to obtain materials of various structure: monolithic, porous and fiber-filled based on them in the future.

Key words: waste, recycling, polyurethane foam, technology, polymer matrix, properties.

Введение. В настоящее время общий объем производства различных полимерных материалов в Республике Беларусь составляет около 500 тыс. т, при этом образуется порядка 50 тыс. т промышленных полимерных отходов, однако только 20% из них перерабатывается на предприятиях в конечные продукты [1]. При этом их переработка актуальна, с одной стороны, из-за не-

обходимости защиты окружающей среды от накопления в ней отходов, а с другой стороны, из-за возможности снижения себестоимости производства новых материалов и изделий за счет экономии первичного сырья. Для решения этих вопросов необходимо применение эффективных методов переработки отходов и нахождение вариантов рационального их использования [2].

Основная часть. В настоящее время в мире разрабатываются и предлагаются разнообразные методы вторичной переработки. За рубежом возрастающее значение восстановления продукта привело к соответствующему росту исследований, охватывающих различные этапы его жизненного цикла [3]. В литературе существует достаточное количество определений и классификаций, касающихся действий по восстановлению продукта. В работах [4–6] представлены классификации вариантов восстановления продукта, включающие ремонт, реконструкцию, восстановление, уничтожение и переработку. При этом переработка рассматривается как наиболее подходящий вариант управления отходами обувной промышленности [7].

Сотрудники учреждения образования «Витебский государственный технологический университет» (ВГТУ) имеют достаточный опыт в области разработки технологий переработки отходов производства различных полимерных изделий как легкой, так и других отраслей промышленности [8, 9].

Основными разработками, позволяющими получить композиционные материалы путем переработки отходов полиуретанов сотрудниками ВГТУ, являются: получение вкладыша в каблучную часть подошвы [10], материалов для внутренних деталей обуви (задники, подноски, стельки и другое) [11] и материалов для деталей низа обуви (подошвенные пластины для обуви, подложка в обувь, пластины для ремонта обуви, для изготовления набоек и другое) [12]. В табл. 1 приведены основные ингредиенты данных композиций. Выявлено, что не во всех данных разработках указаны ингредиенты композиции, а лишь только основные ее компоненты.

Помимо разработки составов композиций, для получения различных композиционных материалов были предложены технологии производства материалов и изделий для деталей низа обуви с использованием отходов пенополиуретанов (ППУ), используемые на обувных предприятиях г. Витебска. Такими технологиями являются [9]:

– технология изготовления изделия «вкладыш на низ обуви» путем переработки отходов ППУ и отходов верхнего кожевенного сырья. В процессе «жидкого формования» пенополиуретановых подошв вкладыш размещается в пяточной части низа обуви. После заливки композиции и реакции образования полимера вкладыш оказывается внутри подошвы, окруженный со всех сторон пенополиуретановым материалом. Благодаря этому достигается максимально возможная адгезия между ними. Нормируемые показатели свойств материала: плотность –

0,95–1,01 г/см³; твердость по Шору – 95 усл. ед. Использование вкладыша при этом решает две задачи: экономится материал полиуретановой композиции (до 20%) и сокращается процесс заполнения пресс-формы;

– технология получения подошвенного материала путем предварительной экструзии на шнековом экструдере и последующего окончательного формования материала в межвалковом зазоре листовальных вальцов. Полученный материал имеет следующие физико-механические и эксплуатационные свойства: плотность – 1,5 г/см³, твердость – 80 усл. ед., относительное удлинение – 160%, остаточное – 10%, прочность – 3,2 МПа и сопротивление истиранию – 3,6 Дж/мм³, соответствующие подобным материалам, а именно резинам типа «кожволон», и используется для изготовления подошв домашней обуви, а также подметок и набоек;

– технология получения из отходов ППУ термопластичного материала, пригодного для переработки методом литья. Получаемый гранулят используется для литья подошв и промежуточных деталей обуви, а получаемые изделия обладают высоким сопротивлением истиранию – 5,3 Дж/мм³ и многократному изгибу – 50 килоциклов, относительно высокой прочностью – 6,9 МПа и удлинениями: относительным – 400%, остаточным – 30%, также имеют наиболее высокую плотность – 1,3–1,5 г/см³ и высококачественный внешний вид.

В табл. 2 приведен анализ технологий получения данных изделий.

По представленной технологии переработки отходов ППУ в подошвенный материал (технология 2) можно также получить материалы из отходов ППУ и стелечных картонов марки СЦМ (стелечно-целлюлозный материал) и пластины из отходов ППУ с порообразователем ЧХЗ (название происходит от первых букв завода-изготовителя – Чернореченский химический завод). Анализ свойств полученных материалов показал, что отходы картонов СЦМ ухудшают важные для подошв эксплуатационные показатели – предел прочности, удлинение при разрыве и сопротивление многократному изгибу, настолько же улучшаются показатели сопротивления истиранию, твердости и клеящей способности, столь важные для набоечных материалов. Введение порообразователя ЧХЗ значительно увеличивает пористость изделия, тем самым плотность экструдированного материала приближается к плотности микропористого ППУ, уменьшается твердость материала при одновременном увеличении прочности и сопротивления многократному изгибу, что позволяет получать из них подошвенные материалы.

Таблица 1

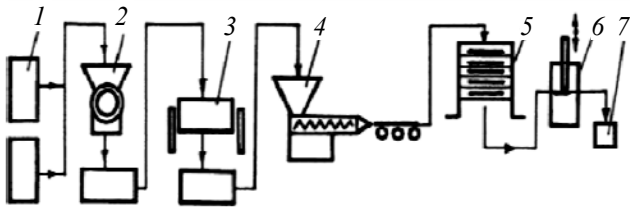
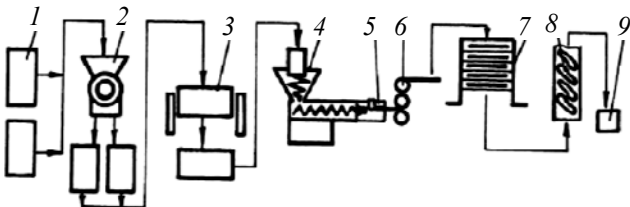
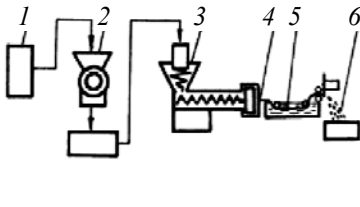
Основные ингредиенты композиций, позволяющие получить композиционные материалы путем переработки отходов полиуретанов сотрудниками ВГТУ

Композиция		
1	2	3
Отходы ИК с поливинилхлоридными и полиэфируретановыми покрытиями – не менее 60% Волокнистые отходы обувного производства	Резиновая смесь на основе каучука Наполнитель – отходы стелечного картона в количестве 5–60 мас. %	Отходы ППУ Наполнитель – отходы стелечного картона 3–30 мас. %

Примечание. 1 – вкладыш в каблучную часть подошвы; 2 – материалы для внутренних деталей обуви; 3 – материалы для деталей низа обуви.

Таблица 2

Анализ технологий получения (изготовления) материалов с использованием отходов производства

Технологии		
1	2	3
		
Сортировка отходов 1 необходима для разделения отходов по внешнему виду и по группам;		
Измельчение 2 осуществляется на дробилке роторно-ножевого типа		
Смешивание отходов 3 предназначено для предварительного равномерного распределения компонентов		Гранулирование обеспечивает переработку отходов на шнеково-дисковом грануляторе 3 с получением шнуров в процессе продавливания материала через фильеры 4, их охлаждения 5 и резки на гранулы 6 размером 3×5 мм.
Экструзия отходов 4 осуществляется на шнековом экструдере		
Происходит частичная деструкция, пластикация, смешивание с частицами кожи и последующее продавливание через формообразующую фильеру	Отходы гомогенизируются, пластифицируются, приобретая термопластичные свойства и продавливаются через щелевую листовальную головку 5 в виде расплава	
Изготовление пластин		
Материал в виде ленты прямоугольного сечения попадает на роликовый транспортер, приемный лоток, отрезается оператором экструдера и укладывается на стеллаж 5, где в течение 20–24 ч происходит термостабилизация материала	Материал охлаждается, попадая в межвалковый зазор гладильных валков 6, разрезаемые на пластины длиной 1,5–2,0 м заготовки укладываются на стеллаж 7, где в течение 20–24 ч происходит их термостабилизация и окончательная полимеризация	
Вырубка деталей		
Полученные полосы рубятся на вырубочном прессе 6 на изделия-вкладыши и укладываются в коробки 7	На вырубном прессе 8 вырубаются подошвы необходимых размеров, которые упаковываются в коробки 9	

Примечание. 1 – технология переработки пенополиуретановых отходов и отходов верхнего кожевенного сырья в изделие «вкладыш на низ обуви»; 2 – технология переработки пенополиуретановых отходов в подошвенный материал; 3 – технология переработки пенополиуретановых отходов в гранулированный термопластичный материал.

Однако, несмотря на значительную экономию пенополиуретановой композиции, объемы перерабатываемых отходов оказались незначительными, что актуализирует проблему переработки и использования отходов для получения материалов и деталей низа обуви.

Исходя из анализа вариантов технологий производства материалов и изделий для деталей низа обуви с использованием отходов полиуретанов, основанных на многочисленных исследованиях сотрудников ВГТУ по данной проблеме и анализа рецептур (состава, ингредиентов) композиционных материалов, в настоящее время ведутся работы по получению полимерной матрицы с минимальным количеством ингредиентов.

Так, в работе [13] приведена композиция полимерного материала для низа обуви. В качестве основного компонента материалов использовали вторичное полимерное сырье в виде отходов ППУ.

Для обеспечения функции пластификации полимерной матрицы с целью регулирования течения расплава, а также смазывания компонентов композита с целью облегчения их взаимного агломерирования применяли масло. Применение стеарата кальция обеспечивает реализацию функции твердой смазки полимеров, а также повышение устойчивости вторичных полимеров к термоокислению.

Технология получения включала в себя следующие этапы: сортировка отходов, измельчение, смешивание, гранулирование и литье.

В результате проведенной апробации были получены пластины, проведены испытания их физико-механических и эксплуатационных свойств.

Для оценки качества определяли следующие показатели: плотность, твердость, относительное удлинение при разрыве, условную прочность, остаточное удлинение, сопротивле-

ние истиранию, сопротивление многократному изгибу.

Значения исследуемых показателей физико-механических и эксплуатационных свойств следующие:

- плотность – 0,95–1,00 г/см³;
- твердость по Шору – 75–80 усл. ед.;
- относительное удлинение – 100–150%;
- условная прочность при растяжении – 2,5–3,8 МПа;
- остаточное удлинение – 15%;
- сопротивление истиранию – 3,5 Дж/мм³;
- сопротивление многократному изгибу – 30 тыс. циклов.

Указанные выше показатели физико-механических и эксплуатационных свойств соответствуют монолитным резинам (непористым) и термоэластопластам (ТЭП) для подошв обуви.

Заключение. Таким образом, исследование и анализ физико-механических и эксплуатационных свойств показали, что пластины обладают достаточными свойствами для того, чтобы рекомендовать их в производстве обуви.

В дальнейшем на основе данной матрицы можно получить:

- монолитные материалы для низа обуви – основой их получения является непосредственно сама полимерная матрица;
- пористые – для изготовления пористого низа обуви в литьевых композициях используют концентраты вспенивающих добавок, содержащие агенты-порообразователи и полиэтилен, способствующие получению материалов с необходимой плотностью;
- волокнисто-наполненные – для изготовления данных материалов в качестве наполнителя предполагается использовать волокнистые отходы текстильной промышленности. Получаемые материалы должны соответствовать по свойствам материалам, применяемым в обувном производстве, – резинам типа «кожволон».

Литература

1. Пшебельская Л. Ю. Инновационный потенциал производства изделий из полимерных материалов. URL: http://media.miu.by/files/store/items/uses/xxi/mim_uses_xxi_01018.pdf (дата обращения: 10.10.2019).
2. Бабунова М. В., Прочухан Ю. А. Способы утилизации отходов полимеров // Вестник Башкирского ун-та. 2008. № 4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sposoby-utilizatsii-othodov-polimerov> (дата обращения: 10.10.2019).
3. Gupta S. M., Gungor A. Issues in environmental conscious manufacturing and product recovery: a survey // Comput. Indust. Eng. 1999. № 36. P. 811–853.
4. Thierry M., Salomon M., Van Nunen J., Van Wassenhove L. Strategic issues in product recovery management // Calif. Manage. Rev. 1995. № 37 (2). P. 114–135.
5. Johnson M. R., Wang M. H. Planning product disassembly for material recovery opportunities // Int. J. Prod. Res. 1995. № 33 (11). P. 3119–31142.
6. Brennan L., Gupta S. M., Taleb K. Operations planning issues in an assembly/disassembly environment // Int. J. Oper. Prod. Manage. 1994. № 14 (9). P. 57–67.

7. Staikos T., Rahimifard S. A decision-making model for waste management in the footwear industry // *Int. J. Prod. Res.* 2007. № 45. P. 4403–4422.
8. Переработка твердых отходов обувных предприятий г. Витебска: монография / А. Н. Буркин [и др.]. Витебск, 2000. 118 с.
9. Обувные материалы из отходов пенополиуретанов: монография / А. Н. Буркин [и др.]. Витебск, 2001. 173 с.
10. Вкладыш для низа обуви: патент 7134 Респ. Беларусь: МПК7 С 08J 11/04, А 43В 13/42 / А. Н. Буркин, О. И. Трофименко, К. С. Матвеев; заявитель и патентообладатель УО «Витебский государственный технологический университет», ОАО «Лидская обувная фабрика». № а 20000975; заявл. 27.10.2000; опубл. 30.06.2005. Бюл. № 2 (45).
11. Композиция для внутренних деталей обуви: патент 5609 Респ. Беларусь: МПК 7 А 43В 17/14 / А. Н. Буркин, О. И. Трофименко, К. С. Матвеев, М. А. Васильев; заявитель и патентообладатель УО «Витебский государственный технологический университет». № а 19990293; заявл. 30.03.1999; опубл. 30.12.2003. Бюл. № 4 (39).
12. Композиция для деталей низа обуви: патент 5190 Респ. Беларусь: МПК 7 С 08J 11/00 / А. Н. Буркин, Г. С. Энтин, К. С. Матвеев; заявитель и патентообладатель УО «Витебский государственный технологический университет». № а 19980897; заявл. 29.09.1998; опубл. 30.06.2003. Бюл. № 2 (37).
13. Изготовление деталей низа обуви из отходов пенополиуретанов / А. Н. Радюк [и др.]. // *Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (ИННОВАЦИИ – 2018): сб. материалов Междунар. науч.-техн. конф. Ч. 2. М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А. Н. Косыгина», 2018. С.151–155.*

References

1. Pshibelskaya L. Yu. *Innovatsionnyy potentsial proizvodstva izdeliy iz polimernykh materialov* [The Innovative potential of the production of products from polymeric materials] Available at: http://media.miu.by/files/store/items/uses/xxi/mim_uses_xxi_01018.pdf (accessed 10.10.2019).
2. Bazunova M. V., Prochukhan Yu. A. Methods of disposal of waste polymers. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Journal of Bashkir University], 2008, no. 4. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/sposoby-utilizatsii-otkhodov-polimerov> (accessed 10.10.2019).
3. Gupta S. M., Gungor A. Issues in environmental conscious manufacturing and product recovery: a survey. *Comput. Indust. Eng.*, 1999, no. 36, pp. 811–853.
4. Thierry M., Salomon M., Van Nunen J., Van Wassenhove L. Strategic issues in product recovery management. *Calif. Manage. Rev.*, 1995, no. 37 (2), pp. 114–135.
5. Johnson M. R., Wang M. H. Planning product disassembly for material recovery opportunities. *Int. J. Prod. Res.*, 1995, no. 33 (11), pp. 3119–3142.
6. Brennan L., Gupta S. M., Taleb K. Operations planning issues in an assembly/disassembly environment. *Int. J. Oper. Prod. Manage.*, 1994, no. 14 (9), pp. 57–67.
7. Staikos T., Rahimifard S. A decision-making model for waste management in the footwear industry. *Int. J. Prod. Res.*, 2007, no. 45, pp. 4403–4422.
8. Burkin A. N., Matveyev K. S., Smelkov V. K. *Pererabotka tverdykh otkhodov obuvnykh predpriyatij g. Vitebska* [Processing of solid waste of Shoe enterprises of Vitebsk]. Vitebsk, 2000. 118 p.
9. Burkin A. N., Matveyev K. S., Smelkov V. K., Saltovets G. N. *Obuvnyye materialy iz otkhodov penopoliuretanov* [Shoe materials from waste polyurethane foam]. Vitebsk, 2001. 173 p.
10. Burkin A. N., Matveyev K. S., Trofimenko O. L. *Vkladysh dlya niza obuvi* [Liner for bottom of shoes]. Patent Republic of Belarus, no. a 20000975, 2005.
11. Burkin A. N., Matveyev K. S., Trofimenko O. L., Vasiliev M. A. *Kompozitsiya dlya vnutrennikh detaley obuvi* [Composition for internal parts of shoes]. Patent Republic of Belarus, no. a 19990293, 2003.
12. Burkin A. N., Entin G. S., Matveyev K. S. *Kompozitsiya dlya detaley niza obuvi* [Composition for the details of the bottom of the Shoe]. Patent Republic of Belarus, no. a 19980897, 2003.
13. Radyuk A. N., Tsobanova N. V., Burkin A. N., Borozna V. D. Production of details of a bottom of footwear from waste of polyurethane foams. *Sbornik materialov Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoj konferentsii "Dizayn, tekhnologii i innovatsii v tekstil'noy i legkoy promyshlennosti" (INNOVATsII – 2018). Ch. 2* [Collection of materials of the international scientific and technical conference “Design, technologies and innovations in the textile and light industry” (INNOVATIONS – 2018). Part 2]. Moscow, 2018, pp. 151–155 (In Russian).

Информация об авторах

Радюк Анастасия Николаевна – магистр экономических наук, аспирант кафедры «Техническое регулирование и товароведение». Витебский государственный технологический университет (210038, г. Витебск, пр-т Московский, 72, Республика Беларусь). E-mail: ana.r.13@mail.ru

Буркин Александр Николаевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Техническое регулирование и товароведение». Витебский государственный технологический университет (210038, г. Витебск, пр-т Московский, 72, Республика Беларусь). E-mail: a.burkin@tut.by

Information about the authors

Radyuk Anastasiya Nikolayevna – Master of Economic Sciences, PhD student, the Department of Technical regulation and commodity science. Vitebsk State Technological University (72, Moskovsky Ave, 210038, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: ana.r.13@mail.ru

Burkin Aleksandr Nikolayevich – DSc (Engineering), Professor, Head of the Department of Technical regulation and commodity science. Vitebsk State Technological University (72, Moskovsky Ave, 210038, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: a.burkin@tut.by

Поступила 04.11.2019

УДК 678.073/.074(047.31)

**О. М. Касперович, Э. Т. Крутько, Л. А. Ленартович, А. Ф. Петрушеня,
А. Г. Любимов**

Белорусский государственный технологический университет

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ МОДИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА

Использование смесевых полимер-полимерных систем обусловлено ограниченностью ассортимента крупнотоннажно выпускаемых полимеров и экономической нецелесообразностью создания установок по синтезу последних. В смесевых системах удается достигнуть комплекса свойств, отличного от свойств исходных материалов, что расширяет возможности их применения. Однако в таких системах трудно достигнуть совместимости компонентов.

В статье рассматривается возможность применения термоэластопластов типа стирол-этилен-бутадиен-стирольных, стирол-бутадиен-стирольных и полиэстровых каучуков в качестве компатибилизаторов для полимер-полимерных систем на основе полиамида 6. Введение добавок позволяет добиться технологической и эксплуатационной совместимости смеси, при которой обеспечивалась бы достаточно хорошая их смешиваемость в процессе переработки и однородность в процессе эксплуатации.

В качестве модифицирующей добавки, вводимой с целью повышения деформационно-прочностных свойств композиции, использовали ароматический полиимид. Соединения данного класса широко применяются для улучшения ряда эксплуатационных характеристик различных полимерных и олигомерных систем.

Ключевые слова: смесь полимерная, совместимость, компатибилизатор, модификация, полиамид, термоэластопласт, прочность.

**O. M. Kasperovich, E. T. Krut'ko, L. A. Lenartovich, A. F. Petrushenya,
A. G. Liubimau**

Belarusian State Technological University

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF VARIOUS TYPES OF MODIFIERS ON THE PROPERTIES OF POLYMERIC MIXTURES BASED ON POLYAMIDE

The use of mixed polymer-polymer systems is due to the limited range of large-capacity polymers produced and the economic inexpediency of creating plants for the synthesis of the latter. In mixed systems, it is possible to achieve a set of properties different from the properties of the starting materials, which expands the possibilities of their application. However, in such systems it is difficult to achieve component compatibility.

The article discusses the possibility of using thermoplastic elastomers such as styrene-ethylene-butadiene-styrene, styrene-butadiene-styrene and polyester rubbers as compatibilizers for polymer-polymer systems based on polyamide 6. The introduction of additives allows to achieve technological and operational compatibility of the mixture, which would ensure their good miscibility during processing and uniformity during operation.

An aromatic polyimide was used as a modifying additive introduced to increase the deformation-strength properties of the composition. Compounds of this class are widely used to improve a number of operational characteristics of various polymer and oligomeric systems.

Key words: polymer mixture, compatibility, compatibilizer, modification, polyamide, thermoplastic elastomer, strength.

Введение. На сегодняшний день полимерные материалы широко применяются практически во всех отраслях народного хозяйства. Ассортимент крупнотоннажных полимеров ограничен, так как обычные приемы варьирования технологических параметров синтеза не могут существенно изменить основные физико-механические характеристики полимеров. И потом, экономически нецелесообразно под каждые новые эксплуатационные требования осущест-

влять промышленный синтез различных типов полимеров, удовлетворяющих этим условиям. Поэтому сегодня стремятся создавать новые смесевые системы, которые включают в себя несколько полимеров. Поскольку при таком смешении редко достигается термодинамическая совместимость компонентов, вопросам увеличения совместимости уделяется большое внимание, ведется немалое количество научно-исследовательских работ с целью повышения

эксплуатационной совместимости компонентов в подобных системах. Важно, чтобы компоненты смеси даже в условиях гетерогенной структуры обладали технологической совместимостью, при которой обеспечивались бы их достаточно хорошая смешиваемость в процессе переработки и однородность в процессе эксплуатации.

При использовании различных наборов компатибилизаторов удается сделать акцент на получении технологически совместимых полимеров, в результате чего вполне надежно обеспечивается допустимая смешиваемость компонентов и высокие деформационно-прочностные свойства. Подбор высокоэффективных модификаторов и компатибилизаторов для несовместимых полимерных смесей является одним из главных и приоритетных направлений исследований по улучшению технологии получения качественных композиционных материалов на их основе.

Не стоит также забывать о вторичном полимерном сырье, которое нуждается в переработке. Использование вторичного сырья в качестве новой ресурсной базы является одним из наиболее динамично развивающихся направлений утилизации полимерных материалов. В настоящее время проблема переработки отходов полимерных материалов не только обретает актуальное значение с позиций охраны окружающей среды, но и связана с тем, что в условиях дефицита полимерного сырья пластмассовые отходы становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом. Проблема утилизации и повторной переработки вторичных смесевых полимер-полимерных систем осложняется разными теплофизическими, прочностными и другими свойствами компонентов смеси, в связи с чем существуют трудности при их повторной переработке, заключающиеся в разных режимах переработки для каждого компонента смеси. Этот вопрос также может решаться при помощи компатибилизаторов, которые улучшают совместимость компонентов композиционного материала.

Основная часть. Целью данной работы являлось улучшение совместимости компонентов полимер-полимерной композиции путем ее модификации, в частности введением компатибилизатора, и получение композиции, пригодной для переработки методом литья под давлением.

Предметом исследования была композиция, содержащая полиамид марки ПА6 Волгамид 27, ТУ 224-038-00205311-08 и АБС-пластик 2020, ТУ 2214-019-00203521-96. В качестве добавок были использованы термоэластопласты (ТЭП) различных типов и марок – стирол-этилен-бутадиен-стирольный (СЭБС) каучук марок ТРЕ com natural и ТРЕ com black, полиэстер-

эластомер HYTEL 3078 компании Dupont и стирол-бутадиен-стирольный (СБС) каучук ДСТ-30. На втором этапе исследований к композиции добавляли N-фенилмалеимид (ФМИ) в количестве 0,1 и 0,2 мас. %, который предположительно мог выступать сшивающим агентом для полиамида и повышать деформационно-прочностные свойства получаемых смесей [1].

Экспериментальные образцы в форме лопаток согласно ГОСТ 11262–80 были получены методом литья под давлением на термопласт-автомате ВОУ 22А, при температуре литья 260°C, температуре формы 60°C. Предварительно материал подвергался сушке в течение четырех часов в вакуумной сушилке при температуре 80°C.

Полученные образцы были испытаны на растяжение согласно ГОСТ 11262–80 на разрывной машине Instron 5657 при скорости перемещения подвижного зажима 300 мм/мин.

При изготовлении композиций АБС добавляли к ПА6 в количествах от 10 до 50 мас. %. Введение АБС приводило к резкому снижению деформируемости композиции, она становилась более жесткой, притом что модуль Юнга изменялся незначительно и находился практически на одном уровне, независимо от количества вводимого АБС. При содержании АБС 30 мас. % прочность композиции была сопоставима с чистым ПА6.

В работе использовались ТЭП, имеющие различную химическую природу, что позволило проследить взаимодействие отдельных фаз на уровне образования межмолекулярных связей. ТЭП вводили в композиции в количествах 5, 10 и 15 мас. %. При введении ТЭП закономерно произошло снижение предела текучести, прочности при разрыве, увеличение значения деформации и Модуля Юнга, что свидетельствует о повышении деформируемости материала, о снижении напряжения сдвигового течения, когда атомы и сегменты цепей начинают проскальзывать относительно друг друга [2].

Необратимая пластическая деформация наблюдалась при меньшей нагрузке, материал становился более пластичным и менее жестким.

При введении ТРЕcom natural оптимальным количеством ТЭП явилось 10 мас. %. При этом прочностные показатели композиции были максимальными, хотя и ниже, чем для исходной композиции ПА6 – АБС, при незначительном снижении модуля Юнга, что является целесообразным для таких жестких материалов, как ПА6 и АБС. При этом следует отметить композицию ПА6 – АБС 10 мас. % – ТРЕcom natural 10 мас. %, для которой наблюдалось повышение прочности с 36,62 МПа для исходной смеси до 47,31 МПа для указанной композиции (рис. 1).

Влияние ФМИ на деформационно-прочностные свойства

Композиция	Предел текучести при разрыве, МПа	Относительное удлинение при пределе текучести, %	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль Юнга, МПа
ПА6 + АБС 10 мас. %	47,1	3,8	36,6	101,0	1717,0
ПА6 + АБС 10 мас. % + 10 мас. % ТРЕcom black	40,8	3,8	39,7	25,5	1642,0
ПА6 + АБС 10 мас. % + 10 мас. % ТРЕcom black + 0,1 мас. % ФМИ	48,9	3,9	44,7	34,2	1735,0
ПА6 + АБС 10 мас. % + 10 мас. % ТРЕcom black + 0,2 мас. % ФМИ	51,0	4,2	46,4	35,3	1691,0
ПА6 + АБС 30 мас. %	45,3	3,7	51,83	7,7	1700,0
ПА6 + АБС 30 мас. % + 5 мас. % Hytrel 3078	44,9	4,2	31,4	19,0	1572,0
ПА6 + АБС 30 мас. % + 5 мас. % Hytrel 3078 + 0,1 мас. % ФМИ	50,9	4,4	45,3	17,4	1554,0
ПА6 + АБС 30 мас. % + 5 мас. % Hytrel 3078 + 0,2 мас. % ФМИ	46,7	3,7	45,1	18,5	1781,0

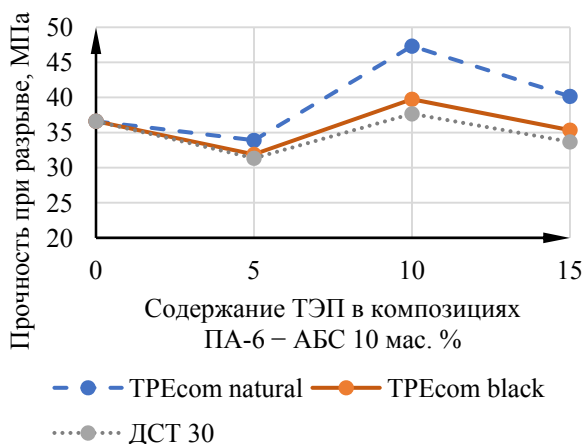


Рис. 1. Зависимость прочности при разрыве композиции ПА6 – АБС (10 мас. %) от содержания ТЭП

По-видимому, при температурах переработки композиции ТЭП происходит упорядывающе-разупорядывающий переход, вследствие которого в полимер-полимерной смеси образуются регулярные, упорядоченные микродомены, характеризующиеся дальним порядком [3], что способствует повышению прочности.

В целом следует отметить, что введение ТЭП типа СЭБС и СБС привело к увеличению деформационных характеристик материала по сравнению с исходной композицией и максимум наблюдался для концентрации 10 мас. % ТЭП.

Введение ТЭП полиэфирного типа привело к резкому снижению всех показателей.

Концентрационная зависимость прочности при разрыве от концентрации АБС имела выраженный минимум при содержании АБС 20 мас. %. Однако введение ТЭП типа СЭБС и СБС для

этих композиций привело к резкому (до 100%) росту прочности при разрыве (рис. 2).

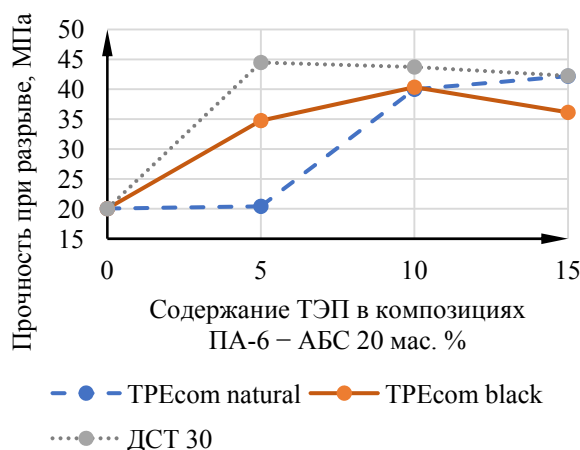


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве композиции ПА6 – АБС (20 мас. %) от содержания ТЭП

В целом добавление ТЭП стирольного типа в количестве 10 мас. % приводило к повышению прочности и жесткости композиции.

Одним из эффективных путей целенаправленного регулирования свойств промышленно выпускаемых полиамидов является их химическая модификация полифункциональными реакционноспособными соединениями [4]. Наличие в макромолекулах полиамидов карбоксильных и аминогрупп, способных взаимодействовать с полифункциональными мономерными и олигомерными модификаторами, дает возможность получить материалы, обладающие свойствами сшитых полимеров с повышенными деформационно-прочностными, адгезионными характеристиками по отношению к различным

субстратам, устойчивостью к воздействию термоокислительных процессов, агрессивно действующих сред и др. [5].

В связи с этим в работе было исследовано влияние модифицирующей добавки N-фенилмалеимида, которая вводилась в композиции в количестве 0,1 и 0,2 мас. %.

Во всех исследуемых композициях введение добавки привело к повышению прочности и модуля упругости при разрыве, независимо от типа используемого ТЭП, поскольку известно, что имидосодержащие соединения являются эффективными модификаторами многих полимеров, в том числе и алифатических полиамидов [5].

Вероятно, в процессе химической модификации полимер-полимерной смеси N-фенилмалеимидом идет воздействие именно на фазу полиамида и протекают реакции, приводящие к увеличению молекулярной массы ПА-6 за счет взаимодействия карбоксильных групп N-фенилмалеимида с концевыми аминогруппами полиамида, поскольку двойные связи N-фенилмалеимида способны активироваться соседними карбонильными группами имидного цикла и

раскрываться при взаимодействии с соединениями, содержащими подвижный атом водорода (амидогруппы в элементарных звеньях ПА-6). В совокупности эти процессы приводят к изменению надмолекулярной структуры ПА-6, обуславливая изменения механических, термических и адгезионных свойств полимера [4].

Заключение. Таким образом, в ходе выполнения работ изучено влияние типа модификатора на деформационно-прочностные свойства композиций. Так, введение ТЭП типа СБС и СЭБС в полимер-полимерную смесь на основе ПА6, содержащую 20 мас. % АБС, привело к увеличению прочности при разрыве в два раза.

Модификация полимер-полимерных смесей малыми количествами N-фенилмалеимида (0,1 мас. %) способствовала повышению деформационно-прочностных свойств композиций независимо от типа используемого ТЭП, поскольку действие модификатора было направлено на фазу полиамида. В случае ТЭП типа СЭБС прочность при разрыве увеличилась на 11%, полиэстрового типа – на 31%.

Литература

1. Модифицированный поликапроамид и клей-расплав на его основе / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2018. № 2. С. 40–45.
2. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси. Т. II: Функциональные свойства. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 606 с.
3. Ma S. K. *Modern Theory of Critical Phenomena* (1976) Benjamin / Cummings.
4. Выгодский Я. С. Анионная полимеризация ϵ -капролактама и его сополимеризация с ω -дodeкалактамом в присутствии ароматических полиимидов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2006. Т. 48, № 6. С. 885–891.
5. Биран В. В. О модифицирующем действии N,N'-бис-имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот на алифатические полиамиды // Доклады АН БССР. 1983. Т. 27, № 8. С. 717–719.

References

1. Prokopchuk N. R., Krut'ko E. T., Zhuravleva M. V., Hloba A. I. Modified polycaproatamide and hot melt glue based on it. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoeology, 2018, no. 2. pp. 40–45 (In Russian).
2. Pol D., Baknell K. *Polimernyye smesi. T. II: Funktsional'nyye svoystva* [Polymer blends. Vol II. Functional properties]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2009. 606 p.
3. Ma S. K. *Modern Theory of Critical Phenomena* (1976) Benjamin / Cummings.
4. Vygodskiy Ya. S. Anionic polymerization of ϵ -caprolactam and its copolymerization with ω -dodecylactam in the presence of aromatic polyimides. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [Highmolecular compounds], series A, 2006, vol. 48, no. 6, pp. 885–891 (In Russian).
5. Biran V. V. The modifying effect of N,N'-bis-imides of unsaturated dicarboxylic acids on aliphatic polyamides. *Doklady AN BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR], 1983, vol. 27, no. 8, pp. 717–719 (In Russian).

Информация об авторах

Касперович Ольга Михайловна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by

Крутько Эльвира Тихоновна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ela_krutko@mail.ru

Ленартович Лилия Алексеевна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: liliya.popova@mail.ru

Петрушеня Александр Федорович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: petraf@gmail.com

Любимов Александр Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lubimov@belstu.by

Information about the authors

Kasperovich Volha Michaylovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by

Krut'ko El'vira Tikhonovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ela_krutko@mail.ru

Lenartovich Liliya Alekseyevna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: liliya.popova@mail.ru

Petrushenya Aleksandr Fedorovich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petraf@gmail.com

Liubimau Aleksandr Gennadievich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lubimov@belstu.by

Поступила 23.01.2020

УДК 628.355

О. В. Нестер, Р. М. Маркевич, И. А. Гребенчикова
Белорусский государственный технологический университет

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ СОХРАНЯЕМОСТИ ГРАНУЛ АКТИВНОГО ИЛА, ПОЛУЧЕННЫХ В АЭРОБНЫХ УСЛОВИЯХ

Гранулы активного ила получены инкубированием в аэробных условиях активного ила, отобранного на очистных сооружениях молочного производства, на сточных водах данного производства. Изучена динамика снятия загрязнений (по показателю ХПК) в сточных водах молочного производства свежесформированными гранулами в сравнении с флокулированным активным илом. Показано, что скорость очистки гранулированным илом в 2,1 раза выше, тогда как объемная доза гранулированного ила в 2 раза меньше, чем флокулированного. Установлено, что при температуре $(4 \pm 1)^\circ\text{C}$ в фосфатном буферном растворе, физиологическом растворе или в водопроводной воде гранулы сохраняли размер и механическую прочность на протяжении 4 месяцев. Изучена динамика снятия ХПК для сточных вод молочного производства гранулами после хранения в сравнении с флокулированным активным илом. Отмечено, что в условиях высокой нагрузки по загрязнениям (значение ХПК сточных вод 4200 мг/дм^3) гранулированный активный ил более устойчив, скорость очистки им в 2,0–2,7 раза превышает скорость удаления загрязнений флокулированным илом. Показано, что значение илового индекса флокулированного ила в 1,3–1,4 раза выше, чем гранулированного.

Ключевые слова: активный ил, сточные воды, инкубирование, гранула, буферный раствор, физиологический раствор, стабильность, химическая потребность в кислороде, доза ила.

O. V. Nester, R. M. Markevich, I. A. Grebenchikova
Belarusian State Technological University

DEFINITION OF TERMS PERSISTENCE OF GRANULES OF THE ACTIVATED SLUDGE, OBTAINED UNDER AEROBIC CONDITIONS

Activated sludge granules are obtained by incubation in aerobic conditions of activated sludge, selected at the treatment facilities of dairy production, at the wastewater of this production. The dynamics of pollution removal (in terms of COD) in the waste water of dairy production by freshly formed granules in comparison with flocculated activated sludge was studied. It is shown that the purification rate of granulated sludge is 2.1 times higher, while the volume dose of granulated sludge is 2 times less than that of flocculated sludge. It was found that at a temperature of $(4 \pm 1)^\circ\text{C}$ in a mixture with phosphate buffer solution, saline or tap water granules retained size and mechanical strength for 4 months. Dynamics of removal of COD for waste water of milk production by granules after storage in comparison with flocculated activated sludge is studied. It is noted that in conditions of high pollution load (the value of wastewater COD 4200 mg/dm^3) granular activated sludge is more stable, the speed of purification of granular sludge is 2.0–2.7 times higher than the rate of removal of pollution by flocculated sludge. It is shown that when the volume fraction of granular activated sludge is 2 times higher than the volume fraction of flocculated sludge, the mass dose of granular sludge is 2.7 times higher than that of flocculated sludge. It has been shown that the sludge index of flocculated sludge is 1.3–1.4 times higher than that of granular sludge.

Key words: activated sludge, waste water, incubation, granule, buffer solution, saline solution, stability, chemical oxygen demand, sludge dose.

Введение. Многолетняя практика показала, что как с технико-экономической, так и с экологической точки зрения биологической очистке коммунальных и многих производственных сточных вод не существует альтернативы.

Вместе с тем существенным недостатком аэробной очистки сточных вод является образование большого количества избыточного ила, необходимость его удаления и переработки. Проблема усугубляется тем, при массовом развитее нитчатых бактерий (вспухании ила)

ухудшаются его седиментационные свойства, увеличивается время отстаивания, наблюдается вынос флокул из вторичных отстойников.

Скорость седиментации и фильтруемость активного ила значительно возрастают после обработки традиционными и инновационными реагентными препаратами, однако это требует дополнительных эксплуатационных затрат [1].

В этой связи усилия исследователей должны быть сосредоточены на изучении характеристик микробных агрегатов, влияющих на их

водоотдающую способность; состава биоценоза, условий синтеза и структуры внеклеточных полимерных веществ, влияния состава питательной среды на агрегацию микроорганизмов, механизмов образования флокул, биопленок, гранул, факторов, обеспечивающих их стабильность, в том числе при хранении [2].

В частности, использование гранулированного ила в аэробных условиях характеризуется незначительным приростом, он обладает хорошими седиментационными и фильтрационными свойствами. Кроме того, гранулы активного ила хорошо переносят режим «голодания», что актуально для периодических производств с неравномерной подачей стоков. Поскольку гранулы представляют собой «биореакторы» с аэробной зоной очистки на поверхности и анаэробным ядром в них, то одновременно осуществляются разные процессы (нитрификация, денитрификация, автотрофное окисление аммонийного азота). Агломерированный в гранулы активный ил устойчив к повышенным нагрузкам по загрязнителям и токсикантам [3].

Ранее нами в лабораторных условиях для получения гранулированного активного ила в аэробных условиях использовался активный ил городских очистных сооружений, а в качестве субстрата применялись городские сточные воды и сточные воды молочного производства. В процессе гранулообразования наблюдались изменения в численном и видовом составе биоценоза активного ила. Отмечено, что численность раковинных амеб, составлявшая в исходном активном иле около 80%, существенно сократилась, возросла доля кругоресничных инфузорий. В активном иле, инкубируемом на сточных водах молочного производства, гранулы были обнаружены на 70-е сут, их размер составил от 1,5 до 4,0 мм. В пробах на городских сточных водах гранулы начали формироваться на 80-е сут, их размер не превышал 1,5 мм [4].

Значительно быстрее образуются гранулы при использовании в качестве исходного активного ила очистных сооружений молочного производства. Инкубирование адаптированного к сточным водам данного производства активного ила привело к формированию первых образований уже спустя 30 сут от начала эксперимента. При этом получены более крупные и плотные гранулы в сравнении с агрегатами, образованными из ила городских очистных сооружений [5].

Таким образом, для формирования гранул активного ила в аэробных условия важное значение имеет как исходный состав активного ила, так и среда, которая используется в качестве субстрата.

Цель настоящего исследования заключалась в определении условий сохранимости гранул, полученных при аэрации.

Основная часть. Объектами исследования послужили иловая суспензия и осветленные сточные воды очистных сооружений молочного производства. Исходный активный ил характеризовался достаточно бедным биоценозом, в нем преобладали бактериальные зооглейные скопления (рис. 1). Сточные воды, отобранные и использованные на разных стадиях эксперимента, имели значение ХПК от 1820 до 4200 мг/дм³.

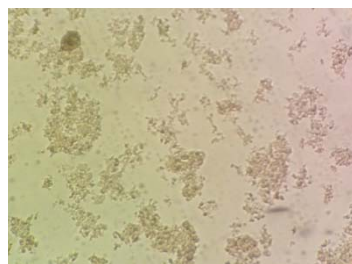


Рис. 1. Активный ил очистных сооружений молочного производства (40×)

Для получения гранул активного ила смешивали по 30 см³ иловой суспензии и 70 см³ сточных вод, устанавливали значение pH в интервале 6,5–7,5. Грануляцию осуществляли на шейкере-инкубаторе в конических колбах объемом 250 см³ при частоте вращения 150 мин⁻¹ и температуре 25°C. Использовали подобранный ранее отъемно-доливной режим подпитки иловой смеси (1 раз в 5 сут) [5].

При пересеве содержимое конической колбы количественно переносили в мерный цилиндр, смесь отстаивали в течение 7 мин, сливали 70 см³ надосадочной жидкости и доводили уровень до рабочего (100 см³) исходными сточными водами.

Первые образования наблюдали уже спустя 10 сут, однако они имели рыхлую структуру и небольшие размеры (1,0–1,5 мм). Спустя 30 сут были получены прочные гранулы размером от 2 до 3,5 мм (рис. 2, а).

В ходе дальнейшего инкубирования в режиме «голод – подпитка» отмечено уменьшение размеров и некоторая потеря прочности гранул. Таким образом, возникла необходимость подбора условий для сохранности полученных гранул.

Для оценки эффективности очистки сточных вод гранулированным активным илом изучили динамику снятия загрязнений (по показателю ХПК) в сточных водах молочного производства в сравнении с флокулированным активным илом (рис. 3). В осветленные сточные воды добавляли гранулированный и флокулированный (циркуляционный) активный ил в количестве 15 и 30 % об. соответственно.

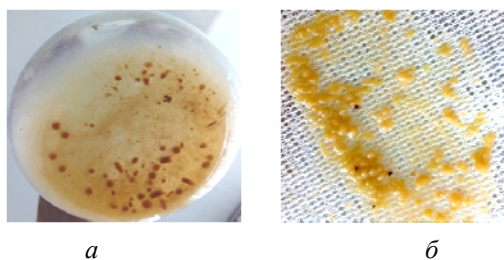


Рис. 2. Гранулы активного ила, полученные в аэробных условиях:
а – в иловой суспензии; б – на фильтре

Иловые суспензии инкубировали на шейкере-инкубаторе в конических колбах объемом 250 см³ при частоте вращения 150 мин⁻¹ и температуре 25°C, отбирая пробы через каждый час (рис. 3).

Через 2 ч инкубирования значение ХПК в пробе с гранулированным илом уменьшилось на 89%, с флокулированным – на 42%. Во втором варианте значение ХПК через 24 ч составило 220 мг/дм³.

По окончании эксперимента иловую суспензию, содержащую гранулы, отфильтровали на тканевом фильтре с размером ячеек 1 мм (рис. 2, б), промыли гранулы водопроводной водой, разделили на три части и количественно перенесли в емкости для хранения.

Были выбраны три варианта хранения гранул: фосфатный буферный раствор, физиологический раствор и водопроводная вода. Отобранные в емкости гранулы активного ила залили исследуемыми растворами в соотношении 1 : 5. Емкости подбирали таким образом, чтобы 1/3 объема занимал воздух. Образцы поместили в холодильник с температурой (4 ± 1)°С, длительность хранения составила 4 мес. В процессе хранения проводили визуальный контроль состояния гранул, периодически подвергали их механическому встряхиванию для проверки на устойчивость.

По истечении времени хранения незначительно уменьшился объем гранул в двух образцах, вероятно, в результате смыва с поверхности сорбированной взвеси (таблица). Видимых признаков разрушения или повреждения гранул не обнаружено.

Представляла интерес оценка эффективности очистки сточных вод гранулами активного ила после хранения. Динамику снятия ХПК изучали аналогично вышеописанному. Сточные воды имели исходное значение ХПК 4200 мг/дм³, доза гранулированного и флокулированного активного ила составляла 5 и 10 % об. соответственно (рис. 4, а), затем была уменьшена в 2 раза (рис. 4, б).

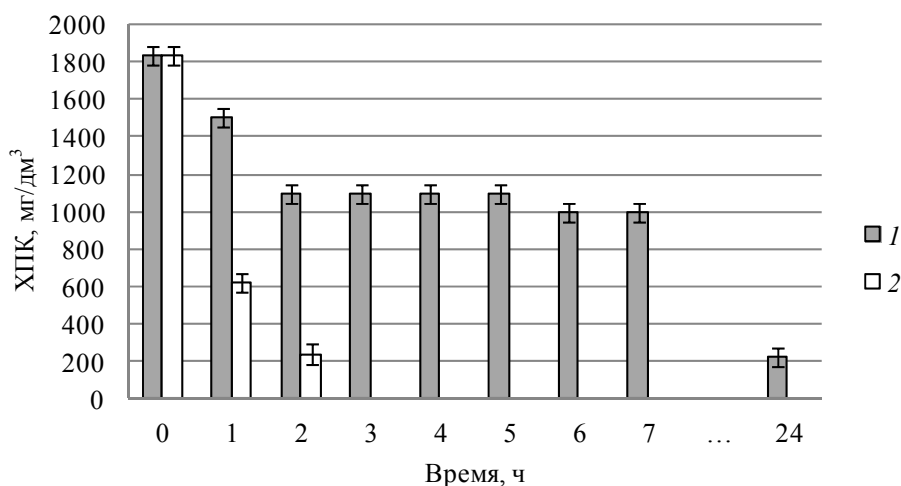


Рис. 3. Снятие загрязнений свежесформированными гранулами и флокулированным активным илом:
1 – флокулированный активный ил; 2 – гранулы активного ила

Условия и результаты хранения гранул активного ила

Номер образца	Условия хранения	Объем гранул, см ³		Механическая устойчивость гранул после хранения
		исходный	после хранения	
1	Фосфатный буферный раствор (рН 6,88)	1,7 ± 0,1	1,6 ± 0,1	Без видимых изменений
2	Физиологический раствор (0,85 %)	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1	>>
3	Водопроводная вода	1,7 ± 0,1	1,6 ± 0,1	>>

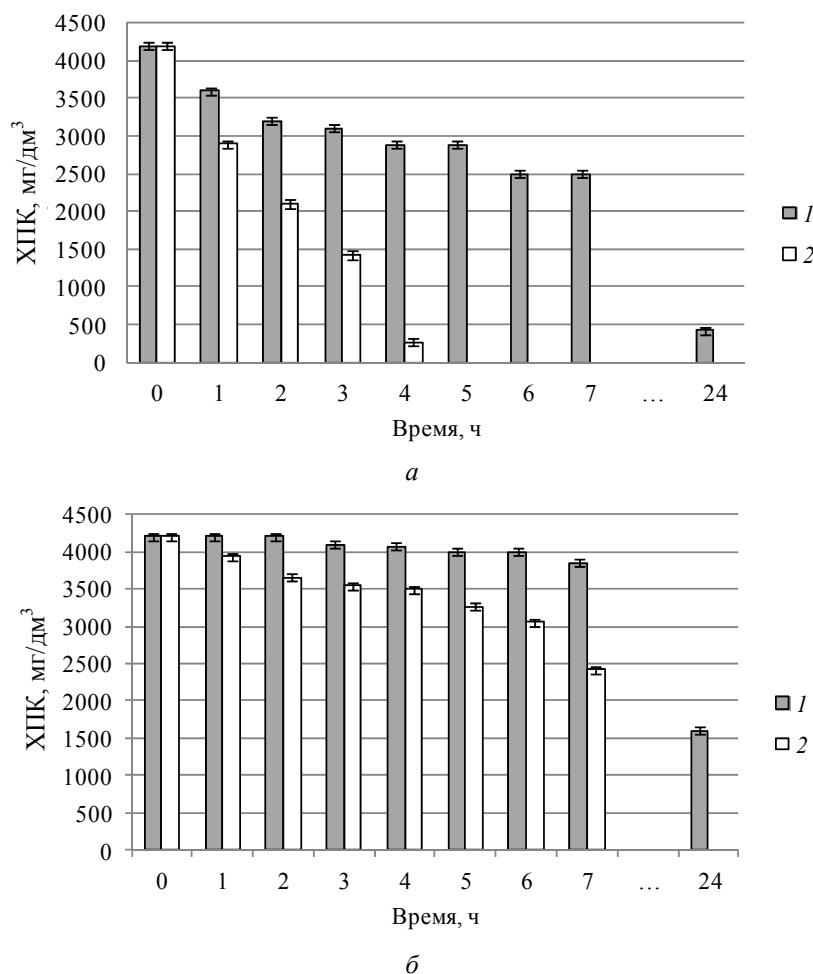


Рис. 4. Снятие загрязнений гранулами после хранения и флокулированным активным илом: 1 – флокулированный активный ил; 2 – гранулы активного ила

В варианте с гранулированным активным илом степень удаления ХПК через 4 ч инкубирования составила 90%, тогда как для флокулированного активного ила – 33%. Уменьшение дозы ила замедлило процесс очистки, спустя 7 сут инкубирования значение ХПК уменьшилось на 43 и 21% для гранулированного и флокулированного ила соответственно. Однако и в данном случае после 24 ч инкубирования в варианте с гранулированным илом значение ХПК было менее 10 мг/дм³, в то время как для флокулированного ила этот показатель составлял 1600 мг/дм³.

По окончании эксперимента иловые суспензии подвергли вакуум-фильтрованию, полученные осадки высушили при температуре 105°С до постоянной массы и рассчитали дозу ила по сухому веществу.

В суспензии гранулированного ила она составила 4 г/дм³, в суспензии флокулированного ила – 3 г/дм³.

Заключение. В результате инкубирования в аэробных условиях активного ила, отобранного на очистных сооружениях молочного производ-

ства, в течение 30 сут были сформированы прочные гранулы размером от 2,0 до 3,5 мм.

Полученные гранулы характеризуются высокой способностью к удалению загрязнений из высокозагрязненных сточных вод молочного производства.

Установлено, что при температуре (4 ± 1)°С в фосфатном буферном растворе, физиологическом растворе или в водопроводной воде гранулы сохранили размер, механическую прочность и высокую способность к очистке сточных вод на протяжении 4 месяцев.

Отмечено, что в условиях высокой нагрузки по загрязнению (значение ХПК сточных вод составляет 4200 мг/дм³) гранулированный активный ил более устойчив, скорость очистки гранулированным илом выше: за 4 ч инкубирования гранулированным активным илом удалено 90% загрязнений по ХПК, в то время как флокулированным – 33%.

При этом объемная доза гранулированного ила в 2 раза меньше, чем флокулированного. Установлено, что значение илового индекса флокулированного ила в 1,3–1,4 раза выше, чем гранулированного.

Литература

1. Характеристика активного ила в технологиях совместной биологической и реагентной очистки сточных вод и утилизации осадков / Л. М. Сибиева [и др.] // Вода: химия и экология. 2017. № 7 (109). С. 31–36.
2. Сироткин А. С., Шагинурова Г. И., Ипполитов К. Г. Агрегация микроорганизмов: флокулы, биоплёнки, микробные гранулы: монография. Казань: «Фэн» АН РТ, 2007. 160 с.
3. Dobbeleers T., Daens D., Miele S., D'aes J., Caluwé M., Geuens L., Dries J. Performance of aerobic nitrite granules treating an anaerobic pre-treated wastewater originating from the potato industry // *Bioresour. Technol.* 2017. P. 211–219.
4. Нестер О. В., Маркевич Р. М. Формирование гранул активного ила в аэробных условиях аэрации. Труды БГТУ. 2016. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 220–224.
5. Нестер О. В., Маркевич Р. М. Гранулирование в условиях аэрации активного ила, сформированного на очистных сооружениях города и молочного производства // Биотехнология: взгляд в будущее: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. Ставрополь, 2018. С. 247–250.

References

1. Sibiyeva L. M., Yezhkova D. V., Sirotkin A. S., Vdovina T. V. Characteristics of activated sludge technology combines biological and chemical wastewater and sludge utilization. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology], 2017, no 7 (109), pp. 31–36 (In Russian).
2. Sirotkin A. S., Shaginurova G. I., Ippolitov K. G. *Agregatsiya mikroorganizmov: flokuly, bioplenki, mikrobnyye granuly* [Aggregation of microorganisms: floccules, biofilms, microbial granules]. Kazan, "Fen" AN RT Publ., 2007. 160 p.
3. Dobbeleers T., Daens D., Miele S., D'aes J., Caluwé M., Geuens L., Dries J. Performance of aerobic nitrite granules treating an anaerobic pre-treated wastewater originating from the potato industry. *Bioresour. Technol.*, 2017, pp. 211–219.
4. Nester O. V., Markevich R. M. The formation of granules of the activated sludge in the aeration aerodigestive. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4: Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 220–224 (In Russian).
5. Nester O. V., Markevich R. M. Granulation in conditions of aeration of activated sludge generated in wastewater treatment plants of the city and of milk production. *Materialy IV Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Biotekhnologiya: vzglyad v budushcheye"* [Materials of the IV International scientific and practical conference "Biotechnology: looking to the future"]. Stavropol, 2018, pp. 247–250 (In Russian).

Информация об авторах

Нестер Ольга Владимировна – инженер кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nester80@yandex.ru

Маркевич Раиса Михайловна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: marami@tut.by

Гребенчикова Ирина Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gre@tut.by

Information about the authors

Nester Olga Vladimirovna – engineer, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nester80@yandex.ru

Markevich Raisa Mikhailovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marami@tut.by

Grebenchikova Irina Aleksandrovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gre@tut.by

Поступила 10.09.2019

УДК 620.193

В. С. Францкевич¹, В. И. Романовский², В. И. Козловский¹, Р. А. Силипицкий³¹Белорусский государственный технологический университет²ГНУ «Институт общей и неорганической химии

Национальной академии наук Беларуси»

³Транспортно-экспедиционная компания «Белспецагротранс» (B.S.A.T.)**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТОЧНИКА И МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ КОРРОЗИИ ЕМКОСТНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПЕРЕВОЗКИ ЖИДКИХ СРЕД**

Коррозия емкостного оборудования для транспортировки агрессивных жидкостей является очень серьезной проблемой для транспортных компаний. Очень важно учитывать не только состав перевозимых жидкостей и материал емкостей, но и состав жидкостей, используемых для их промывки. Нами исследована коррозия стали 316L при обработке в соответствующих условиях некоторыми транспортируемыми и моющими жидкостями. По результатам электрохимических методов исследований, сканирующей электронной микроскопии, элементного анализа образцов стали и продуктов коррозии, а также анализа состава некоторых транспортируемых и моющих жидкостей нами обнаружены причины коррозии нержавеющей стали 316L в одном конкретном случае. Установлено, что даже непродолжительное использование нелегальной жидкости для мойки внутренней поверхности емкости может запустить самоподдерживающийся механизм образования точечной коррозии и после прекращения прямого контакта ее с поверхностью стали.

Ключевые слова: коррозия емкостного оборудования, коррозия питтинговая, коррозия ножевая, микроскопия электронная, исследования электрохимические.

V. S. Frantskevich¹, V. I. Romanovski, V. I. Kazlouski¹, R. A. Silipitski³¹Belarusian State Technological University²SSI “Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus”

Limited Liability Company “Belspezagrotans” (B.S.A.T.)

DETERMINATION OF THE SOURCE AND MECHANISM OF FORMATION OF CORROSION OF CAPACITIVE EQUIPMENT FOR THE CARRIAGE OF LIQUID MEDIA

Corrosion of capacitive equipment for transporting aggressive liquids is a very expensive problem for transport companies. It is very important to consider not only the composition of the transported liquids and the material of the containers, but also the composition of the liquids used to flush them. We have investigated the corrosion of 316L steel during processing under certain conditions of certain transported and washing liquids. According to the results of electrochemical research methods, scanning electron microscopy, elemental analysis of steel samples and corrosion products, as well as analysis of the composition of some transported and washing liquids, we found the causes of corrosion of 316 L stainless steel in one particular case. It was found that even the short-term use of unlicensed liquid for washing the inner surface of the tank can trigger a self-sustaining mechanism of pitting corrosion even after the termination of its direct contact with the steel surface.

Key words: corrosion of capacitive equipment, pitting corrosion, knife corrosion, electron microscopy, electrochemical studies.

Введение. Транспортировка жидких материалов на определенные расстояния посредством их помещения в специально созданные для этого автомобильные цистерны занимает значительную часть от общего количества грузоперевозок автотранспортом. Каждый вид вещества имеет свои особенности для перевозки и хранения. Именно поэтому каждый вид наливного груза требует особого вида транспортных средств с особым образом созданными под это условия. В связи с этим стоимость автомобильных цистерн весьма высока и выход их из строя весьма серьезная проблема.

Одна из причин снижения надежности и долговечности автомобильных цистерн – коррозия металла, из которого они изготовлены. Поэтому в случае наличия коррозии необходимо понимать конкретные причины возникновения и немедленно предпринять эффективные шаги для ее предотвращения. В противном случае данная цистерна весьма быстро выйдет из строя.

С проблемой коррозии автомобильных цистерн столкнулась одна из крупнейших транспортно-экспедиционных компаний «Белспецагротранс» (B.S.A.T.). Согласно паспорту емкости,

представленной для исследования, она изготовлена из стали 316L (согласно Евронормам DIN 1.4404-EN10028-7, по ГОСТ 000X17H13M2, 03X17H14M3).

Сталь 316L содержит в качестве легирующих компонентов хром, никель, молибден и характеризуется низким содержанием углерода. Низкое содержание углерода снижает вероятность коррозии аустенитных сталей при воздействии сварочного термического цикла. Молибден способствует связыванию углерода и азота в виде соединений, нерастворимых в γ - и α -железе, что повышает сопротивление коррозионному растрескиванию малоуглеродистых сталей. Хром значительно повышает коррозионную стойкость стали. Он относится к самопассивирующимся материалам. Вследствие пассивации хрома, который входит в состав сплава, на поверхности последнего образуется пассивная пленка, как защитный слой оксидов или адсорбированного кислорода. Этот слой значительно повышает коррозионную стойкость сплава. Известно, что для получения нержавеющей стали минимальное содержание хрома (по весу) должно быть не ниже 13%. С увеличением содержания никеля сопротивление стали коррозионному растрескиванию понижается.

В целом, более высокое содержание хрома (Cr), молибдена (Mo) и азота (N) повышает стойкость аустенитных нержавеющей сталей к точечной и (или) щелевой коррозии в присутствии хлоридных или галогенидных ионов.

Для исследуемой стали 316L также характерна питтинговая и межкристаллитная коррозия, особенно в местах срезов и сварки.

Чаще всего межкристаллитная коррозия наблюдается в сплавах с большим содержанием хрома. Данная коррозия обуславливается тем, что насыщенные фазы растворяются по избирательному принципу. В ситуациях, когда в фазах есть легирующие добавки (в нашем случае молибден), процесс растворения ускоряется.

Основные факторы межкристаллитной коррозии следующие:

- высокая температура среды и период выдержки металла в ней;
- наличие в сплаве легирующих добавок, которые склонны к перепассивации;
- агрессивность эксплуатационной среды.

Часто встречающейся разновидностью межкристаллитной коррозии является ножевая коррозия. Она отмечается на сварных соединениях. Ножевое разрушение считается локальным, оно протекает между швом и основным металлом. В большинстве случаев такому разрушению подвергаются сварные соединения: сплавов с высоким содержанием молибдена; хромонике-

левых высокоуглеродистых сталей и др. При сварке таких сплавов происходит взаимодействие холодного и нагретого до 1300°C металла. Карбиды хрома при этом растворяются в расплаве. Когда последний охлаждается, новые карбиды не образуются. В твердой фазе остается углерод и наблюдается выпадение карбидов хрома в очень большом количестве. Если среда, в которой происходят подобные процессы, является агрессивной, то на узком участке сварного соединения на межкристаллитном уровне отмечается постепенное растворение элементов, входящих в сплав.

Ножевая коррозия с большой скоростью распространяется вглубь металла и существенным образом зависит от технологии сварки. Особенно интенсивно она протекает в элементах оборудования, подвергнутых пластической деформации: эллиптических и сферических днищах, отводах, коленах, сварных соединениях и т. д. Межкристаллитная коррозия опасна тем, что при наличии остаточных сварочных напряжений и термических циклов пуска-останова происходит ее перерастание в коррозионное растрескивание под напряжением. В некоторых высокопрочных и нержавеющей сталях можно наблюдать существенное изменение структуры металла в зоне термического влияния на расстоянии примерно 10–15 мм от сварного шва.

Причину межкристаллитной коррозии аустенитных нержавеющей сталей связывают с образованием зернограничных выделений карбидов, обогащенных хромом. При традиционной обработке в стали после закалки содержится в пересыщенном твердом растворе значительное количество углерода и азота. В результате последующего термического воздействия при 450–700°C на границе зерен из-за диффузии углерода из общего объема зерна, а хрома – только с приграничных областей образуются обогащенные хромом карбиды. В этих условиях участки зерен, примыкающие к зернограничным выделениям, оказываются обедненными хромом и в определенных водных растворах склонны к растворению. Межкристаллитная коррозия в основном распространяется вглубь металла по границам зерен и почти незаметна с поверхности.

Скорость окисления на обнаженной поверхности металла может быть на несколько порядков больше, чем на поверхности, покрытой защитной пассивирующей пленкой. При некоторых условиях содержание кислорода в растворе внутри ямки сильно понижено под действием катодной реакции. Из-за этого увеличение концентрации металлических ионов в растворе не балансируется увеличением концентрации ОН⁻.

Особенно интенсивно влияют на склонность к избирательному коррозионному воздействию с образованием питтинга хлоридные ионы. Хлориды металла гидролизуют воду, приводя к уменьшению pH раствора.

Научные исследования стали 316L представлены достаточно широко, включая описание свойств оксидов на поверхности [1] и их влияние на коррозию, исследования межкристаллитной коррозии [1, 2].

Основная часть. Соответствие регламентированному составу исследуемой стали определялось методом рентгено-флюоресцентной спектроскопии. Результаты анализа указывают на то, что он соответствует стандарту (Евронормам DIN 1.4404-EN10028-7, ГОСТ 000X17H13M2, ГОСТ 03X17H14M3). При этом содержание легирующих элементов (хром, никель, молибден) находится на нижнем уровне нормированного диапазона.

Далее был проведен анализ коррозионных дефектов стали. На рис. 1 представлены фрагменты емкости, подверженные коррозии.

Анализируя их, можно сделать заключение, что большинство коррозионных дефектов можно отнести к питтинговой коррозии. Часть кор-

розионных дефектов лежит вдоль сварных и отрезных швов.

На рис. 2 представлена микрофотография поверхности стали без видимых вооруженным глазом дефектов. На микрофотографии (рис. 2) видны равномерно распределенные дефекты (поры) размером 5–30 мкм.

Известно, что при обработке исследуемой марки аустенитной стали (сварке, резке) должны строго соблюдаться в первую очередь температурные условия. Их несоблюдение может приводить к межкристаллитной коррозии, разновидностью которой является ножевая. По внешнему виду контуры межкристаллитного разрушения напоминают надрез острым ножом. Из рис. 2, в видно, что характер видимых артефактов на представленном образце стали схожи по виду с ножевой коррозией.

Показанные на рис. 2, в «трещины» имеют длину до нескольких сантиметров на протяжении торца стальной пластины, представленной для исследований. В качестве основных причин возникновения данных типов коррозий можно выделить: перевозимое сырье, качество металла, из которого изготовлена цистерна, используемые моющие средства при мойке цистерн.

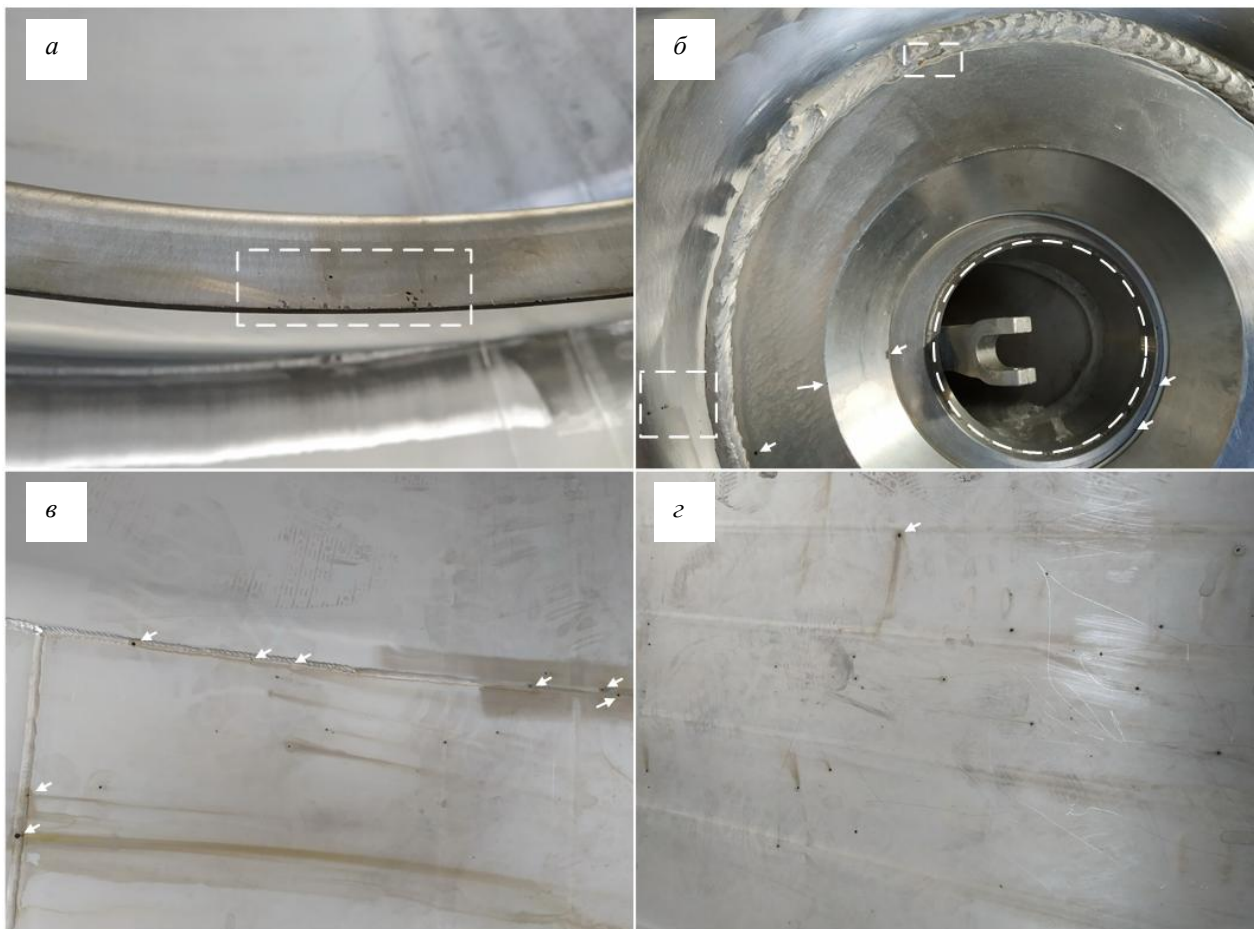


Рис. 1. Коррозионные дефекты емкости

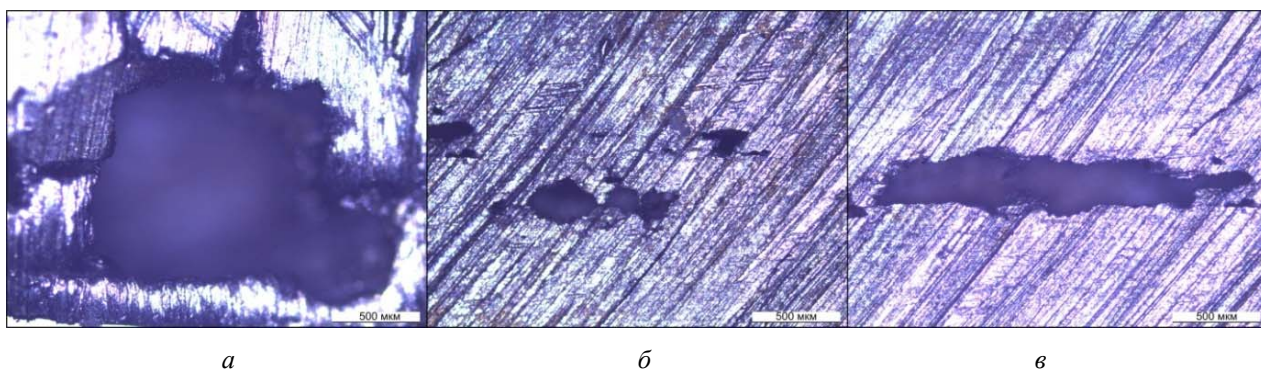


Рис. 2. Коррозионные дефекты на поверхности исследуемого образца стали 316L

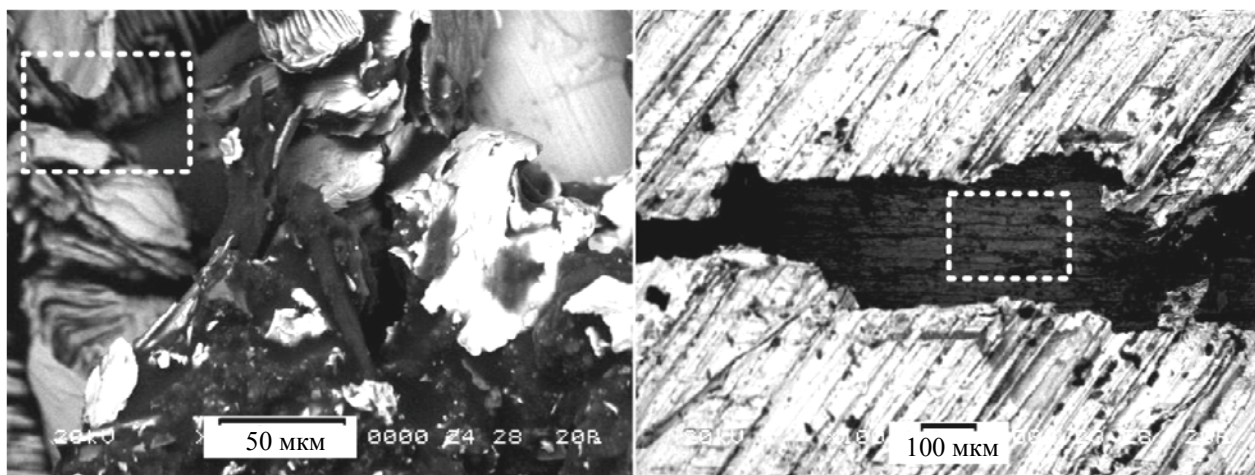


Рис. 3. Анализ продуктов коррозии

Анализ перечня жидких сред, перевозимых внутри цистерны, показал, что во всех представленных для анализа растворах сталь 316L устойчива к коррозии.

Результаты электронной микроскопии (рис. 3) поверхности изучаемых образцов показали наличие хлора и азота в составе продуктов коррозии. Поэтому для проверки источника коррозии были также проанализированы моющие средства, используемые при мойке цистерн.

Для электрохимических исследований были выбраны жидкие среды, представленные заказчиком. Также дополнительно в перечень для исследований был включен 0,1M раствор азот-

ной кислоты. Результаты исследований отражены в таблице.

Из представленных данных следует, что наибольшие токи коррозии наблюдаются для образцов 1 и 3 – раствора М3140 и уксусной кислоты соответственно. Чем больше токи коррозии, тем большей коррозии подвержена сталь в той или иной среде. В образцах 5–7 происходит пассивация поверхности, о чем свидетельствуют низкие токи коррозии. Параллельно электрохимическим исследованиям пластинки стали были помещены в растворы на 6 дней (144 ч). Результаты электронной микроскопии образцов после обработки представлены на рис. 4.

Растворы для электрохимических исследований

№	Образцы моющих средств	pH	Среднее значение тока коррозии, 10^7 А/см ²
1	М3140	1,7	$5,07 \pm 0,54$
2	Active From ECO	12,83	$3,14 \pm 0,29$
3	Уксусная кислота	1,61	$5,24 \pm 0,57$
4	Щелочь (8-й класс)	11,26	$2,87 \pm 0,37$
5	Растворитель 646	–	$0,02 \pm 0,00$
6	Щелочь 25%-ная URP Soft	8,0	$0,362 \pm 0,02$
7	Азотная кислота 0,1 М	1,8	$0,272 \pm 0,011$

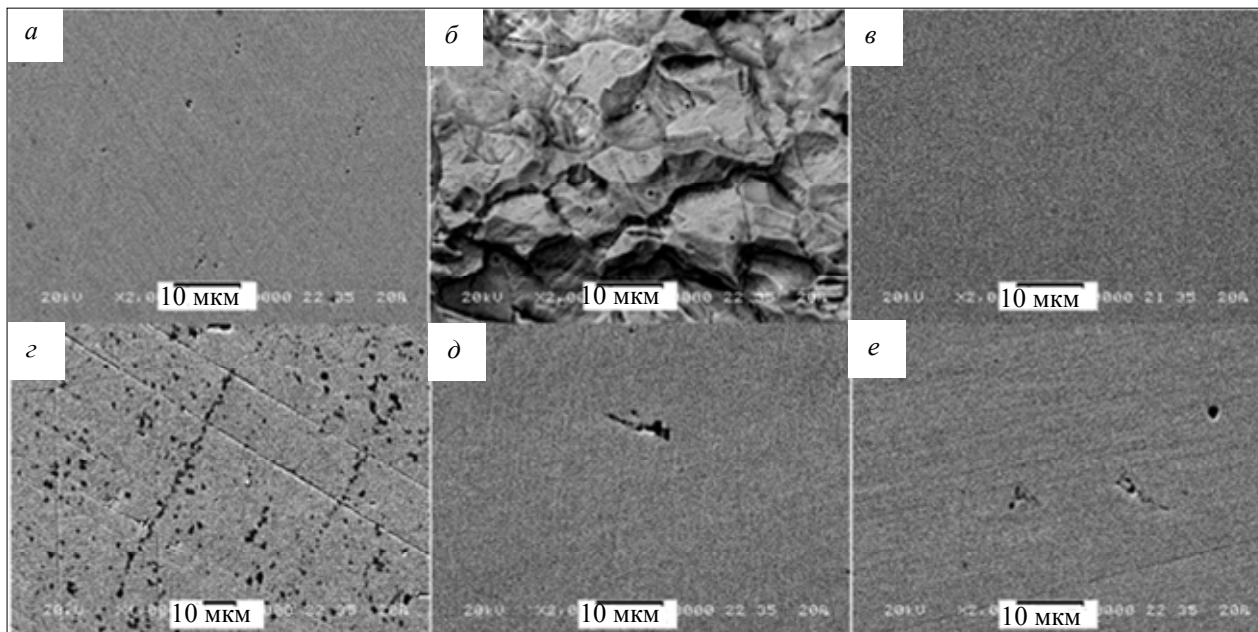


Рис. 4. Поверхность исследуемых сталей после 144 ч нахождения в исследуемых растворах:
 а – исходная сталь; б – М3140; в – Active From ECO; г – уксусная кислота;
 д – щелочь (8-й класс); е – щелочь 25% URP Soft

Проанализировав представленные на рис. 5 микрофотографии обработанных поверхностей, можно сделать следующие выводы:

– в растворах образцов 2, 4, 6 не наблюдается каких-либо изменений, т. е. сталь пассивируется в них;

– на поверхности стали, находившейся в среде образца 1 (М3140), обнаружена сильная коррозия (в процессе нахождения стали в растворе наблюдалось активное окисление с выделением газообразных продуктов);

– на поверхности стали, находившейся в уксусной кислоте, появилось значительное количество точечных очагов коррозии.

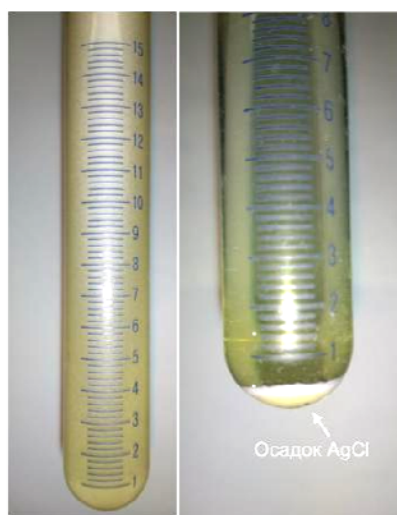
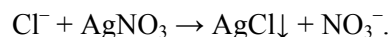


Рис. 5. Качественная реакция на хлориды в растворе М3140

Таким образом, было сделано предположение о наличии в растворе М3140 хлоридов. Для подтверждения этого была проведена качественная реакция на хлорид-ион с использованием нитрата серебра по реакции



В результате реакции в растворе М3140 при добавлении нитрата серебра выпали характерные белые хлопья хлорида серебра (рис. 5), которые после осаждения сформировали белый осадок.

Таким образом, из исследуемых растворов наибольшим коррозионным воздействием на сталь 316L обладает раствор М3140. Использование растворов, содержащих хлориды, является недопустимым для стали 316L.

Заключение. В случае перевозки различных органических жидкостей, включающих растворители, исключается возможность использования барьерных покрытий в виде лакокрасочных или других материалов. В литературе представлены исследования таких защитных покрытий для стали 316L, как SiO_2 [3], Al_2O_3 [4], силан-парилен [5]. Однако это относится больше к поисковым исследованиям. Добавление пассивирующих ингибиторов окислителей или органических соединений [6] также не подходит, так как это приведет к загрязнению перевозимых сред. Можно предложить использовать добавку ингибиторов коррозии в промышленные растворы, например гексаметилентетраамин. В качестве электрохимической защиты от коррозии нержавеющей сталей широко

используется анодная и катодная поляризация изделий. Данный способ защиты высокоэффективен. Идеальный вариант снижения риска возникновения питтинговой коррозии стали 316L – правильная эксплуатация оборудования и анализ моющих растворов на предмет возможного коррозионного воздействия на конструкционный материал.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что поскольку жидкость М3140 используется для промывки, т. е. короткое время воздействия и в разбавленном виде, то после обработки возможно локальное разрушение защитного слоя на поверхности стали с запуском механизма питтинговой коррозии [1]. В образовавшихся порах хлорсодержащие растворы могут не вымываться другими средами и продолжать реагировать. С точки зрения электрохимии поврежденное место за-

щитного слоя становится анодом, а пассивированная часть металла – катодом. В результате анод начинает быстрее растворяться, вызывая питтинговую коррозию. Развитие питтинга начинается с небольшого поверхностного дефекта: царапины, местного изменения состава или повреждения защитного покрытия. Что касается коррозии по сварным швам и отрезным линиям, то ее значительное проявление в этих местах может быть связано с остаточными дефектами в кристаллической структуре после обработки, а контакт с хлорсодержащими средами активизирует коррозию в этих местах.

В Республике Беларусь цистерны для перевозки агрессивных сред зачастую покупаются уже бывшими в эксплуатации, а использование доступных растворителей, не предназначенных для промывки нержавеющей стали, еще значительно сокращают срок их службы.

Литература

1. Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications / C. C. Shih [et al.] // *Corrosion Science*. 2004. Vol. 46, no. 2. P. 427–441.
2. Aydogdu G. H., Aydinol M. K. Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel // *Corrosion Science*. 2006. Vol. 48, no. 11. P. 3565–3583.
3. Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO₂ coatings / M. Atik [et al.] // *Journal of Materials Science Letters*. 1994. Vol. 13, no. 15. P. 1081–1085.
4. Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method / J. Masalski [et al.] // *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 349, no. 1–2. P. 186–190.
5. Silane – parylene coating for improving corrosion resistance of stainless steel 316L implant material / M. Cieřlik [et al.] // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53, no. 1. P. 296–301.
6. Refaey S. A. M., Taha F., El-Malak A. M. A. Corrosion and Inhibition of 316L stainless steel in neutral medium by 2-Mercaptobenzimidazole // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2006. Vol. 1. P. 80–91.

References

1. Shih C. C., Shih C. M., Su Y. Y., Su L. H. J., Chang M. S., Lin S. J. Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications. *Corrosion Science*, 2004, vol. 46, no. 2, pp. 427–441.
2. Aydogdu G. H., Aydinol M. K. Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel. *Corrosion Science*, 2006, vol. 48, no. 11, pp. 3565–3583.
3. Atik M., de Lima Neto P., Avaca L. A., Aegerter M. A., Zarzycki J. Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO₂ coatings. *Journal of Materials Science Letters*, 1994, vol. 13, no. 15, pp. 1081–1085.
4. Masalski J., Głuszek J., Zabrzęski J., Nitsch K., Gluszek P. Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films*, 1999, vol. 349, no. 1–2, pp. 186–190.
5. Cieřlik M., Kot M., Reczyński W., Engvall K., Rakowski W., Kotarba A. Silane – parylene coating for improving corrosion resistance of stainless steel 316L implant material. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, no. 1, pp. 296–301.
6. Refaey S. A. M., Taha F., El-Malak A. M. A. Corrosion and Inhibition of 316L stainless steel in neutral medium by 2-Mercaptobenzimidazole. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2006, vol. 1, pp. 80–91.

Информация об авторах

Францкевич Виталий Станиславович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный

технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: fvs2@tut.by

Романовский Валентин Иванович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: v.romanovski@yandex.ru

Козловский Виталий Игоревич – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: mr.vit.koz@mail.ru

Силипицкий Руслан Анатольевич – заместитель директора транспортно-экспедиционной компании «Белспецагротранс» (B.S.A.T.) (223021, п/о Озерцо, Меньковский тракт, 23, Минский район, Республика Беларусь). E-mail: info@bsatrans.com

Information about the authors

Frantskevich Vitali Stanislavovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fvs2@tut.by

Romanovski Valentin Ivanovich – PhD (Engineering), Senior Researcher SSI “Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus” (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v.romanovski@yandex.ru

Kazlouski Vital Igorevich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mr.vit.koz@mail.ru

Silipitski Ruslan Anatol'yevich – Deputy Director Limited Liability Company “Belspezagrotrans” (B.S.A.T.) (Menkovsky tract, 23, Ozertso Postal Office, 223021, Minsk district, Republic of Belarus). E-mail: info@bsatrans.com

Поступила 04.11.2019

УДК 621.793:620.197

**В. Г. Матыс, А. В. Тарасевич, Е. Ю. Полещук,
В. В. Поплавский, С. С. Мисюкевич, В. А. Ашуйко**
Белорусский государственный технологический университет

ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСОКАТИОНЫ ЦИРКОНИЯ

Цель исследования – разработка экологически безопасной бесхромовой технологии пассивации гальванических цинковых покрытий. Пассивация гальванических цинковых покрытий проводилась из растворов на основе экологически безопасных соединений циркония и кремния. Изучалось влияние состава раствора и времени пассивации на защитно-декоративные свойства получаемых конверсионных покрытий с использованием дробного факторного эксперимента 2^{5-2} . Защитные свойства конверсионных покрытий изучены методом капли и электрохимическим методом линейной вольтамперометрии в 3%-ном растворе NaCl. Токи и потенциалы коррозии покрытий определялись путем аппроксимации поляризационных кривых с использованием модели, учитывающей реакции катодного восстановления кислорода, ионизации цинка и образования пленки оксида цинка. Полученные покрытия были равномерными, окраска варьировалась от бесцветной до темно-коричневой. Наибольший эффект на блокирующие свойства покрытий оказывают концентрация оксокатионов циркония, время пассивации и смешанный эффект pH раствора и типа окислителя. Также значимый эффект на потенциал и токи коррозии оказывает концентрация соединения кремния. Увеличение концентраций оксокатионов циркония, соединения кремния и времени пассивации повышает защитные свойства покрытий. Влияние pH раствора на защитные свойства зависит от типа окислителя. В присутствии $K_2S_2O_8$ с увеличением pH защитные свойства повышаются, а в присутствии H_2O_2 – снижаются.

Ключевые слова: цинк, цирконий, пассивация, конверсионное покрытие, коррозия.

**V. G. Matys, A. V. Tarasevich, Ye. Yu. Poleshchuk,
V. V. Poplavskiy, S. S. Misyukevich, V. A. Ashuyko**
Belarusian State Technological University

PASSIVATION OF ELECTROGALVANIZED STEEL IN SOLUTIONS CONTAINING ZIRCONIUM OXOCATIONS

The purpose of the work is development of environmentally safe chromium free technology of passivation of galvanic zinc coatings. The galvanized steel was passivated using solutions based on environmentally friendly compounds of zirconium and silicon. The effect of the composition of the solution and the time of passivation on the protective-decorative properties of the prepared conversion coatings was studied by means the fractional factor experiment 2^{5-2} . The protective properties of conversion coatings have been studied by the drop method and electrochemical method of linear voltammetry in the solution 3% NaCl. The corrosion current and corrosion potential of coatings were determined by fitting the polarization curves using a model that takes into account the cathodic oxygen reduction reaction, the zinc dissolution reaction and the formation of zinc oxide film. The resulting coatings were uniform, the color ranged from colorless to dark brown. The concentration of zirconium oxocations, the time of passivation and the mixed effect of the solution pH and the type of oxidizer have the greatest effect on the blocking properties of coatings. The concentration of silicon compound also has a significant effect on the corrosion current and corrosion potential of the conversion coatings. The increase of concentrations of zirconium oxocations, silicon compounds and passivation time increases the protective properties of coatings. The effect of the solution pH on the protective properties depends on the type of oxidizer. In the presence of $K_2S_2O_8$, the protective properties increase with the increase of pH, but in the presence of H_2O_2 the protective properties increase with the decrease of pH.

Key words: zinc, zirconium, passivation, conversion coating, corrosion.

Введение. Для предохранения от коррозии оцинкованные изделия подвергают операции пассивации, которая обеспечивает требуемые декоративные свойства покрытия и кратковременную защиту от коррозии с сохранением декоративных свойств. Пассивация представляет

собой химическую обработку гальванического цинка погружением в пассивирующий раствор, в результате чего на поверхности цинка или оцинкованного изделия формируется тонкое конверсионное покрытие оксидно-солевой природы, в состав которого входит как цинк, так и

активные компоненты раствора. Долгое время для пассивации использовали растворы на основе соединений шестивалентного хрома, которые позволяют получать коррозионностойкие хроматные конверсионные покрытия с хорошими декоративными свойствами. Но соединения шестивалентного хрома, относящиеся к первому классу опасности, являются сильными канцерогенами, и с начала 2000-х гг. в странах Европы, США и Японии введен запрет на использование таких соединений в покрытиях деталей в автомобилестроении, а затем и в электронике. К настоящему времени в данных странах в технологии гальванического цинкования используют растворы на основе хрома (III). Однако при некоторых условиях эксплуатации оцинкованных изделий возможно окисление соединений хрома (III) в соединения хрома (VI), поэтому в этих случаях для пассивации нужно использовать растворы, не содержащие вообще соединений хрома. Таким образом, задачи разработки экологичных бесхромовых растворов пассивации цинковых покрытий являются актуальными.

В качестве альтернативы хроматам можно использовать молибдаты [1–16] или ванадаты [17–20], которые, обладая окислительными свойствами, могут проявлять ингибирующий эффект. Но молибдатные конверсионные покрытия на цинке значительно уступают по защитной способности хроматным конверсионным покрытиям [21]. Недостаточная коррозионная стойкость молибдатных конверсионных покрытий по сравнению с хроматными связана как с низкими блокирующими свойствами образующихся в молибдатных растворах оксидно-солевых пленок, так и с более низкими ингибирующими свойствами молибдат-ионов вследствие их более слабых окислительных свойств по сравнению с хромат-ионами [22]. Для повышения коррозионной стойкости молибдатных покрытий в растворы пассивации вводят фосфаты [2, 21] либо добавки ионов переходных металлов [1]. Но получаемое при этом возрастание защитных свойств покрытий незначительно. Покрытия, полученные из ванадатных растворов, потенциально не будут являться экологически безопасными, поскольку соединения ванадия (V), так же как и соединения хрома (VI), относятся к первому классу опасности.

Также в качестве активных компонентов растворов для формирования конверсионных покрытий на цинке используют соединения титана и циркония [23–30]. Конверсионные покрытия с использованием соединений титана и циркония были одной из первых альтернатив хроматным конверсионным покрытиям, кото-

рые наносились на алюминиевые сплавы как подслои перед окрашиванием [31]. Для пассивации цинка использование соединений титана и циркония мало изучено. Наибольшая часть исследований направлена на изучение Ti/Zr-содержащих конверсионных покрытий на горячеоцинкованной стали, используемых как подслои для окрашивания [23, 25, 28, 29, 32–35], способствующий лучшей адгезии лакокрасочного покрытия и повышению антикоррозионных свойств на границе лакокрасочного покрытия с поверхностью металла. Ti/Zr-содержащие конверсионные покрытия для пассивации гальванически осажденных цинковых покрытий изучали в работах [26, 27, 36–39]. Все составы растворов для получения Ti/Zr-конверсионных покрытий имеют кислую среду и содержат фторид-ионы, а Ti и Zr находятся в растворах в виде фторидных комплексов, чаще всего TiF_6^{2-} и ZrF_6^{2-} соответственно. Механизм формирования конверсионных покрытий из таких растворов изучен достаточно хорошо [24, 28, 30, 35], особенно на поверхности алюминия и его сплавов. Этот механизм можно представить следующим образом. Фторид-ионы растворяют оксидную пленку на поверхности металла. Затем происходит растворение самого металла преимущественно под действием ионов водорода, что сопровождается выделением молекулярного водорода и подщелачиванием среды вблизи поверхности. В результате подщелачивания у поверхности начинают осажаться гидроксиды металлов. Преимущественно будет осажаться гидроксид цинка, а также оксиды титана и циркония, образующиеся в результате гидролиза фторидных комплексов. Изучение профиля распределения элементов по толщине покрытия методом РФЭС [28, 30, 32] показало, что толщина получаемого конверсионного покрытия невелика и составляет в большинстве случаев 10–30 нм. Исследование профиля распределения элементов по толщине покрытия методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда [29] показало, что толщина конверсионных Zr-содержащих покрытий может достигать 100 нм.

В патентах [38, 39] для пассивации гальванического цинка предлагается использовать растворы, содержащие три компонента: соединения оксокаатионов TiO^{2+} , ZrO^{2+} или VO^{2+} ; соединения, содержащие гексафторокомплексы SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} или ZrF_6^{2-} ; окислитель H_2O_2 . Утверждается [39], что защитные свойства получаемых покрытий в камере соляного тумана могут достигать более 160 ч до белой коррозии.

Целью данной работы было получение на гальваническом цинке конверсионных покрытий из экологически безопасных растворов на

основе соединений циркония, не содержащих соединений хрома, и исследование защитных свойств полученных покрытий. В качестве основы растворов для получения конверсионных покрытий на гальваническом цинке использовался трехкомпонентный состав, подобный составу в патенте [39]. Использовались следующие компоненты: нитрат оксоциркония, гексафторосиликат натрия и окислитель пероксид водорода или пероксодисульфат калия. Защитные свойства покрытий исследованы в зависимости от концентраций компонентов, pH раствора и времени пассивации.

Основная часть. В качестве объектов исследования использовалась углеродистая сталь марки 08 кп. Образцы стали представляли собой приблизительно квадратные пластинки размером 2×2 см и толщиной 0,8 мм. Поверхность образцов перед осаждением цинковых покрытий зачищалась последовательно мелкозернистой наждачной бумагой P240, P600 и P1500. Затем образцы обезжиривались в ацетоне и промывались дистиллированной водой. Непосредственно перед цинкованием проводилась активация поверхности стали погружением на 0,5 мин в раствор 10%-ной HCl.

Гальваническое осаждение цинка производилось из аммиакатно-хлоридного электролита цинкования с блескообразующими добавками Zylite 290 (Atotech, ООО «Химметаллтрейд», Беларусь). Толщина осаждаемого цинка составляла 9 мкм. Осаждение велось при комнатной температуре и плотности тока 2 А/дм².

После цинкования выполнялось осветление полученного цинкового покрытия погружением образцов в раствор HNO₃ (10 г/л) на 3–5 с. Сразу же после осветления проводилась пассивация цинкового покрытия в исследуемых растворах пассивации. После каждой операции (активации, цинкования, осветления, пассивации) образцы промывались ~1 мин в проточной водопроводной воде и затем ополаскивались в дистиллированной воде в течение ~15–20 с.

Кислотность всех растворов доводилась до требуемой величины pH добавлением H₂SO₄(конц) или 20%-ным NaOH. Для приготовления всех растворов использовались реактивы марки «хч» или «чда».

Конверсионное покрытие получали при комнатной температуре (~18°C) погружением образцов в раствор пассивации. В качестве варьируемых факторов процесса пассивации было выбрано 5 факторов: концентрации нитрата оксоциркония ZrO(NO₃)₂ и гексафторосиликата натрия Na₂SiF₆; pH раствора; время пассивации и тип окислителя (H₂O₂ или K₂S₂O₈). Для изучения влияния факторов ставился дробный факторный эксперимент 2⁵⁻² [40] с матри-

цей планирования в кодированных значениях факторов (x_i), представленной в табл. 1. В соответствии с этим планом каждый фактор варьировался на двух уровнях. Значения верхнего и нижнего уровней факторов и расшифровка обозначений факторов представлены в табл. 2.

Таблица 1

Матрица планирования эксперимента 2⁵⁻²

№ опыта	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
1	1	-1	-1	-1	1
2	-1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	1	1
4	1	-1	1	1	-1
5	1	1	1	-1	1
6	-1	1	1	-1	-1
7	1	1	-1	1	-1
8	-1	-1	1	1	1

Значения варьируемых факторов для концентраций компонентов, времени пассивации и pH растворов выбраны на основе анализа литературных данных. Согласно [39], хорошие конверсионные покрытия получаются, если раствор включает в себя: примерно 10⁻³ моль/л оксокатионов ZrO²⁺; приблизительно 10⁻² моль/л анионов SiF₆²⁻ и 10⁻¹ моль/л окислителя. В нашей работе концентрация H₂O₂ составляла 0,7 моль/л, а концентрация K₂S₂O₈ – 0,07 моль/л. Более низкие концентрации пероксодисульфата было решено использовать в исследованиях, поскольку для практического использования 0,7 М раствор K₂S₂O₈ слишком концентрированный, что негативно скажется на очистке сточных вод.

Таблица 2

Варьируемые факторы и их значения

Факторы		Значения	
Усл. обозн.	Название	Верхн. уровень +1	Нижн. уровень -1
x_1	pH	4	2
x_2	Тип окислителя	K ₂ S ₂ O ₈	H ₂ O ₂
x_3	C(ZrO(NO ₃) ₂), моль/л	0,01	0,004
x_4	C(Na ₂ SiF ₆), моль/л	0,05	0,01
x_5	Время пассивации, с	90	30

Поскольку процесс пассивации является сильно зависимым от pH раствора [30], то можно ожидать, что двухфакторные эффекты, смешанные с эффектом pH (x_1), могут быть большими. Поэтому для эффекта x_4 было выбрано генерирующее соотношение из факторов x_2 (тип окислителя) и x_3 (концентрация ZrO(NO₃)₂):

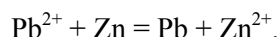
$$x_4 = -x_2 \cdot x_3. \quad (1)$$

Для эффекта x_5 выбрано соотношение, соответствующее эффекту второго порядка, который по определению должен быть минимальным:

$$x_5 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3. \quad (2)$$

Защитные свойства полученных покрытий на гальванически оцинкованной стали исследовались методом капли и электрохимическим методом линейной вольтамперометрии. Исследования коррозионной устойчивости проводились не ранее чем через сутки после получения покрытия.

Испытания защитных свойств методом капли осуществлялись с применением раствора уксуснокислого свинца с концентрацией 50 г/дм³ (ГОСТ 9.302–88). Капля раствора помещалась на поверхность образца и отмечалось время (τ) до полного потемнения основания капли. Потемнение происходит вследствие образования частиц металлического свинца в результате реакции ионов свинца с поверхностью металлического цинка:



Для протекания реакции ионам свинца необходимо проникнуть через конверсионное покрытие к поверхности цинка. Время τ характеризует, таким образом, пористость или блокирующие свойства покрытия. Чем больше это время, тем меньше пористость и выше блокирующие свойства полученного покрытия. Для каждого образца проводилось по 9 параллельных определений τ .

Методом линейной вольтамперометрии получали поляризационные кривые в растворе 3%-ного (мас.) NaCl, из которых определялись потенциалы и токи коррозии образцов. Поляризационные кривые были получены в трехэлектродной ячейке. Вспомогательный электрод – платина, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод (нхсэ). Перед снятием поляризационных кривых образец выдерживался в растворе ~10 мин до установления постоянного значения потенциала. При этом регистрировалась зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени. Затем проводился 1 цикл поляризации образца методом линейной вольтамперометрии от начального потенциала –1300 мВ со скоростью 1 мВ/с в анодном направлении до достижения анодной плотности тока 1,5–2,5 А/см². Поляризационные кривые были получены с использованием потенциостата IPC-PRO MF, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением «IPC2000». Для каждого опыта (табл. 1) было получено по 2 образца и 2 поляризационные кривые.

Декоративные свойства получаемых конверсионных покрытий были хорошими. Покрытия получались преимущественно равномерными, светлыми, блестящими. Окраска их была в основном бесцветной со слабовыраженным радужным, желтым или фиолетовым оттенком (табл. 3).

Таблица 3

Внешний вид покрытий

№ опыта	Описание внешнего вида			
	однородность	тон	блеск	цвет
1	–	светл.	–	бесцв. радужн.
2	+	светл.	+	бесцв. радужн.
3	+	светл.	+	бесцв. радужн.
4	–	темн.	–	темно-желт.
5	+	светл.	–	бесцв. фиолет.
6	–	светл.	+	светло-желт.
7	+	темн.	+	темно-желт.
8	+	светл.	+	бесцв.

Метод капли. Результаты изучения влияния исследуемых факторов на блокирующие свойства покрытий представлены на рис. 1.

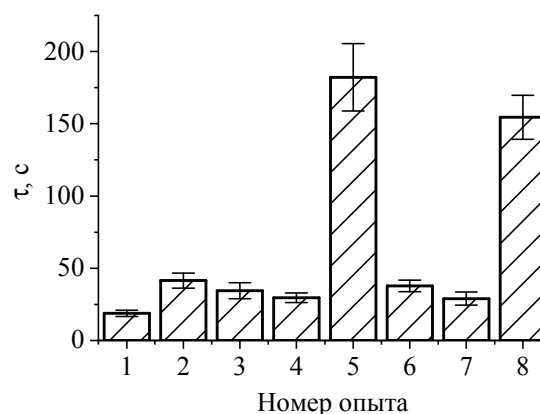
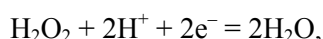


Рис. 1. Блокирующие свойства конверсионных покрытий. Составы растворов и условия получения покрытий соответствуют номеру опыта в табл. 1

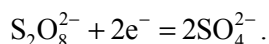
Наибольшими блокирующими свойствами отличаются покрытия, полученные в опытах 5 и 8, которые соответствуют верхним уровням факторов x_3 (концентрация $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) и x_5 (время пассивации). Обработка результатов на основе линейной модели с учетом эффектов взаимодействия факторов дает следующую зависимость:

$$\tau = 66 + 5x_2 + 35x_3 - 4x_4 + 32x_5 + 36x_1x_2 + 6x_1x_3. \quad (3)$$

Случайная ошибка для коэффициентов уравнения при уровне значимости 0,05 составляла 3,2. Поскольку процесс получения конверсионного покрытия связан с протеканием реакций гидролиза, которые являются сильно рН-зависимыми, влияние рН раствора должно быть большим. Однако наблюдаемый эффект рН раствора (фактор x_1) оказался незначим, в то время как смешанный эффект факторов x_1 (рН раствора) и x_2 (тип окислителя) оказался самым большим, больше, чем линейные эффекты. Это можно объяснить различной зависимостью от рН процессов восстановления окислителей. Так, H_2O_2 восстанавливается с участием ионов H^+ :



а пероксодисульфат – без участия ионов H^+ :



По коэффициентам линейной модели (3) можно заключить, что при использовании окислителя H_2O_2 блокирующие свойства покрытия возрастают с уменьшением рН раствора, тогда как в случае $K_2S_2O_8$, наоборот, блокирующие свойства возрастают с увеличением рН раствора. Усредненный эффект рН на время τ составляет примерно 36 с на единицу рН. Вторым по значимости эффектом является концентрация $ZrO(NO_3)_2$: с увеличением концентрации от 0,004 до 0,010 М время τ увеличивается в среднем на 70 с. Третьим по величине влияния на блокирующие свойства покрытия оказалось время пассивации. В среднем с увеличением времени пассивации на 30 с время τ возрастает на 32 с.

Значительно меньшее влияние на блокирующие свойства покрытий оказывают линейные эффекты факторов x_2 (тип окислителя) и x_4 (концентрация Na_2SiF_6), а также смешанный эффект факторов x_1 и x_3 (рН и концентрация $ZrO(NO_3)_2$). Однако, благодаря большому числу параллельных опытов, используемых для определения времени τ , эти эффекты являются значимыми. В среднем при использовании окислителя $K_2S_2O_8$ время τ было выше на 10 с, чем при использовании окислителя H_2O_2 . Усредненный эффект от увеличения концентрации Na_2SiF_6 оказался отрицательным: при увеличении концентрации Na_2SiF_6 с 0,01 до 0,05 М время τ уменьшилось в среднем на 8 с. Смешанный эффект является положительным, что можно интерпретировать двояко. С одной стороны, при высокой концентрации $ZrO(NO_3)_2$ с увеличением рН раствора время τ увеличивается, а при низкой концентрации – уменьшается в среднем на 6 с на единицу рН. С другой стороны, при высоком рН время τ увеличивается, а

при низком – уменьшается с увеличением концентрации $ZrO(NO_3)_2$, причем величина эффекта составляет 12 с при увеличении концентрации с 0,004 до 0,010 М.

Необходимо отметить, что оценки коэффициентов модели для дробного факторного эксперимента всегда являются смешанными [40]: линейные эффекты смешаны с эффектами взаимодействия факторов. Для использованного плана эксперимента с генерирующими соотношениями (1) и (2) система смешивания эффектов достаточно сложная и выглядит так:

$$\begin{aligned} b_1 &\rightarrow \beta_1 - \beta_{45} + \beta_{235} - \beta_{1234}; \\ b_2 &\rightarrow \beta_2 - \beta_{34} + \beta_{135} - \beta_{1245}; \\ b_3 &\rightarrow \beta_3 - \beta_{24} + \beta_{125} - \beta_{1345}; \\ b_4 &\rightarrow \beta_4 - \beta_{23} - \beta_{15} + \beta_{12345}; \\ b_5 &\rightarrow \beta_5 - \beta_{14} + \beta_{123} - \beta_{2345}; \\ b_{12} &\rightarrow \beta_{12} + \beta_{35} - \beta_{134} - \beta_{245}; \\ b_{13} &\rightarrow \beta_{13} + \beta_{25} - \beta_{124} - \beta_{345}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь линейные эффекты факторов смешаны с эффектами взаимодействия первого, второго, третьего и четвертого порядков, а эффекты взаимодействия первого порядка смешаны друг с другом и с эффектами второго порядка. Если эффектами взаимодействия второго и более высоких порядков можно пренебречь, то эффектами взаимодействия первого порядка в нашем случае, видимо, пренебречь нельзя, поскольку значение коэффициента b_{12} (3) оказалось очень большим, больше, чем линейные эффекты. Поэтому к интерпретации влияния эффектов факторов на величину отклика следует относиться осторожно.

Электрохимический метод. Исследование защитных свойств покрытий методом линейной вольтамперометрии проводилось по двум параллельным опытам. Перед снятием поляризационных кривых образцы выдерживались в рабочем растворе 3%-ного NaCl в течение 300 с, при этом фиксировалась зависимость потенциала разомкнутой цепи ($E_{p.c.}$) от времени (рис. 2).

После 10 мин $E_{p.c.}$ устанавливались в диапазоне от $-1,02$ до $-0,97$ В. При этом наибольшие изменения потенциала отмечались в первые 2 мин. Более положительные значения $E_{p.c.}$ характерны для более запассивированной поверхности, что указывает на потенциально более высокую коррозионную устойчивость. Для некоторых покрытий (кривые 3, 4, 8 на рис. 2) в первые 5–10 с (вставка на рис. 2) происходило резкое уменьшение $E_{p.c.}$ с последующим плавным возрастанием. Это может указывать на то, что в первые 5–10 с после погруже-

ния образцов в 3%-ный NaCl происходит рост скорости коррозии цинка, а затем поверхность постепенно пассивируется, что сопровождается возрастанием $E_{p.c.}$.

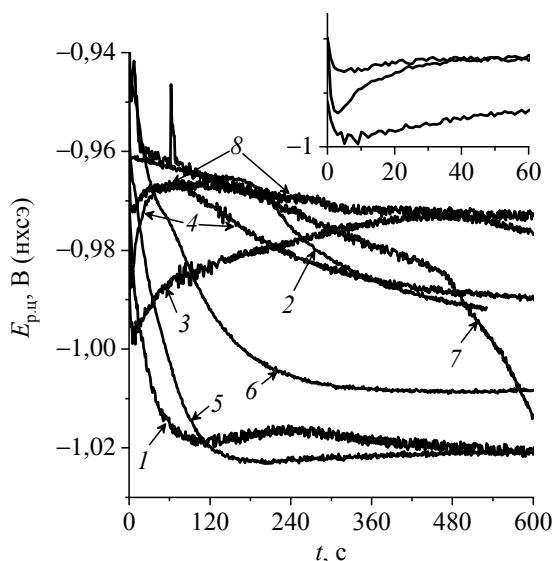


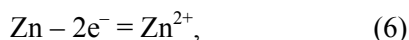
Рис. 2. Зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени в 3%-ном NaCl для конверсионных покрытий, полученных в опытах № 1–8 (табл. 1)

Изучение зависимости $E_{p.c.}$ установившегося после 600 с. от исследуемых факторов (табл. 1 и 2) показало, что значимый (уровень значимости 0,05) эффект оказывает только фактор x_4 (концентрация Na_2SiF_6):

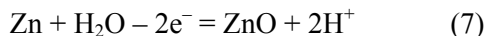
$$E_{p.c.} = -0,995 + 0,012x_4. \quad (5)$$

Согласно уравнению (5), увеличение концентрации Na_2SiF_6 с 0,01 до 0,05 М повышает $E_{p.c.}$ в среднем на 24 мВ.

Поляризационные кривые образцов в полупологарифмических координатах (рис. 3) часто имели необычную форму, которая определяется наличием максимумов тока при потенциалах от -1,2 до -1,1 В (врезка на рис. 3). Эти максимумы тока могут быть связаны с образованием на поверхности цинка пленки оксида цинка в процессе поляризации электродов в анодном направлении [41]. С целью более точного определения параметров коррозионного процесса проводилась аппроксимация поляризационных кривых на основании модели [41], учитывающей анодную ионизацию цинка:



образование пленки оксида цинка:



и катодный процесс восстановления молекулярного кислорода:

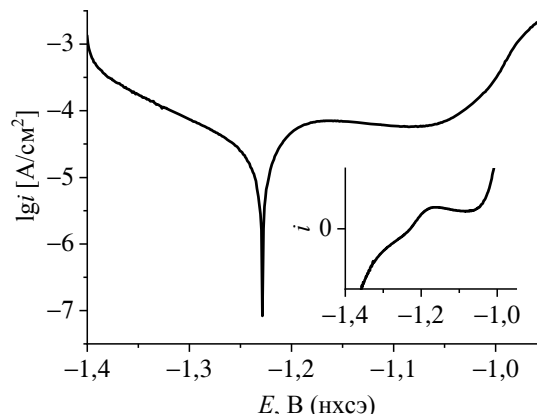
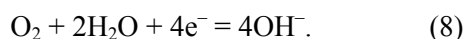


Рис. 3. Типичная поляризационная кривая образцов гальванического цинка с конверсионными покрытиями; 3 %-ный NaCl; 1 мВ/с

Зависимость плотности тока ионизации цинка от потенциала описывается уравнением, аналогичным уравнению Тафеля:

$$i_{Zn}(E) = i_{Zn}^0 e^{\frac{E-E_{Zn}^0}{b_{Zn}}}, \quad (9)$$

где i_{Zn}^0 – плотность тока обмена процесса ионизации цинка, A/cm^2 ; E_{Zn}^0 – равновесный потенциал цинкового электрода, В; b_{Zn} – тафелевский коэффициент реакции (6), В.

Процесс формирования пленки оксида цинка проявляется на поляризационных кривых в виде пика тока. При поляризации в анодном направлении по достижении потенциала процесса образования оксида цинка (7) начинается рост анодного тока, но по мере блокирования поверхности образующимся оксидом цинка рост тока замедляется, достигает максимума и уменьшается до нуля, когда поверхность полностью покрывается оксидом. Для описания подобных максимумов в аналитической химии чаще всего используют бигауссовую кривую, которую в нашем случае можно описать следующим уравнением [41]:

$$i_{ZnO}(E) = \begin{cases} i_{ZnO}^p e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{E-E_{ZnO}^p}{s_1} \right)^2}, & E \leq E_{ZnO}^p \\ i_{ZnO}^p e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{E-E_{ZnO}^p}{s_2} \right)^2}, & E > E_{ZnO}^p \end{cases}, \quad (10)$$

где i_{ZnO}^p – плотность тока в максимуме, A/cm^2 ; E_{ZnO}^p – потенциал максимума, В; s_1 и s_2 – параметры, характеризующие ширину «левого» и «правого» плеча максимума, В.

Поскольку концентрация растворенного кислорода в воде невелика, а потенциал цинкового электрода достаточно отрицательный по

сравнению с равновесным потенциалом реакции (8), то для описания зависимости плотности тока катодного восстановления кислорода от потенциала использовано уравнение смешанной кинетики:

$$i_{O_2}(E) = \frac{i_{lim} \cdot i_{O_2}^0 e^{\frac{E-E_{O_2}^0}{b_{O_2}}}}{i_{lim} + i_{O_2}^0 e^{\frac{E-E_{O_2}^0}{b_{O_2}}}}, \quad (11)$$

где i_{lim} – предельная диффузионная плотность тока восстановления кислорода, A/cm^2 ; $i_{O_2}^0$ – плотность тока обмена реакции (8), A/cm^2 ; $E_{O_2}^0$ – равновесный потенциал реакции восстановления кислорода, В; b_{O_2} – тафелевский коэффициент реакции (8), В.

Принимая во внимание, что анодный ток – положительный, а катодный – отрицательный, общую плотность тока выразим следующим уравнением:

$$i(E) = i_{Zn}(E) + i_{ZnO}(E) - i_{O_2}(E). \quad (12)$$

При аппроксимации поляризационных кривых по уравнениям (9)–(12) равновесные потенциалы реакций (6) и (8) рассчитывали по уравнению Нернста, принимая в расчетах концентрации ионов Zn^{2+} и OH^- пренебрежимо малыми и равными 10^{-6} моль/л:

$$E_{Zn}^0 = -1,14 \text{ В}; \quad E_{O_2}^0 = 0,258 \text{ В}. \quad (13)$$

Для аппроксимации поляризационных кривых по данной модели требуется подобрать много параметров реакций, входящих в уравнения (9)–(11). Чтобы облегчить процедуру аппроксимации и исключить взаимозависимость параметров тафелевский коэффициент реакции (8) фиксировали на постоянном уровне. Его величина рассчитывалась в соответствии с основными положениями теории замедленного разряда [42] и принималась равной 0,052. Также иногда фиксировались предельная диффузионная плотность тока и параметры s_1 и s_2 из уравнения (10):

$$i_{lim} = 10^{-3} \text{ A/cm}^2; \quad s_1 = s_2 = 0,02 \text{ В}. \quad (14)$$

Пример результатов аппроксимации поляризационной кривой на основе представленной выше модели можно видеть на рис. 4 в координатах $i - E$ и на рис. 5 в полулогарифмических координатах. На данных рисунках представлено разложение поляризационной кривой на частные кривые процессов (6)–(8).

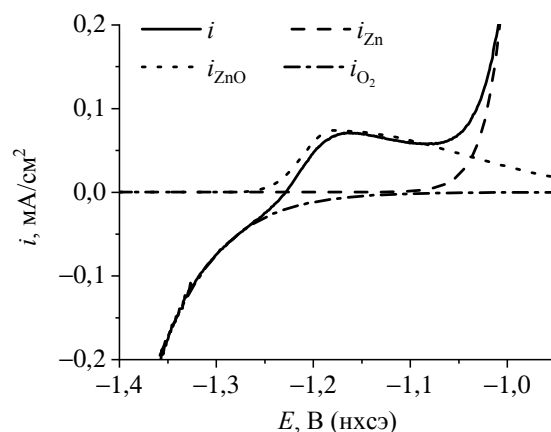


Рис. 4. Аппроксимация поляризационной кривой на основе уравнений (9)–(11)

Токи и потенциалы коррозии определялись как точки пересечения поляризационных кривых процесса ионизации цинка и процесса катодного восстановления кислорода (рис. 5).

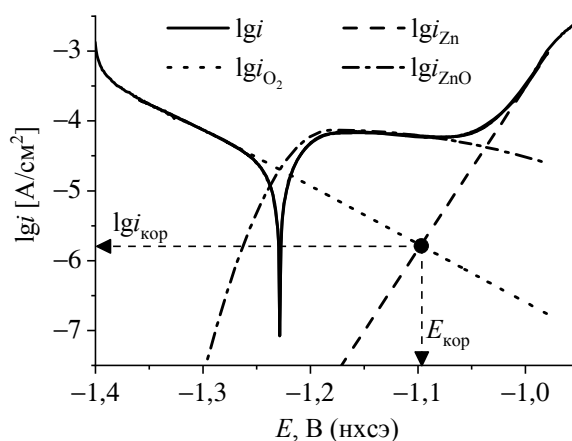


Рис. 5. Аппроксимация поляризационной кривой на основе уравнений (9)–(11) и определение токов и потенциалов коррозии

Определенные таким образом потенциалы (E_{kop}) и логарифмы плотности тока коррозии ($lg i_{kop}$) для покрытий, полученных в опытах № 1–8 (табл. 1), представлены в табл. 4. Для анализа влияния исследуемых факторов на параметры защитной способности покрытий рассчитывались коэффициенты линейной модели с эффектами взаимодействия факторов и проверялась их значимость по критерию Стьюдента при уровне значимости 0,05. К сожалению, при построении линейной модели для логарифма плотности тока коррозии все коэффициенты оказались незначимыми. Это может быть связано с низкой воспроизводимостью самих поляризационных кривых и получаемых из них параметров, а также со сложным характером процессов коррозии цинка в 3 %-ном растворе NaCl и необходимостью использовать сложные

модели для описания поляризационных кривых. Поэтому были предприняты попытки определения из поляризационных кривых других параметров для характеристики защитной способности покрытий, которые показали бы значимые эффекты влияния исследуемых факторов. Такими параметрами оказались: $\rho_{i_{p.c}} = -\lg i(E_{p.c})$ – отрицательный логарифм плотности тока ионизации цинка при потенциале разомкнутой цепи; E_i – потенциал при некоторой заданной плотности тока анодного растворения цинка (в частности, была выбрана плотность тока $3,16 \cdot 10^{-4}$ А/см², соответствующая $\lg i = -3,5$). Значения этих параметров представлены в табл. 4.

Таблица 4
**Параметры защитной способности
 конверсионных покрытий, определенные
 из поляризационных кривых**

№ опыта	$\lg i_{кор}$	$E_{кор}$, В	$\rho_{i_{p.c}}$	E_i , В
1	-5,544	-1,098	3,665	-0,999
2	-5,333	-1,112	3,490	-0,996
3	-5,373	-1,100	3,265	-0,986
4	-5,367	-1,097	3,700	-0,990
5	-5,081	-1,107	4,420	-0,940
6	-4,329	-1,067	3,695	-0,995
7	-5,343	-0,994	5,145	-0,922
8	-5,999	-0,953	5,115	-0,897

При построении функции отклика для потенциала коррозии (мВ) значимыми оказался эффект фактора x_4 и смешанные эффекты x_1x_2 и x_1x_3 :

$$E_{кор} = -1066 + 30x_4 + 24x_1x_2 - 38x_1x_3. \quad (15)$$

Возрастание концентрации Na_2SiF_6 (x_4) с 0,01 до 0,05 М в среднем увеличивает потенциал коррозии на 60 мВ. Эффект рН раствора на потенциал коррозии зависит от типа окислителя: при окислителе H_2O_2 потенциал коррозии увеличивается с понижением рН, а при окислителе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – увеличивается с повышением рН. Величина эффекта составляет приблизительно 24 мВ на единицу рН. Наибольший эффект на потенциал коррозии оказывает смешанный эффект факторов x_1 (рН раствора) и x_3 (концентрация $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$). Этот эффект можно интерпретировать следующим образом: при низких рН потенциал коррозии растет с увеличением концентрации $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, а при высоких рН – растет с уменьшением концентрации $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$.

Линейная модель для логарифма плотности тока ионизации цинка при потенциале разомкнутой цепи имеет следующий вид:

$$\rho_{i_{p.c}} = 4,062 + 0,244x_4 + 0,481x_1x_2 - 0,343x_1x_3. \quad (16)$$

В данном случае значимыми оказались те же эффекты, что и для потенциала коррозии. Параметр $\rho_{i_{p.c}}$ качественно характеризует защитную способность покрытий, так же как и потенциал коррозии: с увеличением данного показателя защитная способность покрытия увеличивается.

Для потенциала начала анодного растворения цинка (E_i) значимыми оказываются 5 эффектов: линейные эффекты факторов x_3 , x_4 и x_5 и смешанные эффекты. Уравнение для E_i (мВ) имеет вид

$$E_i = -965 + 10x_3 + 17x_4 + 10x_5 + 27x_1x_2 - 12x_1x_3. \quad (17)$$

Качественно большая часть эффектов факторов для E_i согласуется с эффектами рассмотренных выше параметров защитной способности. Так, увеличение концентрации $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (x_3) и времени пассивации (x_5) смещает потенциал E_i в анодную область, что соответствует возрастанию защитных свойств покрытий, так же как и для параметра τ в уравнении (3). Увеличение концентрации Na_2SiF_6 (x_4) увеличивает E_i и защитные свойства покрытия, что согласуется с другими электрохимическими показателями защитной способности (уравнения (5), (15) и (16)), но не согласуется с методом капли (уравнение (3)). Смешанный эффект рН раствора (x_1) и типа окислителя (x_2) согласуется с большинством показателей защитной способности не только качественно, но и количественно, оказываясь наиболее значимым. Смешанный эффект рН раствора (x_1) и концентрации $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (x_3) согласуется с электрохимическими показателями (уравнения (15) и (16)) и противоречит методу капли (уравнение (3)).

Чтобы обобщить и сопоставить результаты изучения влияния исследуемых факторов на различные показатели защитной способности, сравним коэффициенты Стьюдента, рассчитываемые для оценки значимости эффектов факторов для различных показателей (табл. 5). Критическое значение коэффициента Стьюдента при уровне значимости 0,05 и числе степеней свободы 8 составляло 2,3. Значимыми признавались те эффекты, для которых значения коэффициента Стьюдента больше критического. В табл. 5 значимые эффекты факторов выделены полужирным шрифтом. В последней ее строке приведена сумма коэффициентов Стьюдента по всем показателям, которая характеризует суммарно величину эффекта фактора на защитную способность покрытия.

Таблица 5
Коэффициенты Стьюдента для эффектов факторов различных показателей защитной способности покрытий

Показатель	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_1x_2	x_1x_3
τ	-0,7	3,0	22	-2,5	20	22	3,7
$E_{p.c}$	-2,0	-1,0	-1,2	3,6	0,7	0,5	-0,4
$E_{кор}$	-1,3	-0,2	1,6	4,7	0,2	3,9	-6,0
$Pi_{p.c}$	1,6	0,7	1,6	2,3	0,5	4,5	-3,2
E_i	0,7	1,2	2,5	4,1	2,5	6,5	-3,0
Σ	-	3,0	25	12	23	37	-9

Из всех электрохимических показателей защитной способности в наибольшей степени согласуется с показателем τ метода капли потенциал начала ионизации цинка (E_i). Это подтверждается также расчетом коэффициента парной корреляции между средними значениями данных показателей, полученных в опытах № 1–8 табл. 1. Рассчитанный коэффициент парной корреляции составил 0,68 с достаточно низким допустимым уровнем значимости 0,065.

Заключение. Изучено влияние состава растворов и условий пассивации гальванического цинка на показатели защитной способности по-

лучаемых конверсионных покрытий с использованием дробного факторного эксперимента. Показатели защитной способности покрытий определяли двумя методами: методом капли и электрохимическим.

Из анализа полученных результатов (табл. 5) можно сделать следующие выводы: 1) наибольшее влияние на защитную способность покрытий оказывает смешанный эффект факторов x_1 и x_2 , отражающий различное влияние pH раствора в присутствии различных окислителей: в присутствии H_2O_2 защитные свойства покрытий возрастают с уменьшением pH раствора, а в присутствии $K_2S_2O_8$ – возрастают с увеличением pH раствора; 2) все значимые эффекты для электрохимических показателей качественно согласуются между собой; 3) согласно электрохимическим показателям, значительный положительный эффект на защитную способность оказывает концентрация Na_2SiF_6 (x_4), тогда как в методе капли этот фактор оказывает минимальный отрицательный эффект; 4) вторым и третьим факторами по величине влияния на защитную способность покрытий являются соответственно концентрация $ZrO(NO_3)_2$ и время пассивации, с увеличением которых защитные свойства покрытий возрастают.

Литература

1. Матыс В. Г., Ашуйко В. А., Новикова Л. Н. Конверсионные покрытия на цинке, полученные из молибдат-фосфатных растворов с добавками ионов переходных металлов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2019. № 2. С. 127–136.
2. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в молибдатно-фосфатном и молибдатно-ванадатном растворах / В. Г. Матыс [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2019. № 1. С. 90–102.
3. Walker D. E., Wilcox G. D. Molybdate based conversion coatings for zinc and zinc alloy surfaces: a review // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2008. Vol. 86, no 5. P. 251–259.
4. Rout T. K., Bandyopadhyay N. Effect of molybdate coating for white rusting resistance on galvanized steel // Anti-Corrosion Methods and Materials. 2007. Vol. 54, no 1. P. 16–20.
5. Song Y. K., Mansfeld F. Development of a Molybdate – Phosphate – Silane – Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel // Corrosion Science. 2006. Vol. 48, no 1. P. 154–164.
6. SVET investigation into use of simple molybdate passivation treatments on electrodeposited zinc coatings / O. D. Lewis [et al.] // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2006. Vol. 84, no. 4. P. 188–195.
7. Magalhaes A. A. O., Margarit I. C. P., Mattos O. R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2004. Vol. 572, no 2. P. 433–440.
8. An EXAFS investigation of molybdate-based conversion coatings / J. A. Wharton [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. 2003. Vol. 33, no. 7. P. 553–561.
9. Properties of zinc coatings electrochemically passivated in sodium molybdate / N. E. Akulich [et al.] // Surface and Interface Analysis. 2018. Vol. 50, no. 12–13. P. 1310–1318.
10. Акулич Н. Е., Жарский И. М., Иванова Н. П. Коррозионные свойства и защитная способность конверсионных покрытий на основе молибдата натрия // Свиридовские чтения: сб. ст. 2016. № 12. С. 32–39.
11. Fachikov L., Ivanova D. Surface treatment of zinc coatings by molybdate solutions // Applied Surface Science. 2012. Vol. 258, no 24. P. 10160–10167.
12. Conversion coatings for zinc electrodeposits from modified molybdate solutions / O. D. Lewis [et al.] // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2010. Vol. 88, no. 2. P. 107–116.
13. Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdate-based conversion coatings on electroplated zinc / D. Liu [et al.] // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 205, no. 7. P. 2328–2334.

14. The molybdate-zinc conversion process / C. G. Da Silva [et al.] // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, no. 1. P. 151–158.
15. Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F. Corrosion behaviour of molybdate-phosphate-silicate coatings on galvanized steel // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, no 10. P. 2455–2462.
16. Singh D. D. N., Ghosh R. Molybdenum-phosphorus compounds based passivator to control corrosion of hot dip galvanized coated rebars exposed in simulated concrete pore solution // *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202, no 19. P. 4687–4701.
17. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в ванадатном растворе пассивации с добавками ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} / Г. Вейсага [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2018. № 1. С. 104–113.
18. Akulich N. E., Zharskii I. M., Ivanova N. P. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. Vol. 53, no 3. P. 503–510.
19. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates / Z. Zou [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509, no 2. P. 503–507.
20. Zou Z., Li N., Li D. Corrosion protection properties of vanadium films formed on zinc surfaces // *Rare Metals*. 2011. Vol. 30, no 2. P. 146–149.
21. Tang P. T., BechNielsen G., Moller P. Molybdate based passivation of zinc // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1997. Vol. 75, no 4. P. 144–148.
22. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects / S. Thomas [et al.] // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 69. P. 11–22.
23. A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods / R. Berger [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 202, no 2. P. 391–397.
24. Wilson B., Fink N., Grundmeier G. Formation of ultra-thin amorphous conversion films on zinc alloy coatings: Part 2: Nucleation, growth and properties of inorganic-organic ultra-thin hybrid films // *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 51, no 15. P. 3066–3075.
25. Study of a chromium-free treatment on Hot-Dip Galvanized steel: Electrochemical behaviour and performance in a saline medium / S. Le Manchet [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 205, no 2. P. 475–482.
26. Szczygieł B., Winiarski J., Tylus W. Effect of deposition time on morphology, corrosion resistance and mechanical properties of Ti-containing conversion coatings on zinc // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. Vol. 129, no 3. P. 1126–1131.
27. Winiarski J., Masalski J., Szczygieł B. Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 236, no 3. P. 252–261.
28. Effect of Hot Dip Galvanized Steel Surface Chemistry and Morphology on Titanium Hexafluoride Pretreatment / V. Saarimaa [et al.] // *Advances in Materials Physics and Chemistry*. 2017. Vol. 07, no 2. P. 28–41.
29. Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel / P. Puomi [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 115, no 1. P. 79–86.
30. Zirconium-based conversion film formation on zinc, aluminium and magnesium oxides and their interactions with functionalized molecules / L. I. Fockaert [et al.] // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 423. P. 817–828.
31. Knudsen O. O., Forsgren A. Corrosion control through organic coatings. Second Edition. London: CRC Press, 2017. 255 p.
32. Organosilane modified Zr-based conversion layer on Zn–Al alloy coated steel sheets / T. Lostak [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 305. P. 223–230.
33. Le Manchet S., Verchère D., Landoulsi J. Effects of organic and inorganic treatment agents on the formation of conversion layer on hot-dip galvanized steel: An X-ray photoelectron spectroscopy study // *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 520, no 6. P. 2009–2016.
34. Barbucci A., Delucchi M., Cerisola G. Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanised steel sheets // *Progress in Organic Coatings*. 1998. Vol. 33, no 2. P. 131–138.
35. An in situ study of zirconium-based conversion treatment on zinc surfaces / P. Taheri [et al.] // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 356. P. 837–843.
36. Phosphate-Free Protective Nanoceramic Coatings for Galvanized Steel Sheet with H_2O_2 Additive / A. Payami-Golhin [et al.] // *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 829. P. 436–440.
37. Zhu L. Q., Yang F., Huang H. J. Investigation of formation process of the chrome-free passivation film of electrodeposited zinc // *Chinese Journal of Aeronautics*. 2007. Vol. 20, no 2. P. 129–133.

38. Treatment solution for producing chrome and cobalt-free black conversion coatings: pat. 9005373B2 USA / Z. Starkbaum, L. Bedrnik, K. Schwarz, B. Dingwerth; Atotech Deutschland GmbH No 13/394362; publish 14.04.2015. URL: <https://patents.google.com/patent/US9005373/ko> (accessed: 11.11.2019).

39. Agent for the production of anti-corrosion layers on metal surfaces: pat. 8764916B2 USA / H. Donsbach, U. Hofmann, J. Unger; Atotech Deutschland GmbH No 12/593632; publish 01.07.2014. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fmetahtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&=1&f=G&l=50&s1=8764916.PN.&OS=PN/8764916&RS=PN/8764916> (accessed: 11.11.2019).

40. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. 2-е изд. М.: Наука, 1976. 279 с.

41. Flitt H. J., Schweinsberg D. P. Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, no. 6. P. 1905–1914.

42. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия: учебник для вузов. М.: Химия, 2001. 624 с.

References

1. Matys V. G., Ashuyko V. A., Novikova L. N. Conversion coatings on zinc, prepared from molybdenum-phosphate solutions with additives of transition metal ions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Technologies, Biotechnologies and Geocology, 2019, no. 2, pp. 127–136 (In Russian).

2. Matys V. G., Ivanova N. P., Ashuyko V. A., Novikova L. N. Protection properties of conversion coatings on zinc in the molybdate-phosphate and molybdate-vanadate solutions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Technologies, Biotechnologies and Geocology, 2019, no. 1, pp. 90–102 (In Russian).

3. Walker D. E., Wilcox G. D. Molybdate based conversion coatings for zinc and zinc alloy surfaces: a review. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2008, vol. 86, no. 5, pp. 251–259.

4. Rout T. K., Bandyopadhyay N. Effect of molybdate coating for white rusting resistance on galvanized steel. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2007, vol. 54, no. 1, pp. 16–20.

5. Song Y. K., Mansfeld F. Development of a Molybdate – Phosphate – Silane – Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel. *Corrosion Science*, 2006, vol. 48, no. 1, pp. 154–164.

6. Lewis O. D., Greenfield D., Akid R., Dahm R. H., Wilcox G. D. SVET investigation into use of simple molybdate passivation treatments on electrodeposited zinc coatings. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2006, vol. 84, no. 4, pp. 188–195.

7. Magalhaes A. A. O., Margarit I. C. P., Mattos O. R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, vol. 572, no. 2, pp. 433–440.

8. Wharton J. A., Ross D. H., Treacy G. M., Wilcox G. D., Baldwin K. R. An EXAFS investigation of molybdate-based conversion coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, vol. 33, no. 7, pp. 553–561.

9. Akulich N., Ivanova N., Zharskii I., Jönsson-Niedziółka M. Properties of zinc coatings electrochemically passivated in sodium molybdate. *Surface and Interface Analysis*, 2018, vol. 50, no. 12–13, pp. 1310–1318.

10. Akulich N. E., Zharskiy I. M., Ivanova N. P. Corrosion properties and protective capabilities of the conversion coatings based on the sodium molybdate. *Sviridovskiye chteniya: sb. st.* [Sviridov Readings: A Collection of Papers], 2016, no. 12, pp. 32–39 (In Russian).

11. Fachikov L., Ivanova D. Surface treatment of zinc coatings by molybdate solutions. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, no. 24, pp. 10160–10167.

12. Lewis O. D., Greenfield D., Akid R., Dahm R. H., Wilcox G. D. Conversion coatings for zinc electrodeposits from modified molybdate solutions. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2010, vol. 88, no. 2, pp. 107–116.

13. Liu D., Yang Z., Wang Z., Zhang C. Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdate-based conversion coatings on electroplated zinc. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, no. 7, pp. 2328–2334.

14. Da Silva C. G., Margarit-Mattos I. C. P., Mattos O. R., Perrot H., Tribollet B., Vivier V. The molybdate-zinc conversion process. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 1, pp. 151–158.

15. Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F. Corrosion behaviour of molybdate-phosphate-silicate coatings on galvanized steel. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 10, pp. 2455–2462.

16. Singh D. D. N., Ghosh R. Molybdenum-phosphorus compounds based passivator to control corrosion of hot dip galvanized coated rebars exposed in simulated concrete pore solution. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, no. 19, pp. 4687–4701.
17. Veysaga G., Matys V. G., Ashuyko V. A., Akulich N. E., Jönsson-Niedziółka M. Protection properties of conversion coatings prepared on zinc in the vanadate passivation solution with addition of Zn^{2+} and Fe^{2+} -ions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Technologies, Biotechnologies and Geoecology, 2018, no. 1, pp. 104–113 (In Russian).
18. Akulich N. E., Zharskii I. M., Ivanova N. P. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, no. 3, pp. 503–510.
19. Zou Z., Li N., Li D., Liu H., Mu S. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, no. 2, pp. 503–507.
20. Zou Z., Li N., Li D. Corrosion protection properties of vanadium films formed on zinc surfaces. *Rare Metals*, 2011, vol. 30, no. 2, pp. 146–149.
21. Tang P. T., BechNielsen G., Moller P. Molybdate based passivation of zinc. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1997, vol. 75, no. 4, pp. 144–148.
22. Thomas S., Birbilis N., Venkatraman M. S., Cole I. S. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects. *Corrosion Science*, 2013, vol. 69, pp. 11–22.
23. Berger R., Bexell U., Mikael Grehk T., Hörnström S. E. A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 202, no. 2, pp. 391–397.
24. Wilson B., Fink N., Grundmeier G. Formation of ultra-thin amorphous conversion films on zinc alloy coatings: Part 2: Nucleation, growth and properties of inorganic-organic ultra-thin hybrid films. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, no. 15, pp. 3066–3075.
25. Le Manchet S., Landoulsi J., Richard C., Verchère D. Study of a chromium-free treatment on Hot-Dip Galvanized steel: Electrochemical behaviour and performance in a saline medium. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, no. 2, pp. 475–482.
26. Szczygieł B., Winiarski J., Tylus W. Effect of deposition time on morphology, corrosion resistance and mechanical properties of Ti-containing conversion coatings on zinc. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 129, no. 3, pp. 1126–1131.
27. Winiarski J., Masalski J., Szczygieł B. Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 236, no. 3, pp. 252–261.
28. Saarimaa V., Markkula A., Arstila K., Manni J., Juhanaja J. Effect of Hot Dip Galvanized Steel Surface Chemistry and Morphology on Titanium Hexafluoride Pretreatment. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2017, vol. 07, no. 2, pp. 28–41.
29. Puomi P., Fagerholm H. M., Rosenholm J. B., Sipilä R. Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel. *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 115, no. 1, pp. 79–86.
30. Fockaert L. I., Taheri P., Abrahams S. T., Boelen B., Terryn H., Mol J. M. C. Zirconium-based conversion film formation on zinc, aluminium and magnesium oxides and their interactions with functionalized molecules. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 423, pp. 817–828.
31. Knudsen O. O., Forsgren A. Corrosion control through organic coatings. Second Edition. London, CRC Press Publ., 2017. 255 p.
32. Lostak T., Timma C., Krebs S., Flock J., Schulz S. Organosilane modified Zr-based conversion layer on Zn–Al alloy coated steel sheets. *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 305, pp. 223–230.
33. Le Manchet S., Verchère D., Landoulsi J. Effects of organic and inorganic treatment agents on the formation of conversion layer on hot-dip galvanized steel: An X-ray photoelectron spectroscopy study. *Thin Solid Films*, 2012, vol. 520, no. 6, pp. 2009–2016.
34. Barbucci A., Delucchi M., Cerisola G. Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanised steel sheets. *Progress in Organic Coatings*, 1998, vol. 33, no. 2, pp. 131–138.
35. Taheri P., Laha P., Terryn H., Mol J. M. C. An in situ study of zirconium-based conversion treatment on zinc surfaces. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 356, pp. 837–843.
36. Payami-Golhin A., Amrooni Hossaini M., Eslami-Farsani R., Khorsand H. Phosphate-Free Protective Nanoceramic Coatings for Galvanized Steel Sheet with H_2O_2 Additive. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 829, pp. 436–440.
37. Zhu L. Q., Yang F., Huang H. J. Investigation of formation process of the chrome-free passivation film of electrodeposited zinc. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2007, vol. 20, no. 2, pp. 129–133.

38. Starkbaum Z., Bedrnik L., Schwarz K., Dingwerth B. Treatment solution for producing chrome and cobalt-free black conversion coatings. Patent USA, no. 9005373B2, 2015. Available at: <https://patents.google.com/patent/US9005373/ko> (accessed 11.11.2019).

39. Donsbach H., Hofmann U., Unger J. Agent for the production of anti-corrosion layers on metal surfaces. Patent USA, no. 8764916B2, 2014. Available at: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&f=G&l=50&s1=8764916.PN.&OS=PN/8764916&RS=PN/8764916> (accessed 11.11.2019).

40. Adler Yu. P., Markova E. V., Granovskiy Yu. V. *Planirovaniye eksperimenta pri poiske optimal'nykh usloviy* [Planning an experiment while looking for the best conditions]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 279 p.

41. Flitt H. J., Schweinsberg D. P. Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 6, pp. 1905–1914.

42. Damaskin B. B., Petriy O. A., Tsirlina G. A. *Elektrokhimiya: uchebnik* [Electrochemistry: textbook]. Moscow, Khimiya Publ., 2001. 624 p.

Информация об авторах

Матыс Владимир Генрихович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vmatys@belstu.by

Тарасевич Александр Васильевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: altava98@mail.ru

Полещук Евгений Юрьевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: jeka26.08.98@gmail.com

Поплавский Василий Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vpoplav@yandex.by

Мисюкевич Светлана Сергеевна – магистрант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: svetlana.misukevich@yandex.ru

Ашуико Валерий Аркадьевич – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ashuiko@belstu.by

Information about the authors

Matys Vladimir Genrikhovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vmatys@belstu.by

Tarasevich Aleksandr Vasil'yevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: altava98@mail.ru

Poleshchuk Yevgeniy Yur'yevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jeka26.08.98@gmail.com

Poplavskiy Vasily Vladimirovich – PhD (Physics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vpoplav@yandex.by

Misyukevich Svetlana Sergeyevna – Master's degree student, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetlana.misukevich@yandex.ru

Ashuyko Valeriy Arkad'yevich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ashuiko@belstu.by

Поступила 11.11.2019

УДК 61.61.09::29.35.19

**А. Г. Любимов¹, Н. А. Авраменко¹, О. М. Касперович¹, Л. А. Ленартович¹,
А. Ф. Петрушеня¹, Г. В. Горохов², Д. С. Быченко², П. П. Кужир²**

¹Белорусский государственный технологический университет

²Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем»
Белорусского государственного университета

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОК ЭШБИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО FDM ТЕХНОЛОГИИ, В МИКРОВОЛНОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

Основной задачей работы являлось создание экранирующих элементов на основе наполненных углеродным микроволокном (производства ОАО «СветлогорскХимволокно») полимеров. В качестве полимерных матриц выбраны марки PLA 05B и ABS MG47F. Материалы для печати были получены экструзией филамента номинальным диаметром 1,75 мм. Экранирующие элементы в виде решеток Эшби изготовлены методом 3D-печати на принтере Creatbot F430. Исследованы электромагнитные свойства в микроволновом частотном диапазоне (26–37 ГГц). Установлено, что структура, полученная из PLA, наполненного углеродным микроволокном (20 мас. %), обладает коэффициентом поглощения 0,6 на частоте 30 ГГц.

Ключевые слова: решетки Эшби, электромагнитное излучение, 3D-печать.

**A. G. Liubimau¹, N. A. Avramenko¹, O. M. Kasperovich¹,
L. A. Lenartovich¹, A. F. Petrushenya¹,
G. V. Gorokhov², D. S. Bychanok², P. P. Kuzhir²**

¹Belarusian State Technological University

²Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University

ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF LATTICES ASHBY RECEIVED ON FDM TECHNOLOGY IN THE MICROWAVE FREQUENCY RANGE

The main objective of the work was the creation of shielding elements based on polymers filled with carbon microfiber (manufactured by SvetlogorskKhimvolokno OJSC). Commercial PLA 05B and ABS MG47F polymers were used as a matrix. Printing materials were obtained by extrusion of a filament with a nominal diameter of 1.75 mm. Ashby lattice were prepared using by 3D-printing on a Creatbot F430 printer. The electromagnetic properties in the microwave frequency range (26 – 37 GHz) were investigated. It was found that the structure obtained from PLA filled with carbon microfibre (20 wt.%) has an absorption coefficient of 0.6 at a frequency of 30 GHz.

Key words: Ashby lattices, electromagnetic radiation, 3D printing.

Введение. Ввиду привлекательных электромагнитных свойств, позволяющих достигать высоких значений спектрального коэффициента поглощения в сверхвысококачастотной области, полимерные композиционные материалы с проводящими нано- и микроскопическими включениями представляют широкий интерес для применений, связанных с изготовлением конструктивных элементов приемопередающей аппаратуры, таких как антенны и элементы волноводного тракта. Актуальной задачей является также изготовление радиопоглощающих структур на основе таких композитов, поскольку современный рост числа малых приемопередающих устройств требует увеличения пропускной способности технологий беспроводной передачи данных [1]. Радиопоглощающие материалы и структуры являются ключевым элементом решения проблемы электромагнитного загрязнения окружающей среды, обусловленной увеличением числа устройств, использующих беспроводную связь.

Возможность изготовления конечного изделия из композита обеспечивается, в значительной мере, свойствами его полимерной матрицы. В зависимости от ее типа возможно использование композита для литья в формы, в качестве связующего в стекло- и углепластиковых изделиях, а также для 3D-печати методами FDM [2] и SLS [3]. Перспективные аддитивные технологии привлекательны для прототипирования и изготовления элементов приемопередающей аппаратуры сложной геометрической конфигурации, недостижимой с помощью актуальных технологий переработки полимеров. За последние годы было представлено множество работ по получению проводящих полимерных композитов (ППК), поскольку такие композиты обладают низкой плотностью, низкой стоимостью, технологичны для переработки, коррозионно стойки. Дополнительным преимуществом является возможность перестраивания электрических или электромагнитных свойств в зависимости

от структуры композита. Ввиду таких свойств ППК являются объектом исследований в области экранирования микроволновых частот для применения в военной отрасли, в электронике для снижения электромагнитного фона, в радиотехнике и др. Задача защиты от электромагнитных помех требует от термопластичных композитов хорошей электропроводности, которая может быть достигнута с помощью металлических включений, диэлектрических и углеродистых наполнителей, таких как сажа, графит, одно- и многостенные углеродные нанотрубки, графен, углеродные волокна и др. [4]. В частности, углеродные нанотрубки, графен и технический углерод привлекательны за счет сочетания высоких механических, магнитных, оптических и теплофизических свойств, что делает эти вещества идеальными добавками для создания перколяционных (проводящих) сетей внутри композита. Формирование перколяционной сети в полимерной матрице может значительно улучшить электрические и экранирующие свойства композита. Однако недостаточная сила межмолекулярного взаимодействия между полимерными доменами, которые образуются в процессе переработки, серьезно снижает механические свойства конечного материала. 3D-печать позволяет использовать более продвинутые концепции для изготовления геометрически сложных объектов. Как правило, все методы 3D-печати следуют базовому процессу аддитивного производства, в основе которого лежит создание цифровой модели, разбиение модели на слои и трансляция кода с заданным алгоритмом производства детали в принтер. FDM (Fused Deposition Modelling) – является наиболее широко распространенной разновидностью 3D-печати, при которой происходит послойное наплавление термопластичного материала, подаваемого в виде филамента. Благодаря добавлению различных наполнителей в филамент, данный метод может быть легко использован для печати различными композитными материалами [5]. В работе [6] описывается создание проводящего материала «Карбоморф» и его применение для печати функциональных объектов на примере датчиков. «Карбоморф» создается с использованием технического углерода (CB – carbon black) в качестве наполнителя для обеспечения проводимости и смешивается с поликапролактоном. Измеренное удельное сопротивление распечатанных кубических блоков размером 5 мм составило $(9,0 \pm 1,0) \Omega\text{-см}$ и $(12,0 \pm 1,0) \Omega\text{-см}$ для плоскости и перпендикуляра к слоям соответственно. Тем не менее необходимы дальнейшие исследования, чтобы выяснить, поддерживается ли удельное сопротивление при изменениях размера блока в направлениях x , y и z , поскольку из-за

особенностей FDM-печати в произведенных образцах всегда наблюдается анизотропия свойств. Это вытекает из огромного количества вариантов разбиения объекта на слои, «слайсинга», выбора направления выкладки расплава полимера и вариантов заполнения объема детали. Кроме того, решающее значение имеет равномерная плотность материала для получения точных значений электропроводности. Сами готовые детали могут различаться по уровням адгезии между слоями, а также иметь внутренние воздушные зазоры внутри напечатанной структуры. Важно понимать, что экструдированная нить филамента может быть неоднородной и подвергаться разрывам во время экструзии. Эти нарушения во время процесса производства могут привести к изменениям в объемном сопротивлении модели для 3D-печати [7]. Использование пористых проводящих структур в качестве поглотителей электромагнитного излучения привлекает значительное внимание исследователей [8–11]. Рассматриваются как регулярные структуры [10, 11], так и структуры со случайным распределением пор [12]. Варьируя характерные геометрические параметры таких структур, можно оптимизировать характер электромагнитного отклика для конкретных практических нужд.

Основная часть. Ранее [13] исследовались решетки Эшби. Было показано, что необходимо увеличивать содержание углеродного волокна, при этом следует заменить марку PLA Ingeo 4043D на полимер с более высоким показателем текучести расплава (ПТР), поскольку увеличение содержания волокна приводит к невозможности получения филамента.

Материалы: для изготовления композита, пригодного для 3D-печати методом FDM, использовались полимеры Regranulat PLA 5 B (ПТР 8,0 г/10 мин), ABS MG47F (ПТР 5,6 г/10 мин), микроуглеродные волокна производства ОАО «СветлогорскХимволокно», ТУ ВУ 400031289. 127-2010. Микрофотографии волокна представлены на рис. 1.

Получение филаментов осуществлялось на двухшнековом экструдере Rondol. Параметры экструдера: диаметр шнеков 10 мм, сонаправленно вращающиеся, $L/D = 25$, две смесительные зоны. Для равномерного распределения волокна в полимере первоначально изготавливался компаунд, из которого затем получался филамент. Параметры процесса переработки: температура расплава 160–190°C, давление в фильтре 12 бар, скорость вращения шнеков 30 мм/мин. Были получены филаменты номинальным диаметром $(1,75 \pm 0,2)$ мм, содержащие 20 мас. % микроуглеродного волокна. Принимаем допущение, что углеродное волокно равномерно распределено по всему объему полимера.

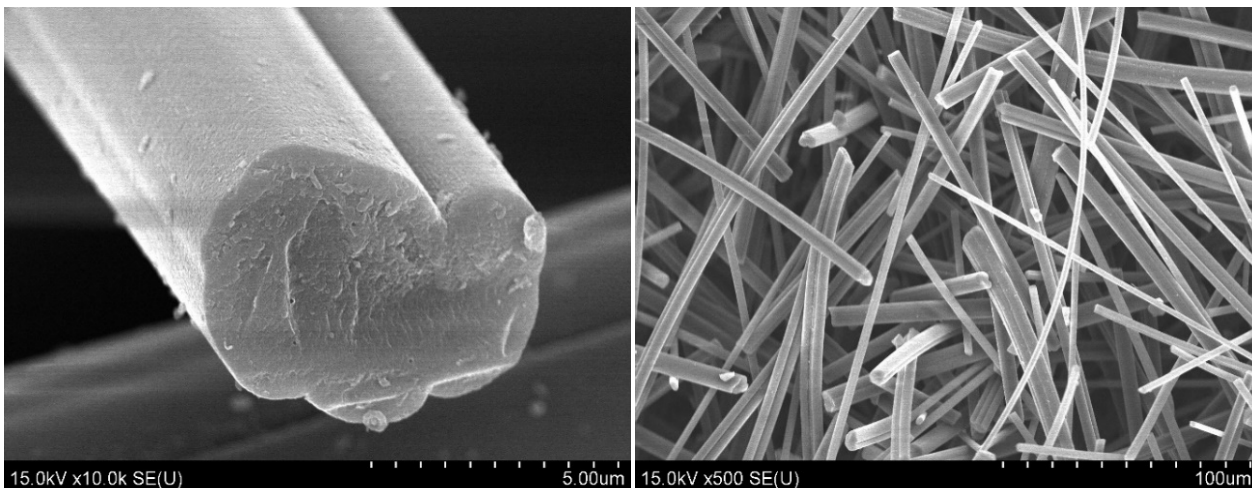


Рис. 1. Структура микроглеродного волокна

Методом 3D-печати на принтере Creabot F430 были получены решетки Эшби (рис. 2). Параметры печати: диаметр сопла – 0,4 мм; высота слоя – 0,1 мм; ширина слоя ABS – 0,4 мм; (PLA – 0,35 мм); скорость печати – 10 мм/с; откат материала отключен; печать без подложки; скорость экструзии ABS – 100% (PLA – 110%); температура экструдера ABS – 235°C (PLA – 215°C); температура стола ABS – 80°C (PLA – 40°C); температура камеры ABS – 60°C (PLA – 30°C).

Методика измерения электромагнитного отклика. Под электромагнитным откликом принято понимать свойства, присущие непосредственно рассматриваемому объекту, обла-

дающему собственной структурой и геометрическими размерами, в частности спектральные коэффициенты отражения, пропускания и поглощения. Знание параметров электромагнитного отклика однородного плоскопараллельного слоя материала позволяет установить значение его диэлектрической проницаемости [14].

Согласно определению, S-параметры представляют собой отношение амплитуд падающего и отраженного образцом (прошедшего сквозь образец) излучения. Квадраты параметров S_{11} и S_{21} соответствуют коэффициентам отражения R и пропускания T соответственно. Тогда спектральный коэффициент поглощения рассчитывается как $A = 1 - R - T$ [9, 10].

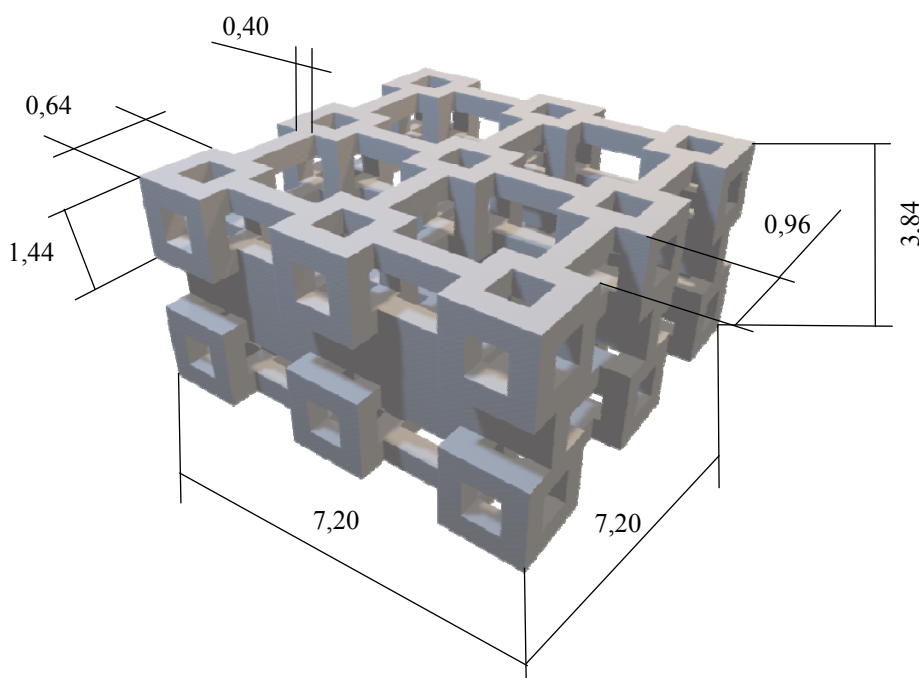


Рис. 2. Параметры решетки Эшби для 3D-печати

Измерение электромагнитного отклика регулярных структур, изготовленных методом FDM-печати, осуществлялось в диапазоне 26–37 ГГц с помощью скалярного анализатора цепей Elmika R2-408R в прямоугольном волноводе размером (7,2 × 3,4) мм. Образец размещался нормально к оси волновода (рис. 3) полностью перекрывая его сечение.

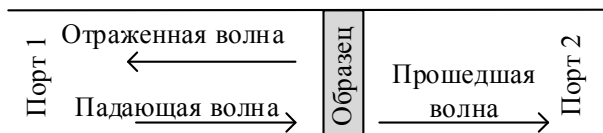


Рис. 3. Схема размещения образца в волноводном тракте скалярного анализатора цепей

Обсуждение результатов. Геометрические параметры всех исследованных решеток были идентичны, характерные размеры выбирались оптимальными для полного перекрытия сечения волновода двумя элементарными ячейками решетки. Спектральные коэффициенты исследованных структур, изготовленных методом FDM-печати из чистых и наполненных микроуглеродным волокном ABS и PLA, показаны на рис. 4, 5.

Анализируя данные частотные зависимости, можно отметить существенно меньшую прозрачность и больший коэффициент поглощения решетчатой структуры, изготовленной из наполненного PLA по сравнению с остальными исследованными структурами.

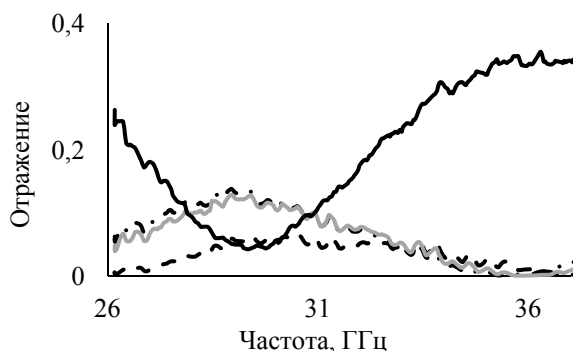


Рис. 4. Спектральный коэффициент отражения решетчатых структур, изготовленных из чистых и наполненных PLA и ABS

Указанный образец обладает наименьшим коэффициентом пропускания (соответственно, наибольшей экранирующей способностью) за счет

поглощения и отражения. Последнее указывает на то, что наполненный PLA характеризуется наибольшей среди всех рассмотренных материалов проводимостью. В то же время структура, изготовленная из наполненного ABS, демонстрирует несколько более высокие по сравнению с изготовленными из чистых полимеров (пусть и ниже таковых для структур из наполненного PLA) значения коэффициента поглощения при отсутствии роста отражательной компоненты электромагнитного отклика. Из этого можно заключить, что проводимость полимерного композита на основе ABS ниже таковой для PLA ввиду различия характера распределения наполнителя в рассматриваемых полимерах.

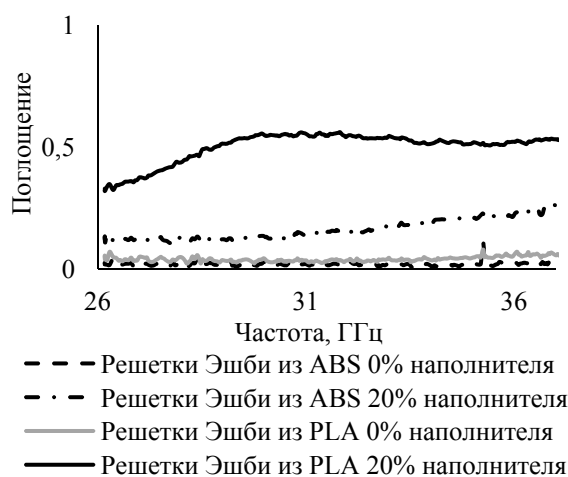


Рис. 5. Спектральный коэффициент поглощения решетчатых структур, изготовленных из чистых и наполненных PLA и ABS

Заключение. Структура, состоящая из композита на основе PLA, продемонстрировала наибольший среди всех рассмотренных образцов спектральный коэффициент поглощения во всем исследованном диапазоне. Различия в электромагнитных откликах решеток, изготовленных из наполненных композитов, указывает на более высокую проводимость наполненного PLA по сравнению с ABS ввиду различия характеров распределения частиц наполнителя в рассмотренных полимерах. Разница в удельной проводимости композитов в зависимости от материала диэлектрической матрицы может объясняться как непосредственно различием характера распределения наполнителей, связанным с ПТР полимеров, так и лучшей изоляцией отдельных частиц наполнителя полимером ABS.

Литература

1. Qualcomm Delivers Breakthrough 5G NR mmWave and Sub-6 GHz RF Modules for Mobile Devices / Qualcomm. URL: <https://www.qualcomm.com/news/releases/2018/07/23/qualcomm-delivers-breakthrough-5g-nr-mmwave-and-sub-6-ghz-rf-modules-mobile> (accessed 13.12.2018).

2. Carbon nanotubes vs graphene nanoplatelets for 3D-printable composites / G. Gorokhov [et al.] // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 503. P. 012010.
3. Selective Laser Sintering Fabricated Thermoplastic Polyurethane/Graphene Cellular Structures with Tailorable Properties and High Strain Sensitivity / A. Ronca [et al.] // *Appl. Sci.* 2019. Vol. 9, no 5. P. 864.
4. Joseph J., Paul J., Sidpara A. Thermoplastic Composites for EMI Shielding Applications. 2017. 16 p.
5. Guo H., Lv R., Bai S. Recent advances on 3D printing graphene-based composites // *Nano Mater. Sci.* 2019. March. P. 1350–1375.
6. A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors / S. J. Leigh [et al.] // *PLoS One*. 2012. Vol. 7, no. 11. P. 1–6.
7. 3D printing electronic components and circuits with conductive thermoplastic filament / P. F. Flowers [et al.] // *Addit. Manuf.* 2017. Vol. 18. P. 156–163.
8. Du Toit L. J. The design of Jauman absorbers // *IEEE Antennas Propag. Mag.* 1994. Vol. 36, no. 6. P. 17–25.
9. Electromagnetic and thermal properties of three-dimensional printed multilayered nano-carbon/poly(lactic) acid structures / A. Paddubskaya [et al.] // *J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 119, no. 13. P. 135102.
10. Carbon periodic cellular architectures / A. Szczurek [et al.] // *Carbon*. 2015. Vol. 88. P. 70–85.
11. Electromagnetic properties of periodic carbon architectures at high frequencies / D. Bychanok [et al.] // *Electromagnetics in Advanced Applications (ICEAA): International Conference*. 2015. P. 43–46.
12. Electromagnetic properties of polyurethane template-based carbon foams in Ka-band / D. Bychanok [et al.] // *Phys. Scr.* 2015. Vol. 90, no. 9. P. 094019.
13. Материалы для 3D печати и их электромагнитные свойства в СВЧ диапазоне / А. Г. Любимов [и др.] // *Технология органических веществ: материалы докл. 83-й науч.-техн. конф. проф.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), Минск, 4–15 февраля 2019 г. Минск: БГТУ, 2019. С. 47–48.*
14. Baker-Jarvis J., Vanzura E. J., Kissick W. A. Improved technique for determining complex permittivity with the transmission/reflection method // *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 1990. Vol. 38, no 8. P. 1096–1103.

References

1. Qualcomm Delivers Breakthrough 5G NR mmWave and Sub-6 GHz RF Modules for Mobile Devices. Qualcomm. Available at: <https://www.qualcomm.com/news/releases/2018/07/23/qualcomm-delivers-breakthrough-5g-nr-mmwave-and-sub-6-ghz-rf-modules-mobile> (accessed 13.12.2018).
2. Gorokhov G., Bychanok D., Meisak D., Shlyk I., Liubimau A., Angelova P., Menseidov C., Ivanov E., Kotsilkova, R., Casa, M., Ciambelli, P., Kuzhir P. Carbon nanotubes vs graphene nanoplatelets for 3D-printable composites. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2019, vol. 503, p. 012010.
3. Ronca A., Rollo G., Cerruti P., Fei G., Gan X., Buonocore G., Lavorgna M., Xia H., Silvestre C., Ambrosio L. Selective Laser Sintering Fabricated Thermoplastic Polyurethane/Graphene Cellular Structures with Tailorable Properties and High Strain Sensitivity. *Applied Sciences*, 2019, vol. 9, no. 5, p. 864.
4. Joseph J., Paul J., Sidpara A. Thermoplastic Composites for EMI Shielding Applications, 2017. 16 p.
5. Guo H., Lv R., Bai S. Recent advances on 3D printing graphene-based composites. *Nano Mater. Sci.*, 2019, March, pp. 1350–1375.
6. Leigh S. J., Bradley R. J., Purssell C. P., Billson D. R., Hutchins D. A. A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors. *PLoS One*, 2012, vol. 7, no. 11, pp. 1–6.
7. Flowers P. F., Reyes C., Ye S., Kim M. J., Wiley B. J. 3D printing electronic components and circuits with conductive thermoplastic filament. *Addit. Manuf.*, 2017, vol. 18, pp. 156–163.
8. Du Toit L. J. The design of Jauman absorbers. *IEEE Antennas Propag. Mag.*, 1994, vol. 36, no 6, pp. 17–25.
9. Paddubskaya A., Valynets N., Kuzhir P., Batrakov K., Maksimenko S., Kotsilkova R., Velichkova H., Petrova I., Biró I., Kertész K., Márk G. I., Horváth Z. E., Biró L. P. Electromagnetic and thermal properties of three-dimensional printed multilayered nano-carbon/poly(lactic) acid structures. *J. Appl. Phys.*, 2016, vol. 119, no. 13, p. 135102.
10. Szczurek A., Ortona A., Ferrari L., Rezaei E., Medjahdi G., Fierro V., Bychanok D., Kuzhir P., Celzard A. Carbon periodic cellular architectures. *Carbon*, 2015, vol. 88, pp. 70–85.

11. Bychanok D., Plyushch A., Gorokhov G., Skadorov V., Kuzhir P., Maksimenko S., Macutkevic J., Ortona A., Ferrari L., Rezaei E., Szczurek A., Fierro V., Celzard A. Electromagnetic properties of periodic carbon architectures at high frequencies. *Electromagnetics in Advanced Applications (ICEAA): International Conference*, 2015, pp. 43–46.

12. Bychanok D., Plyushch A., Piasotski K., Paddubskaya A., Voronovich S., Kuzhir P., Baturkin S., Klochkov A., Korovin E., Letellier M., Schaefer S., Szczurek A., Fierro V., Celzard A. Electromagnetic properties of polyurethane template-based carbon foams in Ka-band. *Phys. Scr.*, 2015, vol. 90, no. 9, p. 094019.

13. Lyubimau A. G., Petrushenya A. F., Kasperovich O. M., Lenartovich L. A., Gorokhov G. V., Bychanok D. S., Kuzhir P. P. Materials for 3D printing and their electromagnetic properties in the microwave range. *Materialy dokladov 83-y nauchno-tehnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiyem) "Tekhnologiya organicheskikh veshchestv"* [Materials of reports of the 83rd scientific and technical conference of faculty, researchers and graduate students (with international participation) "Technology of organic substances"]. Minsk, 2019, pp. 47–48.

14. Baker-Jarvis J. Vanzura E. J., Kissick W. A. Improved technique for determining complex permittivity with the transmission/reflection method. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, 1990, vol. 38, no. 8, pp. 1096–1103.

Информация об авторах

Любимов Александр Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lubimov@belstu.by

Ленартович Лилия Алексеевна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lenartovich@belstu.by

Касперович Ольга Михайловна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by

Петрушеня Александр Федорович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: petraf@belstu.by

Авраменко Никита Алексеевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: 31500003@belstu.by

Горохов Глеб Викторович – младший научный сотрудник лаборатории «НаноЭлектроМагнетизм». Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета (220030, г. Минск, ул. Бобруйская, 11, Республика Беларусь). E-mail: glebgorokhov@yandex.ru

Быченко Дмитрий Сергеевич – кандидат физико-математических наук, заведующий физико-технической лабораторией. Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета (220030, г. Минск, ул. Бобруйская, 11, Республика Беларусь). E-mail: dzmitrybychanok@yandex.by

Кужир Полина Павловна – кандидат физико-математических наук, заведующая лабораторией «НаноЭлектроМагнетизм». Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета (220030, г. Минск, ул. Бобруйская, 11, Республика Беларусь). E-mail: polina.kuzhir@gmail.com

Information about the authors

Liubimau Aliaksandr Gennadievich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of polymer composite materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lubimov@belstu.by

Lenartovich Liliya Alekseevna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of polymer composite materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lenartovich@belstu.by

Kasperovich Volha Mikhailovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of polymer composite materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by

Petrushenya Aleksandr Phedorovich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of polymer composite materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petraf@belstu.by

Avramenko Nikita Alekseevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 31500003@belstu.by

Gorokhov Gleb Viktorovich – Junior Researcher, NanoElectroMagnetics laboratory. Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (11, Bobruiskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: glebgorokhov@yandex.ru

Bychanok Dzmitry Syarheevich – PhD (Physics), Head of Physical-technical laboratory. Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (11, Bobruiskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dzmitrybychanok@yandex.by

Kuzhir Polina Pavlovna – PhD (Physics), Head of NanoElectroMagnetics laboratory. Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (11, Bobruiskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: polina.kuzhir@gmail.com

Поступила 11.11.2019

УДК 661.489+66.021.2.065.5

А. Н. Гаврилюк, О. Б. Дормешкин, А. Н. Писаренко, М. С. Мохорт
Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФТОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ ПУТЕМ
РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ**

На основании выполненного литературного обзора и анализа действующего производства установлены основные параметры, влияющие на кристаллизацию фтористого алюминия. Представлены особенности массовой кристаллизации, ее этапы, влияние условий кристаллизации на размер кристаллов, а также приведена информация об особенностях кристаллизации фтористого алюминия в зависимости от способа его получения и режима кристаллизации.

Изучена технология получения фтористого алюминия из гексафторкремниевой кислоты и гидроксида алюминия и процессы массовой кристаллизации, протекающие в многокомпонентных водно-солевых системах, образующихся на различных стадиях производства в результате химического взаимодействия компонентов системы и последующих стадий производства. Экспериментально доказана возможность получения крупнокристаллического фтористого алюминия путем регулирования технологического режима отдельных стадий и установлен оптимальный режим кристаллизации фтористого алюминия, обеспечивающий размер образующихся кристаллов более 45 мкм. При этом, согласно системе электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, содержание AlF_3 во всех образцах составляло не менее 95,7 мас. %.

Путем сравнительного анализа фракционного состава образцов, отобранных после барабанного вакуум-фильтра и после печи с «кипящим» слоем, доказано, что товарный продукт за время сушки и процессов газоочистки не подвергается измельчению.

Ключевые слова: фтористый алюминий, кристаллизация, параметры, режим, степень пересыщения, нейтрализация, мольное отношение, фильтрация, расходные нормы, сушка, свойства.

A. N. Hauryliuk, O. B. Dormeshkin, A. N. Pisarenko, M. S. Mokhart
Belarusian State Technological University

**ANALYSIS OF THE POSSIBILITY OF PRODUCING LARGE-CRYSTAL
FLUORINE ALUMINUM BY REGULATING THE TECHNOLOGICAL MODE
OF INDIVIDUAL STAGES**

Based on the literature review and analysis of the existing production, the main parameters are established that affect the crystallization of aluminum fluoride. The features of mass crystallization, its stages, the influence of crystallization conditions on the crystal size are presented, as well as information on the crystallization features of aluminum fluoride depending on the method of its preparation and crystallization mode.

The technology of producing aluminum fluoride from hexafluorosilicic acid and aluminum hydroxide and the processes of mass crystallization that occur in multicomponent water-salt systems formed at various stages of production as a result of the chemical interaction of system components and subsequent stages of production are studied. The possibility of obtaining coarse crystalline aluminum fluoride by adjusting the technological mode of individual stages has been experimentally proved, and the optimum crystallization mode of aluminum fluoride has been established, which ensures the size of the crystals formed is more than 45 microns. Moreover, according to the electronic probe energy dispersive X-ray fluorescence analysis system, the AlF_3 content in all samples was not less than 95.7 mas. %.

It is proved, by comparative analysis of the fractional composition of samples taken after a drum vacuum filter and after a fluidized bed furnace, that a marketable product is not subjected to grinding during drying and gas purification processes.

Key words: aluminum fluoride, crystallization, parameters, mode, degree of supersaturation, neutralization, molar ratio, filtration, consumption rates, drying, properties.

Введение. Фтористые соединения занимают одно из важнейших мест в современной химической технологии и технике. Фтор является обязательным спутником фосфорсодержащего

сырья. Запасы фтора в фосфатном сырье более чем в 100 раз превышают его запасы в составе плавикового шпата. Объясняется это тем, что запасы фосфоритов преобладают над запасами

флюорита. Химически чистый кальцийфторопатит содержит 42,23% P_2O_5 , 55,64% CaO и 3,77% F .

В настоящее время большая часть фосфатного сырья перерабатывается в удобрения серноокислотным способом. Также имеет место переработка фосфатов азотнокислотным разложением и термическим способом. При этом основное количество фтора выделяется в газообразном виде. Улавливание фтора имеет важнейшее как экологическое, так и экономическое значение. Фтористые газы в производстве фосфорных удобрений поглощают главным образом водой с получением кремнефтористоводородной кислоты, которая служит промежуточным продуктом для получения фторида алюминия, криолита и ряда других продуктов.

В настоящее время все предприятия, перерабатывающие фтористый алюминий, предъявляют все более жесткие требования к его потребительским свойствам, в частности к размеру кристаллов. Поэтому целью исследований, результаты которых представлены в настоящей статье, явилось изучение возможности получения крупнокристаллического фтористого алюминия путем регулирования технологического режима отдельных стадий.

Производство технического фтористого алюминия на большинстве предприятий осуществляется нейтрализацией гидроксида алюминия гексафторкремниевой кислотой с последующим отделением суспензии от кремнегеля, дальнейшей кристаллизацией, фильтрацией и сушкой пасты.

Однако производству фтористого алюминия посвящено ограниченное количество работ, которые в основном направлены на изучение кинетики кристаллизации [1], установление влияния состава исходной смеси кислот на состав конечного продукта [2], решение технологических и экономических вопросов [3, 4]. В научно-технической литературе встречается несколько патентов, описывающих технологию его производства [5–11]. Эти данные не дают полной информации о технологическом режиме отдельных стадий производства с целью получения крупнокристаллического продукта с размером кристаллов более 45 мкм.

Поэтому результаты представленных исследований явились в свою очередь основанием для выбора оптимального режима производства кристаллического фтористого алюминия, обеспечивающего необходимый размер кристаллов производимого продукта. Объектом исследований выступала технология получения фтористого алюминия из гексафторкремниевой кислоты и гидроксида алюминия и процессы, протекающие в многокомпонентных водно-соле-

вых системах, образующихся на различных стадиях производства в результате протекания химического взаимодействия компонентов системы, а также стадия кристаллизации целевого продукта – фтористого алюминия.

Основная часть. Сырьем для производства фтористого алюминия являлись песок тригидрата оксида алюминия (влажный) в соответствии с ТУ 1711-069-00196368 и кислота гексафторкремниевая производства ОАО «Гомельский химический завод» (ГХЗ), с содержанием H_2SiF_6 не менее 12,5 мас. %.

Исследование физико-химических особенностей процессов, лежащих в основе получения фтористого алюминия путем нейтрализации гексафторкремниевой кислоты гидроксидом алюминия, проводили следующим образом.

Стадию нейтрализации гексафторкремниевой кислоты гидроксидом алюминия осуществляли периодически в термостатируемом реакторе с перемешивающим устройством объемом 1000 мл. На стадии нейтрализации варьировали следующие параметры: молярное соотношение $Al(OH)_3 : H_2SiF_6$ от 1,8 до 2,1, температура ввода реагентов от 70 до 90°C, продолжительность стадии нейтрализации 20–25 мин, скорость перемешивания от 50 до 100 об./мин.

Первоначально в реактор вносилась гексафторкремниевая кислота, которая подогревалась до заданной температуры, по достижению которой в реактор вводили гидроксид алюминия. Взаимодействие гексафторкремниевой кислоты с гидроксидом является экзотермическим процессом: за счет теплоты реакции температура реакционной смеси достигает 85–100°C. Продолжительность процесса от начала загрузки до фильтрации полученной суспензии составляла 20–25 мин.

После окончания стадии нейтрализации суспензию сразу подавали на горячее фильтрование. На фильтре происходило отделение осадка кремнегеля от пересыщенного раствора фтористого алюминия. Осадок кремнегеля промывался, высушивался и складировался в емкости для кремнегеля. Основной раствор переносился в реактор-кристаллизатор объемом 1000 мл, снабженный магнитной мешалкой и работающий в периодическом режиме. Температура раствора в кристаллизаторе изменялась в интервале 80–95°C. Контроль температуры осуществлялся датчиком, помещенным в раствор.

Для получения более крупных быстроосаждающихся кристаллов в кристаллизатор вводили «затравку» кристаллов AlF_3 в количестве 15% от расчетного количества получаемого AlF_3 при синтезе. На стадии кристаллизации варьировали следующие параметры: температура кристаллизации от 80 до 100°C, скорость

перемешивания от 40 до 75 об./мин, абсолютное пересыщение от 4 до 9. Образовавшаяся при кристаллизации суспензия, состоящая из кристаллов AlF_3 и маточного раствора фтористого алюминия, подавалась на фильтрацию для отделения готового продукта от маточника. В целях сохранения первоначального размера кристаллов их сушка осуществлялась на воздухе. В полученном продукте определяли гранулометрический состав, для чего использовали лазерный микроанализатор размеров частиц ANALYSET-TE 22 NanoTec plus фирмы Fritsch GmbH (Германия).

Результаты исследований влияния параметров стадии нейтрализации гексафторкремниевой кислоты на размер кристаллов фтористого алюминия показали, что наиболее крупные кристаллы фторида алюминия образуются при мольном отношении $Al(OH)_3 : H_2SiF_6$, равном 2 (рис. 1, в, рис. 2, в). При данных условиях образуется полидисперсный состав с размером частиц от 5 до 200 мкм, в то время как при других мольных соотношениях, за исключением опыта (рис. 2, б), максимальный размер частиц достигал 150 мкм. При этом более 75% частиц имеют размер более 45 мкм, в то время как в остальных опытах не более 65%. Данный факт можно объяснить негативным влиянием непрореагировавшей части гексафторкремниевой кислоты на скорость роста отдельных граней кристалла, его габитус и т. п. Следовательно, для выполнения последующих синтезов принимали мольное соотношение, равным 2. Необходимо отметить, что с повышением температуры кристаллизации содержание крупнокристаллического продукта увеличивается независимо от мольного отношения исходных компонентов и происходит сужение диапазона дисперсности частиц по размерам.

При изучении влияния температуры нейтрализации на процесс кристаллизации фтористого алюминия синтезы проводили при тех же параметрах, что и в предыдущей серии опытов, за исключением начальной температуры нейтрализации, которая варьировалась в интервале 70–90°C. Так, с повышением начальной температуры нейтрализации установлено сужение гранулометрического диапазона распределения частиц по размерам с 5–200 до 20–125 мкм, при этом доля частиц с размером более 45 мкм увеличилась с 75 до 85%. Данный результат обусловлен тем, что при более низкой начальной температуре нейтрализации температура получаемой суспензии, отправляемой на отделение кремнегеля, ниже, а фтористый алюминий начинает кристаллизоваться уже на стадии фильтрации кремнегеля и основной раствор необходимо подогреть до 80°C.

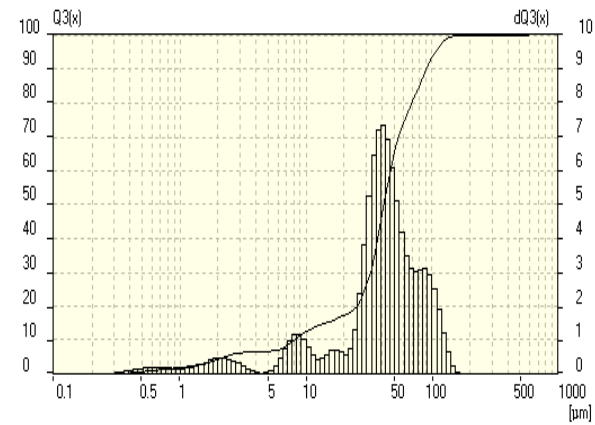
Из литературы известно [12], что изменение температуры влияет как на скорость образования зародышей, так и на скорость их роста, причем в большей степени это воздействие проявляется в процессе возникновения зародышей. Так, с повышением температуры кристаллизации увеличивается средний размер кристаллов, о чем и свидетельствуют полученные результаты.

Изучение влияния продолжительности процесса нейтрализации в интервале варьирования 20–30 мин и скорости перемешивания в диапазоне 50–100 об./мин не показало заметного воздействия на размер частиц кристаллизующегося фторида алюминия. Данные параметры влияют на полноту протекания процесса нейтрализации и, соответственно, на выход целевого продукта.

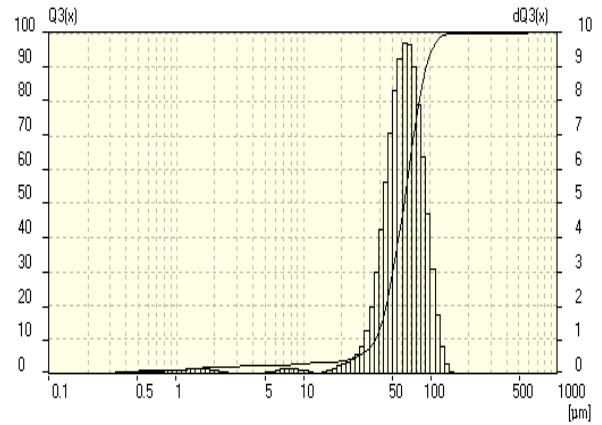
При выполнении серии экспериментов по исследованию воздействия параметров стадии нейтрализации гексафторкремниевой кислоты на размер кристаллов фтористого алюминия установлено, что существенное влияние на размер частиц фтористого алюминия оказывают такие параметры, как мольное отношение $Al(OH)_3 : H_2SiF_6$ и начальная температура нейтрализации. Изучено влияние отдельных параметров на фракционный состав конечного продукта и установлено, что мольное соотношение должно быть равным 2, а начальная температура нейтрализации должна быть не менее 80°C, что позволит получить максимально крупные частицы фтористого алюминия. При этом продолжительность процесса нейтрализации и скорость перемешивания на данной стадии существенного влияния на размер частиц не оказывают.

Результаты исследований влияния параметров стадии кристаллизации фтористого алюминия на размер его кристаллов показали, что с повышением температуры кристаллизации до 95°C наблюдается значительное увеличение размера частиц (таблица). Так, при температуре кристаллизации 80°C образуется полидисперсный состав с размером частиц от 5 до 200 мкм, а при 95°C – от 5 до 500 мкм, при этом средний размер частиц увеличился с 60 до 85 мкм.

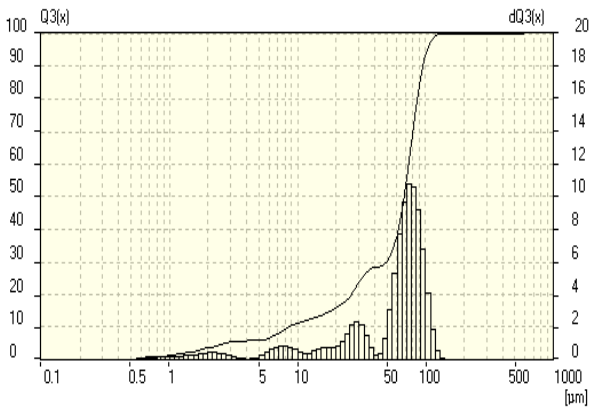
Это подтверждается результатами проведенных Л. Н. Матусевичем и Н. П. Блиновой исследований, показывающих, что кристаллизация солей в области более высоких температур при прочих равных условиях способствует увеличению среднего размера кристаллов в продукте. Так, с повышением температуры кристаллизации увеличивается средний размер кристаллов, о чем свидетельствуют полученные результаты. Следовательно, процесс кристаллизации необходимо вести при более высоких температурах.



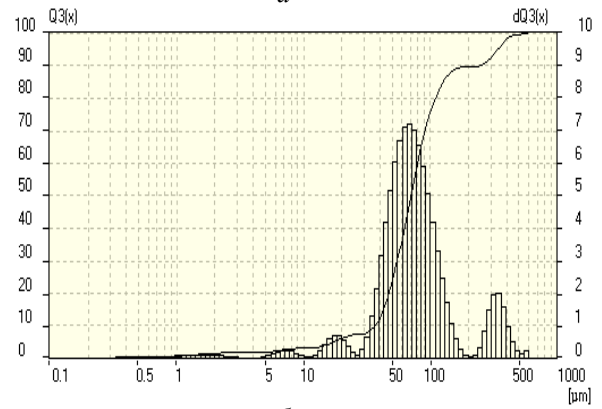
a



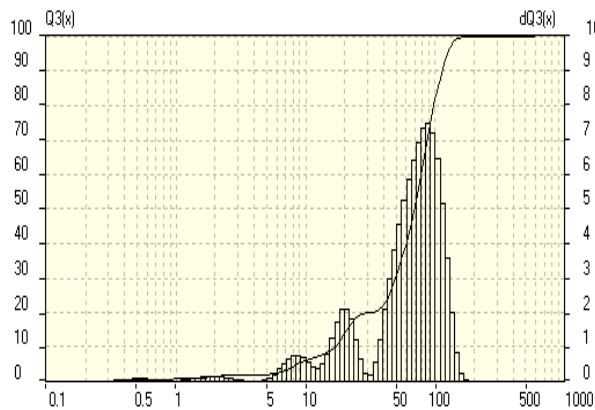
a



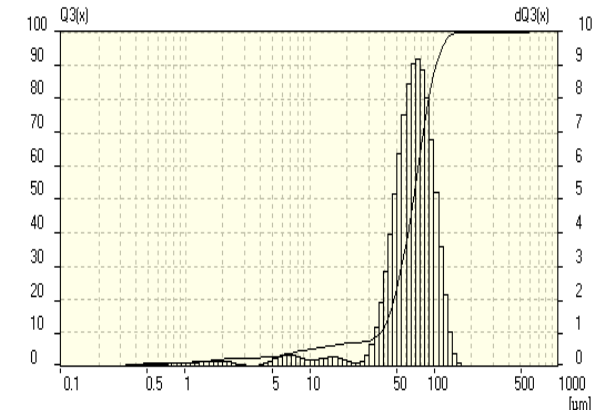
б



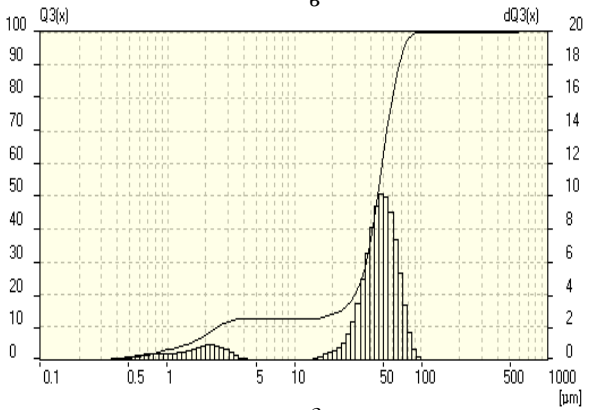
б



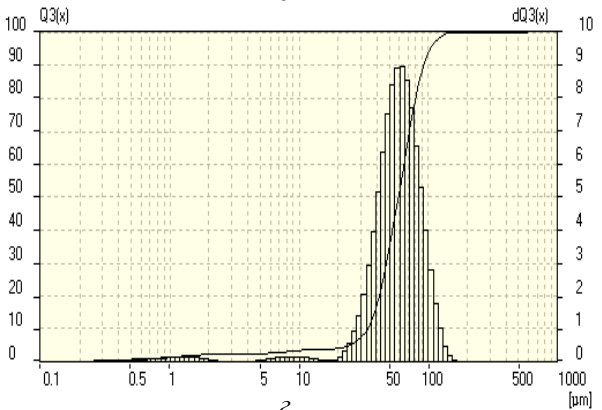
в



в



г



г

Рис. 1. Гистограммы распределения кристаллов фторида алюминия по размерам в зависимости от мольного соотношения $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{H}_2\text{SiF}_6$ при 80°C :
a – 1,8; *б* – 1,9; *в* – 2,0; *г* – 2,1

Рис. 2. Гистограммы распределения кристаллов фторида алюминия по размерам в зависимости от мольного соотношения $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{H}_2\text{SiF}_6$ при 90°C :
a – 1,8; *б* – 1,9; *в* – 2,0; *г* – 2,1

**Распределение кристаллов фторида алюминия
по размерам в зависимости
от температуры кристаллизации**

Фракционный состав, мкм	Содержание фракции заданного состава в образце, мас. %, при соответствующей температуре кристаллизации		
	80°C	90°C	95°C
0,05–1	0,71	1,00	1,04
1–2	0,69	0,87	1,03
2–3	0,52	1,13	1,17
3–4	0,08	0,90	1,01
4–5	0,05	0,62	0,72
5–10	4,01	1,72	1,85
10–20	7,95	4,62	1,86
20–50	15,87	52,05	19,03
50–100	51,41	37,05	49,56
>100	18,71	0,04	22,73

При изучении влияния скорости перемешивания на процесс кристаллизации фтористого алюминия синтеза проводили при аналогичных параметрах, что и в предыдущей серии опытов, за исключением скорости перемешивания на стадии кристаллизации, которая изменялась от 40 до 75 об./мин.

Результаты гранулометрического анализа образующихся кристаллов фторида показали, что с увеличением скорости перемешивания на стадии кристаллизации наблюдается уменьшение максимального и среднего размера кристаллов фторида алюминия с 70 до 50 мкм. Это объясняется тем, что с повышением числа оборотов мешалки должна увеличиваться скорость образования зародышей за счет инерционного выброса неустойчивых «дозародышей» из обедненных и нагретых вследствие их образования участков материнской среды в соседние более богатые и холодные участки, где значительно облегчается рост зародышей до устойчивых размеров. Однако повышение интенсивности движения раствора увеличивает и скорость роста кристаллов за счет ускорения диффузионного переноса кристаллизующегося вещества к их граням. Плавное уменьшение среднего размера кристаллов с увеличением скорости размешивания указывает, прежде всего, на то, что количественное влияние скорости движения раствора как на скорость роста кристаллов, так и на скорость образования зародышей примерно одинаково.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что характер гидродинамики движения раствора при перемешивании на стадии кристаллизации является одним из важнейших факторов, который оказывает влияние на конечный размер кристаллов. Чем меньше скорость вращения мешалки, обеспечивающая нахождение твердых частиц во взвешенном со-

стоянии, тем более крупные кристаллы будут образовываться.

Увеличение продолжительности разложения с 4 до 6 ч не оказало влияния на размер образующихся кристаллов, что свидетельствует о завершении основной фазы кристаллизации.

Изменение абсолютного пересыщения обусловлено концентрацией используемой гексафторкремниевой кислоты и возможно только с 0 до 11,846, однако на стадии кристаллизации фторида алюминия используется кислота с диапазоном концентрации 12,5–16,0 мас. %. Поскольку использование кислоты с концентрацией менее 12,5 мас. % в дальнейшем вызывает образование активного диоксида кремния, что ухудшает процессы фильтрации и отмывки осадка, а более 16 мас. % может привести к кристаллизации фторида алюминия и потере его при фильтрации [13]. Данным концентрациям соответствуют следующие значения абсолютного пересыщения: 8,948 и 11,846. Такое незначительное изменение значения абсолютного пересыщения не оказывает влияния на скорость роста кристаллов.

Кроме того, в литературе имеется информация, что значимый эффект увеличения размера кристаллов наблюдается только при существенном изменении абсолютного пересыщения (в разы), поэтому в рамках производства фтористого алюминия абсолютное пересыщение не оказывает значительного влияния на размер кристаллов.

На основании исследования влияния параметров на различных стадиях производства фтористого алюминия на размер образующихся кристаллов установлены оптимальные значения технологических параметров:

- мольное отношение $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{H}_2\text{SiF}_6$ на стадии нейтрализации, равное 2;
- начальная температура стадии нейтрализации – не менее 80°C;
- температура кристаллизации – 95°C;
- скорость вращения мешалки на стадии кристаллизации – 40 об./мин, обеспечивающие получение кристаллического фторида алюминия, соответствующего ТУ ВУ 400069905.040-2010.

При оптимальных значениях технологических параметров был проведен опыт с целью сравнения полученного продукта с представленными заводскими образцами (ГХЗ). Для опыта, результаты которого представлены на рис. 3, приняты следующие значения технологических параметров:

- 1) мольное отношение $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{H}_2\text{SiF}_6$ на стадии нейтрализации, равное 2;
- 2) начальная температура стадии нейтрализации – не менее 80°C;
- 3) скорость вращения мешалки на стадии нейтрализации – 60 об./мин;

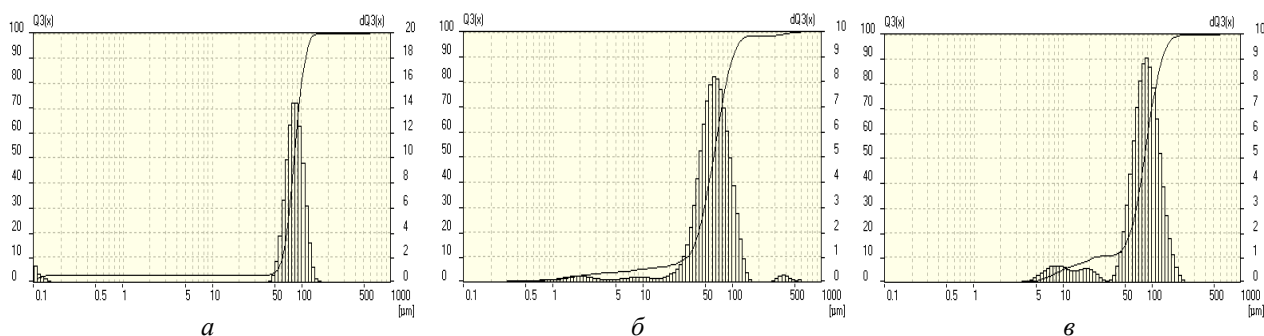


Рис. 3. Гистограммы распределения кристаллов фторида алюминия по размерам:

a – образец, синтезированный при оптимальных параметрах технологического режима;

б – образец фтористого алюминия с барабанного вакуум-фильтра, представленный специалистами ГХЗ;

в – образец фтористого алюминия после сушилки с «кипящим» слоем, представленный специалистами ГХЗ

4) продолжительность процесса нейтрализации – 20 мин;

5) температура кристаллизации – 95°C;

6) скорость вращения мешалки на стадии кристаллизации – 40 об./мин;

7) продолжительность процесса нейтрализации – 4 ч.

Из полученных результатов следует, что образец продукта, синтезированного при оптимальных параметрах технологического режима, имеет более узкий фракционный состав, изменяющийся от 40 до 140 мкм, при этом содержание частиц размером более 45 мкм превышает 95%. А промышленный образец фтористого алюминия с барабанного вакуум-фильтра, представленный специалистами ГХЗ, имеет полидисперсный состав большого диапазона (от 1 до 180 мкм), при этом содержание частиц размером более 45 мкм не превышает 80%.

Сравнительный анализ фракционного состава образцов фтористого алюминия после барабанного вакуум-фильтра (рис. 3, *б*) и после сушилки с «кипящим» слоем (рис. 3, *в*), представленных специалистами ГХЗ, показывает, что содержание мелкой фракции изменяется незначительно, поэтому предположения об измельчении продукта за время сушки и процессов газоочистки не подтверждаются. Необходимо также отметить, что представленные образцы (скорее всего) не являются образцами одного синтеза, так как отбирались в одно время, что сказывается на достоверности результатов.

По результатам электронно-микроскопических исследований были определены формы и внешний вид полученных кристаллов образцов фтористого алюминия, фракционный состав которых представлен на рис. 3. В частности, форма и морфология кристаллов продукта, образующихся при нейтрализации гексафторкремниевой кислоты гидроксидом алюминия, не имеют существенных различий в зависимости от режима кристаллизации, который влияет только на размер кристаллов. В основном это

частицы эллипсоподобной формы различных размеров. Наибольшая доля мелких кристаллов наблюдается у образца фтористого алюминия с барабанного вакуум-фильтра, представленного специалистами ГХЗ. У двух других образцов большой разницы в размерах и дисперсности состава нет.

Вывод. По результатам выполненных исследований можно сделать вывод, что основными параметрами, влияющими на размер образующихся кристаллов, являются природа кристаллизующей соли, интенсивность перемешивания, степень пересыщения раствора, температура кристаллизации и наличие примесей. Одними из главных параметров, оказывающих существенное влияние на скорость роста отдельных граней кристалла и его габитус, являются температура и интенсивность перемешивания. Это связано с влиянием температуры как на скорость образования зародышей, так и на скорость их роста, причем в большей степени это воздействие проявляется в процессе роста кристаллов, так как при повышении температуры рост кристаллов ускоряется в большей степени, чем процесс образования зародышей.

Характер роста и размер образующихся кристаллов определяется не только стадией кристаллизации, но и стадией нейтрализации гексафторкремниевой кислоты гидроксидом алюминия. Экспериментально установлено, что основными параметрами, влияющими на размер кристаллов фторида алюминия, являются мольное отношение $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{H}_2\text{SiF}_6$ на стадии нейтрализации, начальная температура стадии нейтрализации, температура кристаллизации и скорость вращения мешалки на стадии кристаллизации. Установлены оптимальные значения данных параметров, которые обеспечивают получение кристаллического фторида алюминия, соответствующего ТУ ВУ 400069905.040-2010, с фракционным составом, изменяющимся в интервале от 40 до 140 мкм, и содержание частиц размером более 45 мкм свыше 95 мас. %.

Литература

1. Пинаевская Е. Н., Бокастов Г. М. Изучение кинетики кристаллизации фторида алюминия // Труды Уральского научно-исследовательского химического института. 1968. № 17. С. 13–18.
2. Петлин И. В. Кристаллизация фторида алюминия // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2012. № 1 (2). С. 45–48.
3. Дьяченко А. Н., Петлин И. В. Техничко-экономическая оценка эффективности производства фторида алюминия // Известия Томского политехнического университета. 2011. № 6. С. 36–39.
4. Модернизация производства получения фторида алюминия / А. Н. Дьяченко [и др.] // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317, № 3. С. 69–72.
5. Способ получения фторида алюминия: а. с. 1724578 СССР, С 01 F 7/50. № 4786546/26; заявл. 29.01.1990; опубл. 07.04.1992 // Открытия. Изобрет. 1992. № 5.
6. Producing aluminum fluoride: copyright certificate 2275. No. 3057681; apply 13.01.1960; publish 09.10.1962 // United States Patent. 1962. No. 8.
7. Process for manufacturing aluminum fluoride: copyright certificate 209731. No. 3855401; apply 20.12.1971; publish 17.12.1974 // United States Patent. 1974. No. 11.
8. Способ получения диоксида кремния и фторида алюминия: а. с. 1741622 СССР, С 01 В 33/12, С 01 F 7/50. № 4867883/26; заявл. 21.09.1990; опубл. 15.06.1992 // Открытия. Изобрет. 1992. № 22.
9. Continuous process for obtaining aluminium fluoride by reacting fluosilicic acid with an aluminous material: copyright certificate 363872. No. 3887693; apply 25.05.1973; publish 03.06.1975 // United States Patent. 1975. No. 9.
10. A process for manufacturing of aluminium fluoride: PCT/IN2009/000031 / Aditya Birla Science & Technology Co. Limited. WO 2009/113089 A2; apply 14.01.2008; publish 17.09.2009 // World Intellectual Property Organization – International Bureau.
11. Process for producing aluminum fluoride particles: copyright certificate 08/970474. No. 6080210; apply 14.11.1997; publish 27.07.2000 // United States Patent. 2000. No. 21.
12. Хамский Е. В. Кристаллизация в химической промышленности. М.: Химия, 1969. 344 с.
13. Гузь С. Ю. Производство криолита, фтористого алюминия и фтористого натрия. М.: Металлургия, 1964. 238 с.

References

1. Pinaevskaya E. N., Bokastov G. M. Studying the kinetics of crystallization of aluminum fluoride. *Trudy Ural'skogo nauchno-issledovatel'skogo khimicheskogo instituta* [Proceedings of the Ural Scientific Research Chemical Institute], 1968, no. 17, pp. 13–18 (In Russian).
2. Petlin I. V. Crystallization of aluminum fluoride. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [University News. Applied Chemistry and Biotechnology], 2012, no. 1 (2), pp. 45–48 (In Russian).
3. D'yachenko A. N., Petlin I. V. Feasibility study of aluminum fluoride production efficiency. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [News of Tomsk Polytechnic University], 2011, no. 6, pp. 36–39 (In Russian).
4. D'yachenko A. N., Kraydenko R. I., Petlin I. V., Travin B. M. Modernization of production of aluminum fluoride. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [News of Tomsk Polytechnic University], 2010, vol. 317, no. 3, pp. 69–72 (In Russian).
5. Alekseev A. I., Artomasov B. A., Nagolov D. G., Sobolev V. N., Borisov B. S. *Sposob polucheniya ftorida alyuminiya* [A method of producing aluminum fluoride]. Copyright certificate, no. 1724578, 1992.
6. Donald C. Gernes, Los Gatos, William R. King. Producing aluminum fluoride. Copyright certificate, no. 2275, 1962.
7. Hiroshi Aiso, Takumi Takemura, Toshinobu Takeuchi. Process for manufacturing aluminum fluoride. Copyright certificate, no. 209731, 1974.
8. Nazarov Yu. V., Gromova I. N., Gordienko V. S., Chencov V. S. *Sposob polucheniya dioksida kremniya i ftorida alyuminiya* [The method of producing silicon dioxide and aluminum fluoride]. Copyright certificate, no. 1741622, 1992.
9. Nevado A. E., Lago E. C., Hernandez J. G. Continuous process for obtaining aluminium fluoride by reacting fluosilicic acid with an aluminous material. Copyright certificate, no. 363872, 1975.
10. A process for manufacturing of aluminium fluoride: PCT/IN2009/000031 / Aditya Birla Science & Technology Co. Limited. WO 2009/113089 A2. *World Intellectual Property Organization – International Bureau*.
11. Motohiko Asano, Toyohiro Nawata, Masahiro Numata, Koji Okamoto, Takashi Goda, Kazuyoshi Kamata. Process for producing aluminum fluoride particles. Copyright certificate, no. 08/970474, 2000.

12. Khamskiy E. V. *Kristallizatsiya v khimicheskoy promyshlennosti* [Crystallization in the chemical industry]. Moscow, Khimiya Publ., 1969. 344 p.

13. Guz' S. Yu. *Proizvodstvo kriolita, floristogo alyuminiya i floristogo natriya* [Production of cryolite, aluminum fluoride and sodium fluoride]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1964. 238 p.

Информация об авторах

Гаврилюк Андрей Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gavrilyuk@belstu.by

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Писаренко Артур Николаевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pissaro311@gmail.com

Мохорт Марк Сергеевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: markmohort@gmail.com

Information about the authors

Hauryliuk Andrei Nikolaevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gavrilyuk@belstu.by

Dormeshkin Oleg Borisovich – DSc (Engineering), Professor, Vice-Rector for Research. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Pisarenko Artur Nikolaevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pissaro311@gmail.com

Mokhart Mark Sergeevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: markmohort@gmail.com

Поступила 11.11.2019

В. Я. Прушак¹, Н. Ю. Кондратчик², Н. А. Высоцкая¹

¹ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством»

²Барановичский государственный университет

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ
ПО УВЕЛИЧЕНИЮ ВЫПУСКА ГРАНУЛИРОВАННОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ВАЛКОВЫХ ПРЕССОВ,
ИЗГОТАВЛИВАЕМЫХ В ЗАО «СОЛИГОРСКИЙ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ С ОПЫТНЫМ ПРОИЗВОДСТВОМ»**

ОАО «Беларуськалий» успешно выполняет масштабную инвестиционную программу по модернизации, реконструкции и строительству новых объектов производства. Для реализации намеченной программы предусматривается максимально эффективное использование минерального сырья, производство высококачественной конкурентоспособной продукции и расширение ее ассортимента, создание и освоение нового высокотехнологичного производства, сохранение достигнутых позиций на внешнем рынке.

Гранулирование улучшает физические и агрохимические свойства KCl: он не пылит при перегрузке, меньше слеживается, легко рассеивается и лучше усваивается растениями. Благодаря этому гранулированный KCl можно хранить и перевозить навалом, без упаковки и вносить в почву туковыми сеялками, что снижает расходы на перевозку и внесение его в почву.

В рамках технического перевооружения в отделениях грануляции вместо изношенных валц-прессов фирмы «Цемаг-Цайтц» установлены высокопроизводительные прессы ПВП 1000×650 МУ. Замена прессов позволила увеличить объем производства гранулированных удобрений с 60 до 80% за 2016–2018 гг.

Основными и самыми быстро изнашивающимися элементами валкового пресса являются валки с формующими элементами на рабочих поверхностях. Предложенное исполнение формующих элементов в виде непрерывных круговых пазов с вогнутым дугообразным профилем помимо экономического эффекта способствует лучшему захвату прессуемого материала и более равномерному его распределению по ширине валка, улучшает отделение спрессованного материала от валков. Выполнение формующих элементов переменной глубины с учетом распределения прессуемого материала по ширине валков приводит к повышению плотности конечного продукта и уменьшению объема просыпи.

Ключевые слова: гранулирование, хлористый калий, валки, пресс, бандаж.

V. Ya. Prushak¹, N. Yu. Kondratchik², N. A. Vysotskaya¹

¹JSC “Soligorsk Institute of Resources Saving Problems with Pilot Production”

²Baranovichi State University

**DEVELOPMENT OF NEW TECHNICAL SOLUTIONS TO INCREASE
PRODUCTION OF GRANULATED POTASSIUM CHLORIDE
WITH APPLICATION OF ROLL COMPACTORS MANUFACTURED
BY JSC “SOLIGORSK INSTITUTE OF RESOURCES SAVING PROBLEMS
WITH PILOT PRODUCTION”**

JSC “Belaruskali” successfully implements a large-scale investment program for the modernization, construction and reconstruction of new production facilities. To implement the planned program, the most efficient use of mineral raw materials, the production of high-quality competitive products and the expansion of its assortment, the creation and development of a new high-technology production, and the maintenance of achieved positions in the foreign market were provided.

Granulation improves the physical and agrochemical properties of KCl: it does not dust during overload, less cakes, easily disperses and is better absorbed by plants. Due to this, granular KCl can be stored and transported in bulk, without packaging and applied to the soil with fertilizer seeders, which reduces the cost of transportation and its introduction into the soil.

As part of the technical re-equipment in the granulation departments, instead of the worn-out roller presses of the “Zemag-Zeitz” company, high-performance PVP 1000×650 MU compactors were installed. Replacement of the equipment allowed to increase the volume of the production of granular fertilizers from 60 to 80% in the period 2016–2018.

The main and most rapidly wearing elements of the roller press are rollers with forming elements on the working surfaces. The proposed implementation of the forming elements in the form of continuous circular grooves with a concave arch profile in addition to the economic effect contributes to a bet-

ter grip of the pressed material and its more uniform distribution along the width of the roller, improves separation of the pressed material from the rollers. The implementation of the forming elements of variable depth, taking into account the distribution of the pressed material along the width of the rollers, helps to increase the density of the final product and reduce the volume of spillage.

Key words: granulation, potassium chloride, rolls, press, bandage.

Введение. Стратегическими приоритетами Республики Беларусь являются рост эффективности производства, его диверсификация, инновационное развитие, расширение географии поставок, форм и способов продаж.

ОАО «Беларуськалий» успешно выполняет масштабную инвестиционную программу по модернизации, реконструкции и строительству новых объектов производства. Для реализации намеченной программы предусматривалось максимально эффективное использование минерального сырья, производство высококачественной конкурентоспособной продукции и расширение ее ассортимента, создание и освоение нового высокотехнологичного производства, сохранение достигнутых позиций на внешнем рынке (таблица).

Производство калийных удобрений за 2009–2018 гг.

Год	Производство калийных удобрений, млн т/год
2009	3,987
2010	8,565
2011	8,901
2012	8,038
2013	7,076
2014	10,377
2015	10,494
2016	10,016
2017	11,518
2018	12,154

Решением задачи диверсификации явился выход на новые сегменты рынка минеральных удобрений и химических продуктов с целью получения дополнительной прибыли, а также снижения рисков неустойчивого спроса на хлорид калия.

Процесс гранулирования – одна из наиболее важных операций в производстве минеральных удобрений. Поэтому технологии, предназначенные для гранулирования, направлены на создание новых конструкций машин, аппаратов, на оптимизацию их конструктивных и технологических параметров. Технологический процесс производства сформованных тел зачастую предусматривает совмещенные технологические операции: смешения, формования, классификации, сушки и др. [1, 2].

Основная часть. ОАО «Беларуськалий» постоянно увеличивает долю производства

гранулированных удобрений. Проведенная до 2016 г. модернизация отделений грануляции на обогатительных фабриках позволила увеличить производство гранулированного продукта до 60% в общем объеме.

В рамках технического перевооружения в отделениях грануляции вместо изношенных вальц-прессов фирмы «Цемаг-Цайтц» установлены высокопроизводительные прессы ПВП 1000×650 МУ (производства ЗАО «СИПР с ОП»). Замена прессов позволила увеличить объем производства гранулированных удобрений с 60 до 80% за 2016–2018 гг. (рис. 1).

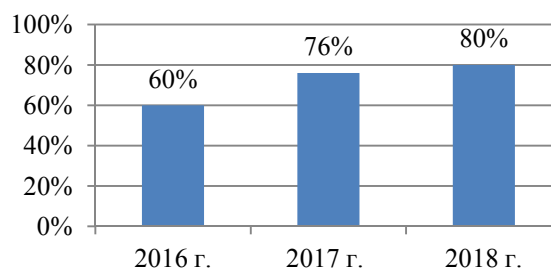


Рис. 1. Рост производства гранулированных удобрений

Применение гранулированного КСl (рис. 2) соответствует требованиям сельского хозяйства. Гранулирование улучшает физические и агрохимические свойства КСl: он не пылит при перегрузке, меньше слеживается, легко рассеивается и лучше усваивается растениями. Благодаря этому гранулированный КСl можно хранить и перевозить навалом, без упаковки и вносить в почву туковыми сеялками, что снижает расходы на перевозку и внесение его в почву. Гранулы обладают меньшей поверхностью на единицу массы по сравнению с порошкообразным продуктом, поэтому гранулированный КСl в меньшей мере вымывается почвенными водами.



Рис. 2. Гранулы хлористого калия

Хлористый калий можно прессовать при давлении 45 кН/см и расстоянии между валками 6 мм. Уменьшение толщины плитки (шульпы) приводит к снижению производительности пресса, а увеличение ее вызывает уменьшение прочности прессата и тем самым снижает выход частиц нужного класса.

Значительное влияние на выход прессата оказывают температура материала, его влажность и гранулометрический состав. Установлено, что высокий выход плитки и ее хорошая прочность достигаются при температуре КСI 100–110°C и влажности не более 0,5%.

Уплотнение материала от насыпной массы 1100–1300 до 2000 кг/м³ вызывает вытеснение воздуха в количестве до 0,5 м³ на 1000 кг КСI. Способ удаления воздуха существенно влияет на работу пресса и выход плитки. Удаление воздуха вниз приводит к разрыву шульпы и вызывает вибрацию пресса и снижение выхода плитки.

При удалении воздуха снизу вверх выше зоны прессования образуется кипящий слой, в результате чего уменьшается подача материала в зону прессования и производительность пресса падает. Образование кипящего слоя может быть уменьшено подпрессовкой материала загрузочным шнеком. Высокое содержание мелкодисперсных частиц (менее 0,063 мм) ухудшает прессование КСI.

Технология производства гранулированных калийных удобрений включает процесс прессования порошкообразного материала в рифленую ленту (пластину), которая далее подвергается дроблению и разделению на фракции по размерам. Эффективность этой технологии во многом зависит от совершенства применяемого прессового оборудования и долговечности основных исполнительных узлов. В калийном производстве вальцевание мелкозернистого хлористого калия осуществляется на валковых прессах. В Беларуси их проектирует и выпускает ЗАО «СИПР с ОП».

Производительность пресса пропорциональна окружной скорости валков. При высокой окружной скорости происходит растяжение спрессованной ленты, что приводит к ее разрушению. Оптимальная окружная скорость валков при прессовании КСI равна 0,8–1,2 м/с.

Выбор диаметра валков обусловлен рядом факторов: производительностью пресса, условиями сжатия прессуемого материала, необходимым давлением прессования. Так, с увеличением диаметра обеспечивается обжатие материала, уменьшается обратный поток материала из зоны формования, достигается более стабильная работа агрегата за счет статической и динамической жесткости, что особенно важно

при прессовании малопластичных материалов. Однако увеличение диаметра валков повышает расход энергии, усложняет изготовление и обработку их рабочей поверхности [3, 4]. Промышленные валковые прессы выпускаются с диаметром валка 150–1400 мм и его длиной до 1500 мм. При этом мощность привода составляет до 1000 кВт при усилиях прессования до 10 000 кН.

Валки прессов изготавливают цельными, с цельными и сегментными бандажными кольцами (рис. 3). Бандажи выпускают из легированной износостойчивой стали или легированного чугуна [5, 6]. Их наружная поверхность закаливается на глубину 18–25 мм, внутренняя область имеет меньшую твердость, что способствует поглощению энергии ударов и вибрации [4]. Сегментные бандажи состоят из сегментов, стянутых крепежными кольцами, что обеспечивает легкость монтажа и демонтажа, повышенную износостойкость при использовании твердых, но хрупких износостойчивых сталей, что трудно осуществить при изготовлении цельных цилиндрических бандажей. Кроме того, сегментные бандажи благодаря сборной конструкции облегчают компенсацию теплового расширения [7].



Рис. 3. Конструкции валков:
 а – цельный валок; б – бандажные кольца;
 в – сегментное бандажное кольцо

Валок может быть гладким либо иметь периодически расположенные выступы и углубления, форма которых определяет геометрию сформованного материала (рис. 4). Если поверхность валка имеет острые ребра, то в местах их расположения после прессования возможно растрескивание. Подушкообразная форма позволяет выровнять внутренние напряжения в материале [7].

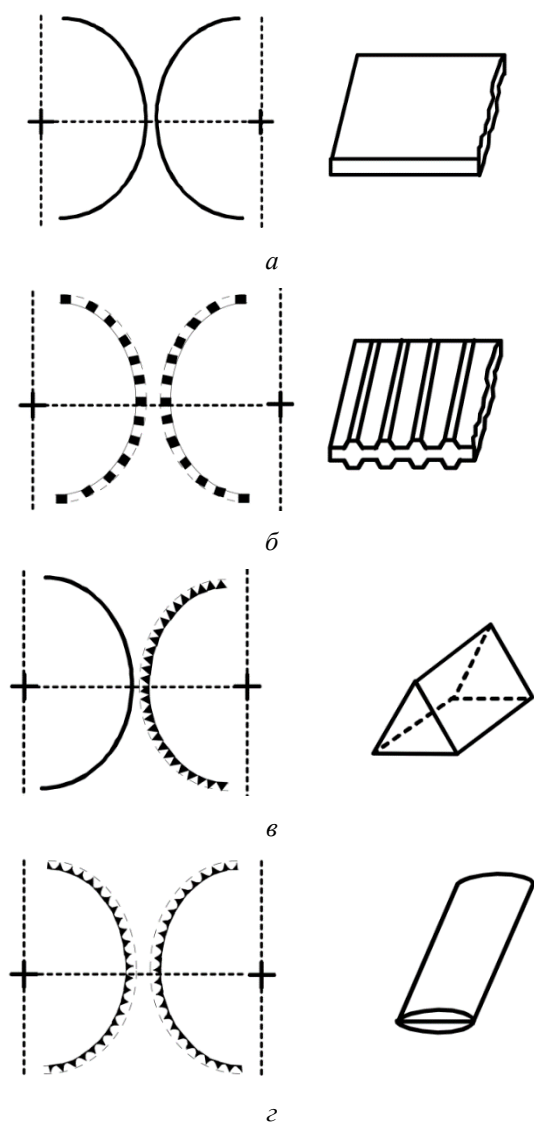


Рис. 4. Зависимость формы получаемой плитки от формы поверхности валка:
a – гладкая плитка; *б* – рифленая поверхность; *в* – призматическая форма; *г* – подушкообразная форма

Выбор геометрической формы и размеров формирующих элементов определяется следующими требованиями к спрессованным телам: технологическими (условиями сушки, обжига, транспортировки материала и др.); эксплуатационными (необходимостью снижения энергозатрат, связанных с восстановлением (заменой)

изношенных элементов, техническим обслуживанием и эксплуатацией оборудования); производственными (наиболее полным использованием поверхности валков, определяющих производительность валкового пресса).

Многие конструкции снабжены устройствами обогрева валков до 353–378 К в зависимости от прессуемого материала.

Основными и самыми быстро изнашивающимися элементами валкового пресса являются валки с формирующими элементами на рабочих поверхностях (рис. 5). Отсюда следует, что проблема повышения износостойкости и долговечности валков является весьма важной. Она актуальна еще и потому, что по мере износа, неравномерно распределенного по длине валков, происходит падение давления прессования на отдельных участках. Это приводит к повышению пористости и уменьшению плотности гранул, что в целом снижает качество и цену калийных удобрений. При этом возрастает также объем просыпи и сокращается доля выхода готового продукта.



Рис. 5. Общий вид валкового пресса производства ЗАО «СИПР с ОП»

Износостойкость валков (рис. 6) вальц-пресса определяет также непрерывность и производительность всего технологического цикла производства гранулированных удобрений [8]. В частности, замена изношенного комплекта валков (2 шт.) и последующая наладка пресса требуют остановки всего процесса гранулирования на 80–90 ч, что равносильно снижению объема производства калийных удобрений на 1360–1530 т.

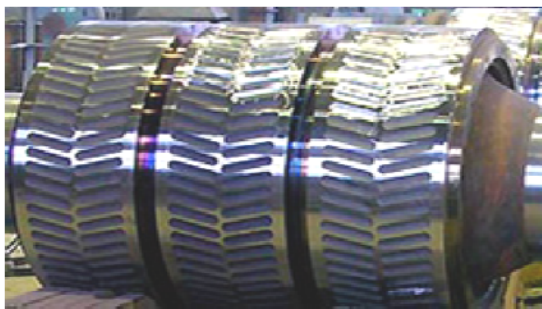


Рис. 6. Валок с формующими элементами на рабочих поверхностях

Результаты проведенного исследования были использованы в конструкции валков вальц-пресса ПВП 1000×650 МУ (рис. 7). Согласно результатам лабораторных испытаний, повышение износостойкости за счет сглаживания профиля формующих элементов составляет 15–20%, что равносильно продлению срока службы комплекта валков примерно на 5 месяцев – это первая составляющая экономического эффекта от внедрения результатов исследований.

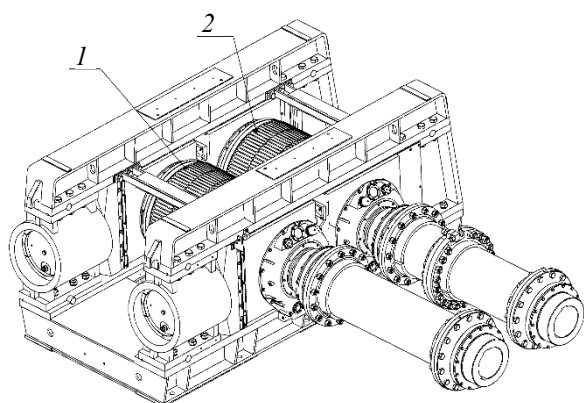


Рис. 7. Модернизированный вальцовый пресс ПВП 1000×650 МУ:

1, 2 – валки с формующими элементами, имеющими закругленные кромки

Вторая составляющая – сокращение суммарного времени, приходящегося на весь период эксплуатации пресса, обусловленного необходимостью замены валков после износа. Увеличение межремонтного периода позволит повысить производительность технологического процесса производства гранулированных удобрений приблизительно на 0,3%. Третьей составляющей является выбор рациональной технологии изготовления валков и станочного оборудования, позволяющей снизить трудоемкость обработки формующих элементов и уменьшить объем неспрессованного материала [8].

Заключение. Приведенный анализ научно-технических разработок свидетельствует о большом разнообразии конструктивно-технологических решений валковых и других прессов, что подтверждает актуальность исследуемой проблемы и большие перспективы дальнейшего развития данного направления для промышленности республики с ее объемами перерабатываемых неорганических и органических материалов в различных отраслях промышленности, а также необходимость экономии топливно-энергетических ресурсов. Создание современных конструкций валковых прессов возможно только на основе глубокого изучения механических и химических процессов, протекающих при уплотнении мелкофракционных материалов.

Предложенное исполнение формующих элементов в виде непрерывных круговых пазов с вогнутым дугообразным профилем помимо экономического эффекта способствует лучшему захватыванию прессуемого материала и более равномерному его распределению по ширине валка, улучшает отделение спрессованного материала от валков. Выполнение формующих элементов переменной глубины с учетом распределения прессуемого материала по ширине валков приводит к повышению плотности конечного продукта и уменьшению объема просыпи.

Литература

1. Ильина Т. Н. Процессы агломерации в технологиях переработки дисперсных материалов. Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2009. 229 с.
2. Dittmar H. Fertilizers, 4: Granulation // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2012. Vol. 14. P. 253–272.
3. Баюл К. В. Разработка параметров формующих элементов валковых прессов для брикетирования мелкофракционных металлургических отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.08. Днепропетровск, 2008. 20 с.
4. Севостьянов В. С., Дубинин Н. Н., Севостьянов И. В. Пресс-валковые агрегаты в промышленности строительных материалов. Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2000. 216 с.
5. Классен П. В., Гришаев И. Г. Основы техники гранулирования. М.: Химия, 1982. 272 с.
6. Pietsch W. Roll Pressing. London: Powder Advisory Center, 1987. 143 p.
7. Mähler S. Kompaktieren feindisperser Schüttgüter in Walzenpressen: Diss. Paderborn, 2000. 142 s.
8. Конструктивные пути повышения эффективности прессования хлористого калия / В. Я. Прушак [и др.] // Горная механика и машиностроение. 2016. № 3. С. 82–86.

References

1. Il'ina T. N. *Protsessy aglomeratsii v tekhnologiyakh pererabotki dispersnykh materialov* [The processes of agglomeration in the technology of processing dispersed materials]. Belgorod, BelGTASM Publ., 2009. 229 p.
2. Dittmar H. Fertilizers, 4: Granulation. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, vol. 14, pp. 253–272.
3. Bayul K. V. *Razrabotka parametrov formuyushchikh elementov valkovykh pressov dlya briketirovaniya melkofraktsionnykh metallurgicheskikh otkhodov. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Development of parameters of forming elements of roller presses for briquetting small-fraction metallurgical wastes. Abstract of thesis cand. of eng. sci.]. Dnepropetrovsk, 2008. 20 p.
4. Sevost'yanov V. S., Dubinin N. N., Sevost'yanov I. V. *Press-valkovyye agregaty v promyshlennosti stroitel'nykh materialov* [Roller press aggregates in the building materials industry]. Belgorod, BelGTASM Publ., 2000. 216 p.
5. Klassen P. V., Grishaev I. G. *Osnovy tekhniki granulirovaniya* [Fundamentals of the technology of granulation]. Moscow, Khimiya Publ., 1982. 272 p.
6. Pietsch W. Roll Pressing. London, Powder Advisory Center, 1987. 143 p.
7. Mähler S. Kompaktieren feindisperser Schüttgüter in Walzenpressen: Diss. Paderborn, 2000. 142 s.
8. Prushak V. Ya., Shcherba Ye. V., Kondratchik N. Yu., Volchek O. M. Constructive ways to increase the efficiency of pressing potassium chloride. *Gornaya mekhanika i mashinostroeniye* [Mining mechanical engineering and machine-building], 2016, no. 3, pp. 82–86 (In Russian).

Информация об авторах

Прушак Виктор Яковлевич – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор технических наук, профессор, директор. ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством» (223710, г. Солигорск, ул. Козлова, 69, Республика Беларусь). E-mail: onti@sipr.by

Кондратчик Наталья Юрьевна – аспирант, преподаватель кафедры «Оборудование и автоматизация производства». Барановичский государственный университет (225404, г. Барановичи, ул. Войкова, 21, Республика Беларусь). E-mail: barsu@brest.by

Высоцкая Надежда Александровна – аспирант, заместитель начальника отдела научно-технической информации. ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством» (223710, г. Солигорск, ул. Козлова, 69, Республика Беларусь). E-mail: onti@sipr.by

Information about the author

Prushak Viktor Yakovlevich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Engineering), Professor, Director. JSC “Soligorsk Institute of Resources Saving Problems with Pilot Production” (69, Kozlova str., 223710, Soligorsk, Republic of Belarus). E-mail: onti@sipr.by

Kondratchik Natali Yur'yevna – PhD student, lecturer, the Department of Equipment and Automation of Production. Baranovichi State University (21, Voikov str., 225404, Baranovichi, Republic of Belarus). E-mail: barsu@brest.by

Vysotskaya Nadezhda Aleksandrovna – PhD student, Deputy Head of Department of Scientific and Technical Information. JSC “Soligorsk Institute of Resources Saving Problems with Pilot Production” (69, Kozlova str., 223710, Soligorsk, Republic of Belarus). E-mail: onti@sipr.by

Поступила 26.11.2019

УДК 633.12:615.322

В. Н. Клинецвич, Е. А. Флюрик

Белорусский государственный технологический университет

СПОСОБЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛУЗГИ ГРЕЧИХИ ПОСЕВНОЙ (ОБЗОР)

К многотоннажным возобновляемым отходам сельского хозяйства в последние годы резко возрос интерес как к перспективному сырью для получения необходимых человеку материалов. Такое сырье, как правило, содержит биологически активные вещества, процесс выделения которых из отходов производства в большинстве случаев экономически более выгоден по сравнению с химическим синтезом. В статье рассмотрены перспективные способы использования отхода производства гречки – лузги. Гречиха посевная (*Fagopyrum esculentum*) – ценная широко культивируемая крупяная культура, возделывание которой имеет большое народно-хозяйственное значение. Гречиха – одна из наиболее популярных пищевых культур не только в Республике Беларусь, но и за рубежом. Беларусь входит в двадцатку лидеров по производству гречневой крупы, поэтому вопрос по утилизации такого отхода, как лузга, для нашей страны также является весьма актуальным. В статье приведен обзор литературы и патентов по способам применения лузги, а также представлены данные по ее химическому составу. Например, лузгу после предварительной специальной обработки предлагается использовать в качестве корма для сельскохозяйственных животных, сорбирующего материала, источника пищевых волокон, композиционного материала, удобрения растений, ингибитора коррозии, красителя, дубителя, топлива и др.

Ключевые слова: гречиха посевная, лузга, *Fagopyrum esculentum*, отход производства.

V. N. Klintsavich, E. A. Flyurik

Belarusian State Technological University

METHODS OF USE OF BUCKWHEAT HUSBAND SOWING (REVIEW)

In recent years, interest in large-tonnage renewable agricultural wastes has sharply increased as a promising raw material for producing materials useful to humans. Such raw materials contain, as a rule, natural biologically active substances, the process of separation of which from waste in most cases is more advantageous than chemical synthesis. The article discusses promising ways to use the waste from the production of buckwheat – husks. Sowing buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) is a valuable, widely cultivated cereal crop, the cultivation of which is of great economic importance. Buckwheat is one of the most popular food crops not only in the Republic of Belarus, but also abroad. Belarus is one of the twenty leaders in buckwheat production, therefore, the issue of recycling such waste as husks for our country is also very relevant. The article provides a review of the literature on how to use husks, and also presents data on its chemical composition. For example, husk, after preliminary special processing, it is proposed to use as feed for farm animals, sorbent material, source of dietary fiber, composite material, plant fertilizer, corrosion inhibitor, dye, tanning agent, fuel, etc.

Key words: buckwheat, husk, *Fagopyrum esculentum*, production waste.

Введение. Гречиха посевная, или гречиха съедобная, или гречиха обыкновенная (*Fagopyrum esculentum* Moench) – вид травянистых растений рода Гречиха (*Fagopyrum*) семейства Гречишные (*Polygonaceae*). Гречиха – ценная крупяная культура, возделывание которой имеет большое народно-хозяйственное значение. В тройку лидеров по объемам производства гречневой крупы входят Китай, Россия и Украина. При выращивании и переработке гречихи посевной, как и других злаковых культур, образуются многотоннажные отходы в виде соломы, плодовых оболочек (лузга, полова) и мучки (или отрубей). Доля соломы гречихи в общей надземной массе растений зависит от сорта и составляет 42–62% [1]. В большинстве

хозяйств она остается на полях и обычно сжигается. Очистка зерна от плодовых оболочек производится на предприятиях, выпускающих крупу. Особое внимание привлекает лузга гречихи [1, 2], которая является одним из основных отходов производства гречки. При обрушивании зерна гречихи образуется примерно 200 кг плодовых оболочек на 1 т зерна [3, 4]. Объем лузги вместе с мучкой составляет 20–30% от массы зерна и зависит от сортовых особенностей и технологии переработки гречихи [1, 5, 6]. Например, в России ежегодно образуется свыше 60 тыс. т лузги [7], Башкортостане – 400 т [8]. Следовательно, ежегодно возобновляются огромные количества ценного растительного сырья, которое до сих пор не находит применения [9].

Основная часть. *Химический состав лузги гречихи.* Известным фактом является то, что в последние годы возрос интерес к технологическим решениям, позволяющим обеспечить безотходное производство. Отдельное внимание уделяется отходам растительного происхождения, на основе которых можно изготовить лекарственные средства. Наибольший интерес вызывают сельскохозяйственные культуры, обладающие достаточной сырьевой базой. Особое внимание привлекает солома и лузга культуры гречихи. Лузга гречихи имеет толщину 0,13–0,18 мм. Она окрашена в темно-коричневый цвет и состоит из клеток, частично заполненных коричневыми пигментами. Лузга в значительной мере состоит из трудногидролизуемых полисахаридов (в основном целлюлоза и часть гемицеллюлоз – 25–30% на а.с.в.), пентозанов (19,8% на а.с.в.), лигнина (31–35% на а.с.в.), минеральных веществ (5% на а.с.в.) [6, 10, 11], белка (около 4% на а.с.в.), крахмала (около 2% на а.с.в.), микроэлементов, а также кумаринов, производных коричной кислоты, аминокислот, антраценпроизводных и дубильных веществ, преимущественно гидролизуемой группы [2, 6]. В работе [6] приведен моносахаридный состав легкогидролизуемых полисахаридов лузги, %: ксилоза – 63,03; арабиноза – 4,24; глюкоза – 16,36; галактоза – 4,85; уроновые кислоты – 11,50. Состав витаминов в лузге также весьма богат [9], мг на 100 г а.с.в.: витамин А – 0,003; В₁ – 0,16; В₂ – 0,084; Р – 28,8; Е – 2,3.

В работах [4, 12–14] указано, что в экстракте лузги были обнаружены рутин, витексин, изовитексин, ориентин, изоориентин, катехин и эпикатехина галлат. Таким образом, можно отметить, что лузга содержит различные органические соединения. Особый интерес представляют флавоноиды как доступные Р-витаминные препараты, укрепляющие стенки кровеносных сосудов. Действие флавоноидов на работу сердца подобно действию глюкозида наперстянки, но без побочного эффекта (интоксикации), поэтому их можно принимать постоянно. Кроме благотворного воздействия на сердце, флавоноиды также благоприятно влияют на сосудистую систему. Таким образом, в лузге гречихи содержится такой важный и широко применяющийся в медицине флавоноид, как рутин.

Рутин используется для профилактики и лечения заболеваний, сопровождающихся нарушением проницаемости сосудов [4, 15, 16]. Обладает выраженными капилляростабилизирующими [2, 15], радиопротекторными [15], противораковыми [4, 10, 17], регенеративными и кардиопротекторными [15] свойствами, оказывает мощное антиоксидантное [4, 15, 18, 19],

спазмолитическое, противовоспалительное, антисклеротическое и диуретическое [15] действия.

В лузге гречихи рутин содержится около $(0,20 \pm 0,03)\%$ [2]. Было установлено [20], что по содержанию рутиновой фракции лузга совсем немного уступает зеленой массе гречихи. Однако несомненным преимуществом выделения рутина из лузги является то, что для получения рутина из зеленой массы приходится скашивать значительную часть посевов, лузга же образуется из зрелого зерна.

Зола лузги гречихи содержит, мас. %: SiO₂ – 16,12, Al₂O₃ – 1,22, Fe₂O₃ – 1,3, TiO₂ – следы, CaO – 50,04, MgO – 3,1, SO₃ – 3,62, Na₂O – 3,91, K₂O – 19,71, MnO – 0,5 [6]. В работе [9], помимо данных элементов, указано, что в составе золы обнаружены медь, серебро, цинк, никель, хром, фосфор, однако авторы отметили, что состав и концентрация элементов зависят от сорта гречихи.

Как видно из вышеприведенных данных, лузга гречихи содержит в своем составе весьма разнообразный комплекс полезных веществ, которым, несомненно, можно найти применение. Однако необходимо подчеркнуть то, что химический состав лузги зависит не только от сорта гречихи, но и от условий ее выращивания и процесса получения гречки [5, 6, 21].

Способы применения лузги гречихи. Патентно-информационные исследования по данной теме показали, что существует достаточно много направлений использования лузги гречихи. Например, были попытки применять тонкоизмельченную гречневую лузгу в качестве кормовой добавки [1, 22], однако это оказалось невозможным из-за высокого содержания в ней клетчатки и значительного количества минеральных веществ, придающих жесткость корму. Происходит травмирование пищеварительного тракта животных, что не позволяет использовать лузгу в натуральном виде [6].

Однако был предложен способ [23], позволяющий переработать лузгу таким образом, что ее становилось возможным применять для кормления животных. В основе способа лежат электрохимические свойства активированной воды и свойства корма, подвергнутого гидробаротермической обработке. Предлагаемый способ заключается в обработке лузги гречихи электроактивированной водой с последующим экструдированием. Способ предусматривает увлажнение лузги щелочной фракцией электроактивированной воды. Вода, прошедшая электрообработку в электроактиваторах с различной интенсивностью электрохимического воздействия, существенно отличается по качественному составу, обладает биологической активностью, хорошей смачивающей способностью

и большой скоростью диффузии, улучшает обменные процессы. Таким образом, использование предложенного способа позволяет исключить потерю сухих веществ и повысить питательность корма на основе лузги за счет последующего экструдирования.

В патенте [24] лузгу подвергают водному гидролизу и сушке с последующим смешиванием с мукой животного происхождения. Данный корм рекомендуют применять для свиней.

Известен способ [25] повышения качества кормов, заключающийся в том, что просяную лузгу обрабатывают водным раствором гидроксида натрия, непрореагировавший остаток щелочи и водорастворимые продукты отмывают, а затем гранулируют. Недостатком является сложность процесса обработки кормов из-за проведения процесса отмывки, связанного с большим расходом воды и потерями ценных питательных веществ.

С помощью консорциума микроорганизмов возможно получить корм [26] путем силосования отходов растительного сырья, в частности лузги гречихи.

На основе лузги можно получать белково-минеральную добавку для собак [27]. Добавка имеет хорошие органолептические показатели, а также хорошую поедаемость.

Изобретения [28, 29] по утилизации лузги, относящиеся к сельскому хозяйству, заключаются в получении органических удобрений. Субстрат из лузги увлажняют, заселяют червями и компостируют. Техническим результатом изобретения является снижение затрат на получение органоминерального удобрения – вермикомпоста, повышение его удобрительной ценности, получение биомассы червей и использование метода вермикомпостирования как экологически безопасного способа утилизации отходов производства.

В патенте [30] описан способ деструкции изомеров хлорорганического пестицида гексахлорциклогексана, заключающийся в том, что в качестве детоксиканта используют вермикомпост из лузги гречихи.

В качестве субстрата лузга гречихи нашла свое применение при культивировании съедобных грибов (вешенка) [31]. Однако сложное сочетание лигноцеллюлозных отходов затрудняет приготовление субстрата, кроме того, он не подходит для грибов, нуждающихся в лигнине твердолиственных пород.

Запатентован целый ряд изобретений, которые относятся к области охраны окружающей среды. В настоящее время для очистки воды, воздуха и почвы от различных загрязнителей используются разнообразные сорбенты. Однако для удаления ионов тяжелых металлов весьма

успешно применяются сорбционные материалы на основе растительного сырья, в частности лузги гречихи [8, 32, 33]. Одними из самых важных преимуществ такого сорбента являются его дешевизна и доступность. Однако в ходе исследований [34] сорбционных свойств лузги по отношению к сточной воде, содержащей растворенные и эмульгированные нефтепродукты, было показано, что максимальная степень очистки растворенных нефтепродуктов составляет только 69,9%. В то же время в работе [35] предлагается инновационный способ активации сорбентов на основе лузги гречихи – нагревание в высокочастотном плазматроне в среде инертного газа. Степень очистки от нефтепродуктов таким модифицированным сорбентом достигает высоких значений (до 99%).

В патенте [36] описан способ получения сорбента для удаления нефти и нефтепродуктов из жидких сред, являющегося продуктом обработки лузги гречихи и характеризуемого тем, что представляет собой органическую матрицу многомерной пористой структуры с распределенной в ней минеральной калийсодержащей составляющей. Получение сорбента проводится при температуре 460–700°C в печи при атмосферном давлении; в плазме высокочастотного разряда пониженного давления, в плазме высокочастотного или дугового разряда атмосферного давления. Но дорогостоящая обработка и получение этого сорбента не окупаются в значительной степени. Кроме того, другими недостатками данного сорбента являются невысокая сорбционная емкость и относительно длительное время контакта сорбента с загрязнителем.

В результате термообработки в бескислородной среде лузги гречихи, которую проводят в присутствии веществ из ряда: сера, галогениды, йод, получают сорбент [37], который далее измельчают, гранулируют со связующим и увлажняющим агентом и активируют.

Другой способ получения сорбента [38] заключается в обработке лузги в экстрагирующем растворе оксалата аммония либо минеральной кислоты (соляная, серная или азотная).

Изобретение [39] относится к области получения композиционных пористых углеродсодержащих сорбентов. В качестве исходных компонентов применяют увлажненную монтмориллонитсодержащую глину и растительную углеродсодержащую основу (лузгу). Изобретение позволяет получить композиционный сорбент с большими объемами микропор и мезопор, что обеспечивает возможность его использования при очистке воды и почвы от ионов тяжелых металлов, радионуклидов и органических красителей.

Возможно применение лузги в пищевой и химической промышленности, а именно при получении коричневого пигмента [4, 40–45]. Коричневый пигмент устойчив к свету, повышенным температурам, ионам металлов [4], следовательно, он является хорошим натуральным красителем. Например, в патенте [40] описан следующий способ получения красителя: просеянную промытую водой лузгу экстрагируют растворами полного или кислого карбоната натрия либо смесью карбоната с гидроксидом кальция или аммиака, затем полученный раствор концентрируют ультрафильтрацией с последующим упариванием концентрата. Получают водо- и жирорастворимый коричневый краситель. Но недостаток этого способа заключается в том, что стоимость используемого гидроксида натрия высока, а сам пищевой краситель выделяется в нерастворимой форме, что значительно ограничивает его применение. Кроме того, существенным недостатком всех вышеуказанных способов получения красителя является образование большого количества отхода – лигноцеллюлозной массы, которую в работе [34] предложили отбеливать и использовать в целлюлозно-бумажном производстве. Но с экономической точки зрения данная разработка не оправдала себя, так как существуют источники целлюлозной массы, которые менее окрашены и, как следствие, требуют меньших затрат на делигнификацию и отбеливание лигноцеллюлозной массы.

В работе [46] описан способ замены какао-порошка гидролизатом из лузги гречихи. А также имеются разработки [47] по получению масла из лузги. Лузгу гречихи селективно экстрагируют в среде диоксида углерода и при давлении с последующей сепарацией целевого компонента от растворителя.

В статье [48] описана новая двухстадийная твердофазная ферментация производства эритрита на среде с добавлением лузги. Эритрит – натуральный сахарозаменитель нового поколения.

Известно, что пищевые волокна гречихи сосредоточены в лузге и имеют высокую вододерживающую способность. Благодаря этим волокнам из организма выводятся тяжелые металлы и холестерин, подавляется образование опухолевых клеток, улучшается перистальтика кишечника [4]. В настоящее время пищевые волокна используются в качестве добавок к хлебобулочным изделиям. Установлено [4], что содержание добавок должно быть на уровне 5%, что позволяет улучшить свойства теста и увеличить питательность продуктов.

В изобретении [49], описывающем получение безалкогольного напитка «Мелиссовый», указано, что он содержит в своем составе водо-

растворимый пигмент меланин, полученный из лузги гречихи.

Нашла применение лузга и в ветеринарии. Ряд патентов описывает препараты, в состав которых входит меланин гречихи, например, препарат для лечения и профилактики паразитозов мелких домашних животных [50], мазь для лечения арахнозов животных [51], порошок для профилактики и лечения гельминтозов и арахноэнтомозов животных [52].

Также ученые [53] установили, что при использовании золы из плодовых оболочек гречихи (лузги) в качестве микроудобрений при предпосевной обработке семян увеличивается урожайность зерна гречихи в среднем на 20% по сравнению с контролем.

С добавлением золы лузги гречихи получают жидкое гуминовое удобрение [54].

Описан способ [55] повышения качества посевного материала гладиолуса после опудривания золой лузги гречихи и высаживания в почву, обогащенную золой гречихи. Поэтому зола из плодовых оболочек гречихи может найти практическое применение в качестве удобрения, и ее можно использовать при производстве новых видов комплексных удобрений [53]. Кроме того, зола лузги служит для получения поташа [56].

Одним из популярных способов применения лузги является изготовление на ее основе упаковочных материалов [1, 5]. Например, в патенте [57] описан процесс создания биоразлагаемых полимерных композиционных материалов, имеющих долгосрочный энерго- и ресурсосберегающий эффект, с улучшенными физико-механическими свойствами, используемых для изготовления пластмассовых изделий с регулируемыми сроками эксплуатации. Для изготовления пластмассовых изделий с регулируемыми сроками эксплуатации применяется лузга.

Помимо этого, лузгу гречихи используют еще в качестве наполнителей ортопедических подушек и матрасов [1, 58–61], при этом важным условием является форма лузги. Поэтому имеются разработки [62] для получения трехгранной формы лузги.

Установлено [34], что экстракты отходов гречихи, в частности лузги, оказывают ингибирующее действие на скорость коррозии малоуглеродной стали.

Результаты, представленные в работе [14], показывают, что лузгу гречихи можно применять в качестве добавки в бетон, что значительно его удешевляет, не снижая прочности конструкций.

Изобретение [63] также относится к промышленности строительных материалов и используется

для производства керамических кирпичей, камней и блоков. При изготовлении керамических стеновых изделий, включающем смешение шихты, содержащей кирпичную глину и обработанную натрийсодержащим компонентом выгорающую добавку, пластическое формование, сушку и обжиг, в качестве выгорающей добавки служит лузга гречихи в количестве 56% от объема шихты.

Существует технология получения композиционных материалов на основе термопластичных полимеров и лузги гречихи [64–66]. Преимуществом данного способа утилизации лузги является то, что в качестве сырья можно применять как исходную лузгу, так и ту, которая прошла обработку, например, после выделения биологически активных веществ (БАВ). Получаемые материалы могут быть использованы для изготовления настилочных, облицовочных, обкладочных элементов, звукоизоляционной стенки и фурнитуры, при этом вид добавок варьируется в соответствии с видом материала и областью его применения.

Одной из самых инновационных разработок по использованию лузги гречихи является работа [67]. Авторы разработали высокопроизводительный суперконденсатор на основе модифицированной лузги гречихи.

Лузгу гречихи применяют даже в черной металлургии, в частности при непрерывной разливке стали [68]. Лузга вводится в качестве дополнительного органического окисляющегося и пиролизующегося в процессе использования ингредиента.

Самое широкое применение лузга нашла в качестве топлива в котельных крупозаводов с целью производства пара [1, 8]. В настоящее время продолжают совершенствоваться не только установки по сжиганию топлива, но и проводятся дополнительные исследования по определению зависимости теплоты сгорания лигноцеллюлозного топлива от элементного состава [69]. Имеются разработки [70, 71] по получению метана с использованием в качестве сырья лузги гречихи. Топливное средство на основе лузги может быть сформировано в виде брикетов или гранул [72]. Данные изобретения расширяют ассортимент твердотопливных источников тепла, позволяя создать экологически чистое топливо, а также утилизировать отход обработки зерна гречихи. Однако в качестве топлива, на наш взгляд, рационально применять только лузгу, прошедшую стадию извлечения из нее полезных веществ.

Еще одна область использования лузги относится к бурению нефтяных и газовых скважин [73], а именно к изоляции водопроявляющих или поглощающих пластов, преимущест-

венно, когда в пластовой жидкости присутствует растворенный сероводород. При этом в качестве наполнителя с водоотталкивающим действием применяют лузгу.

Однако самым важным, на наш взгляд, является возможность использования лузги для выделения БАВ. Ряд патентов [74] подтверждает принципиальную возможность этого. Поскольку лузга богата дубильными веществами, хорошо себя зарекомендовал способ получения дубителя на основе лузги [75]. Дубитель получают путем экстрагирования лузги горячей водой в присутствии солей сернистой кислоты, после чего дополнительно производят фильтрацию, концентрирование и сушку экстракта. Другой способ дудубливания кожевенного полуфабриката [76] заключается в его обработке смесью экстракта пирокатехиновой или пирогаллоловой группы и экстракта, полученного из лузги гречихи.

Еще один способ получения таннидов описан в [77]. Он реализуется путем экстрагирования таннидов из лузги щелочным горячим раствором с последующей экстракцией остатка горячей водой и концентрированием полученного экстракта. Существует запатентованное устройство [78] для экстракции таннидов из лузги гречихи, при этом степень выхода составляет 98%.

В работе [2] приведены данные по исследованию условий экстракции флавоноидов из лузги гречихи. Установлено, что наиболее полное извлечение целевых веществ достигается при соотношении сырья и экстрагента 1 : 30 (дальнейшее увеличение соотношения было нецелесообразно, так как не приводило к повышению выхода флавоноидов). Обнаружено, что для экстракции лучше применять 40%-ный этиловый спирт, поскольку флавоноиды лузги практически в равных количествах извлекаются как 40%-ным, так и 60%-ным экстрагентом, но использование 40%-ного раствора экономически более выгодно. Максимальное извлечение флавоноидов из сырья происходило при двукратной экстракции на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 90 мин.

На основе БАВ, извлеченных из лузги, возможно изготовление различных лекарственных и косметических средств. Например, в работе [4] указано, что проведены исследования, доказывающие способность лузги исцелять пролежни и останавливать действие фермента тирозиназы и образование меланина в коже человека. На основе этих исследований на рынке появилась целая линейка косметических средств (лосьоны, кремы, кондиционеры).

Необходимо отметить, что на кафедрах биотехнологии и физико-химических методов

сертификации продукции проводились исследования, направленные на разработку комплексной технологии переработки гречихи посевной. Были получены результаты [79] по изучению экстракции флавоноидов из лузги гречихи посевной двух сортов «Марта» и «Сапфир», культивируемых на территории Гродненской области Республики Беларусь. Установлено, что при применении ультразвука и СВЧ-энергии можно увеличить содержание флавоноидов в экстрактах в 2 и 4 раза соответственно для указанных сортов по сравнению с обычным выделением методом мацерации.

Заключение. Как видно из проведенного анализа, способов использования лузги гречихи достаточно много, однако в силу ряда причин, как экономических, так и других, данный вид отхода до сих пор не нашел широкого применения. Например, производители отхода не всегда осведомлены о возможности его переработки. В связи с этим до сих пор остается актуальным вопрос рационального использования отходов гречихи. В настоящее время ведется

активный поиск решения этой задачи и разрабатываются все новые способы применения отходов. Окончательного и достойного своего использования они не нашли из-за неполноценности либо нерациональности применения.

Наиболее перспективным, на наш взгляд, представляется вовлечение этого вторичного сырья в биотехнологический оборот в качестве дополнительного сырьевого ресурса фармацевтической промышленности с целью получения рутина и других флавоноидов, а также для решения проблемы защиты окружающей среды от загрязнения отходами (в качестве сорбента).

Отходы, получаемые после выделения БАВ из лузги и соломы, можно использовать для приготовления силоса на корм сельскохозяйственных животных.

Таким образом, создание комплексной технологии переработки гречихи с применением отходов производства является важной и актуальной задачей, поскольку, как показал вышеприведенный анализ, в лузге имеется большое количество ценных веществ.

Литература

1. Лоскутова Е. Н. Научное и информационное обеспечение по исследованию состава отходов производства гречихи для обоснования возможности получения ценных продуктов // Материалы VI Международной студенческой электронной научной конференции «Студенческий научный форум». URL: <http://www.scienceforum.ru/2014/2/7027> (дата обращения: 22.05.2018).
2. Мягчилов А. В., Соколова Л. И. Выделение флавоноидов из шелухи гречихи посевной – *Fagopyrum sagittatum* Gilib. (*Polygonaceae*) // Химия растительного сырья. 2011. № 2. С. 123–126.
3. Групповой состав фенольных соединений, извлекаемых из плодовых оболочек гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum* Moench) / Э. Р. Каримова [и др.] // Вестник Башкирского университета. 2011. Т. 16, № 4. С. 1167–1169.
4. Инг В., Дзя Ч., Ибаили Ф. Состояние процесса производства и разработка стратегий в отношении продуктов из гречихи в Китае // Вестник ОрелГАУ. 2010. № 4 (25). С. 9–14.
5. Натуральный краситель из шелухи гречихи / А. М. Заболотная [и др.] // Молодой ученый. 2017. № 40. С. 12–15.
6. Холодилина Т. Н., Антимонов С. В., Ханин В. П. Исследование возможностей повышения питательной ценности гречневой лузги // Вестник ОГУ. 2004. № 10. С. 153–156.
7. Некоторые аспекты комплексной технологии переработки лузги гречихи / А. М. Заболотная [и др.] // Шестой технологический уклад: механизмы и перспективы развития: сборник материалов III Междунар. науч.-практ. конф., Ханты-Мансийск, 13–14 нояб. 2015 г. / под общ. ред. С. Г. Пяткова; М-во образования и науки Рос. Федерации, ФГБОУ ВО «Югор. гос. ун-т», Науч. упр. Ханты-Мансийск, 2015. Ч. 1. С. 99–101.
8. Исследование сорбционных свойств материалов на основе растительного сырья по отношению к органическим и неорганическим примесям / Э. Т. Ямансарова [и др.] // Вестник Башкирского университета. 2016. Т. 21, № 1. С. 73–77.
9. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречки / В. И. Сергиенко [и др.] // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 2004. № 3. С. 116–124.
10. Cereal, fruit and vegetables fibre intake and the risk of cardiovascular disease in elderly individuals / D. Mozaffarian [et al.] // J.A.M.A. 2003. Vol. 289. P. 1659–1666. DOI: 10.1001/jama.289.13.1659.
11. Characterization of cellulose microfibrils, cellulose molecules, and hemicelluloses in buckwheat and rice husks / Y. Nakamura [et al.] // Cellulose. 2019. Vol. 26. P. 6529–6541. DOI: 10.1007/s10570-019-02560-4.
12. Contribution of flavonoids to the antioxidant properties of common and tartary buckwheat / L. Lee [et al.] // Journal of Cereal Science. 2016. Vol. 68. P. 181–186.

13. Мягчилов А. В., Соколова Л. И., Дмитренко П. С. Выделение ситостеролина и витексина из шелухи гречихи посевной *Fagopyrum sagittatum* Gilib. (*Polygonaceae*) // Химия растительного сырья. 2012. № 3. С. 89–92.
14. Vaickelionis G., Valančienė V. Lightweight concrete with an agricultural waste – buckwheat husk // Materials Science. 2016. Vol. 22, no. 1. P. 98–104. DOI: 10.5755/j01.ms.22.1.8662.
15. Каримова Э. Р., Балтина Л. А., Абдуллин М. И. Получение кверцетина кислотным гидролизом рутина // Вестник Башкирского университета. 2016. Т. 21, № 1. С. 78–79.
16. Dokaа O. Rutin in buckwheat grain meal determined by UV photoacoustic spectroscopy and HPLC // Nova Biotechnologica et Chimica. 2017. Vol. 16 (1). P. 61–67.
17. Minerals, phytic acid, tannin and rutin in buckwheat seed milling fractions / K. J. Steadman [et al.] // Journal of the Science of Food and Agriculture. 2001. Vol. 81 (11), no. 9. P. 1097–1104.
18. Yongyan H. Antioxidant activity of seed ethanol extract of different buckwheat cultivars // Proc. 10th Int. Symp. Buckwheat. 2007. P. 567–575.
19. Kreft I., Fabjan N., Yasumoto K. Rutin content in buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) food materials and products // Food Chem. 2006. Vol. 98. P. 508–512.
20. Башмаков Д. И., Лукаткин А. С. Эколого-физиологические аспекты аккумуляции и распределения тяжелых металлов у высших растений. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2009. 236 с.
21. Zemnukhova L. A., Shkorina E. D., Fedorishcheva G. A. Composition of inorganic components of buckwheat husk and straw // Russian Journal of Applied Chemistry. 2005. Vol. 78 (2). P. 324–328. DOI: 10.1007/s11167-005-0284-1.
22. Каминский В. Д., Карунский А. Й., Бабич М. Б. Гречневая лузга как кормовая добавка // Хранение и переработка зерна. 2000. № 5. С. 42–43.
23. Способ утилизации лузги гречихи: пат. RU 2396002, МПК А23К1/00; заявл. 02.04.2008; опубл. 10.08.2010. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2396002> (дата обращения: 30.09.2019).
24. Корм для свиней: пат. RU 2156079, МПК А23К1/10, А23К1/16; заявл. 09.02.2000; опубл. 20.09.2000. URL: <http://ru-patent.info/21/55-59/2156079.html> (дата обращения: 02.10.2019).
25. Гнеушева И. А. Биотехнологическая переработка отходов производства гречихи и получение ценных продуктов: дис. ... канд. техн. наук: 03.01.06. Воронеж, 2014. 143 л.
26. Способ получения корма из растительного сырья: пат. RU 2155496, МПК А23К3/00, А23К3/02, С12N1/20; заявл. 18.04.1997; опубл. 10.09.2000. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2155496> (дата обращения: 30.09.2019).
27. Белково-минеральная добавка для собак: пат. RU 2156580, МПК А23К1/10, А23К1/16; заявл. 02.03.2000; опубл. 27.09.2000. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2156580> (дата обращения: 30.09.2019).
28. Способ получения вермикомпоста: пат. RU 2363689, МПК С05F17/00; заявл. 12.02.2008; опубл. 10.08.2009. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2363689> (дата обращения: 30.09.2019).
29. Способ получения вермикомпоста: пат. RU 2205815, МПК С05F11/00, А01К67/033; заявл. 08.01.2002; опубл. 10.06.2003. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2205815> (дата обращения: 30.09.2019).
30. Способ деструкции изомеров хлорорганического пестицида гексахлорциклогексана в почве: пат. RU 2540551, МПК В09С1/10, А01N25/32; заявл. 26.06.2013; опубл. 10.02.2015. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2540551> (дата обращения: 30.09.2019).
31. Поточная линия для выращивания грибов вешенка, способ выращивания грибов вешенка и субстрат для их выращивания: пат. RU 2332005, МПК А01G1/04; заявл. 09.10.2006; опубл. 27.08.2008. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2332005> (дата обращения: 30.09.2019).
32. Зуева Е. Т., Фомин Г. С. Питьевая и минеральная вода. Требования мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности. М.: Протектор, 2003. 320 с.
33. Способ очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов: пат. RU 2114064, МПК С02F1/28, Е02В15/04, В01J20/22; заявл. 06.06.1995; опубл. 27.06.1998. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2114064> (дата обращения: 30.09.2019).
34. Шкорина Е. Д. Состав и комплексная переработка отходов производства гречихи: дис. ... канд. хим. наук: 03.00.16. Владивосток, 2007. 157 л.
35. Абдуллин И. Ш., Исрафилов И. Х., Шаехов М. Ф. Активация сорбентов на основе рисовой лузги и гречневой шелухи с использованием высокочастотного разряда пониженного давления. URL: <http://main.isuct.ru/files/konf/ISTAPC2005/proc/4-5.pdf> (дата обращения: 30.09.2019).
36. Сорбент для удаления нефти и нефтепродуктов и способ его получения из шелухи гречихи: пат. RU 2259874, МПК В01J20/24, С02F1/28; заявл. 18.09.2003; опубл. 10.09.2005. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2259874> (дата обращения: 30.09.2019).

37. Способ получения сорбента: пат. RU 2222377, МПК В01J20/24, С01В31/08; заявл. 15.11.2001; опубл. 27.01.2004. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2222377> (дата обращения: 30.09.2019).

38. Способ получения сорбента: пат. RU 2316393, МПК В01J20/24, В01J20/30; заявл. 19.04.2005; опубл. 10.02.2008. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2316393> (дата обращения: 30.09.2019).

39. Способ получения композиционного сорбента на основе минерального и растительного углеродсодержащего сырья: пат. RU 2597400, МПК В01J20/12, В01J20/24, В01J20/30; заявл. 10.04.2015; опубл. 10.09.2016. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2597400C1_20160910 (дата обращения: 03.10.2019).

40. Способ получения пищевого красителя из лузги гречихи: пат. RU 2086588, МПК С09В61/00; заявл. 30.01.1995; опубл. 10.08.1997. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2086588> (дата обращения: 30.09.2019).

41. Способ получения красителя из отходов сельскохозяйственной продукции: пат. RU 94038111, МПК С09В61/00; заявл. 10.10.1994; опубл. 10.08.1996. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU94038111A1_19960810 (дата обращения: 03.10.2019).

42. Способ получения пигмента-красителя из растительного сырья: пат. RU 2215761, МПК С09В61/00; заявл. 19.06.2000; опубл. 10.06.2002. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2215761> (дата обращения: 30.09.2019).

43. Линия производства красителя из лузги гречихи: пат. RU 74630, МПК С09В61/00; заявл. 22.02.2008; опубл. 10.07.2008. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU74630U1_20080710 (дата обращения: 03.10.2019).

44. Способ получения красителя из отходов сельскохозяйственной продукции: пат. RU 94038111, МПК С09В61/00; заявл. 10.10.1994; опубл. 10.08.1996. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU94038111A1_19960810 (дата обращения: 03.10.2019).

45. Способ получения красителя из шелухи гречихи: пат. RU 2653025, МПК С09В61/00; заявл. 08.06.2017; опубл. 04.05.2018. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2653025C1_20180504 (дата обращения: 03.10.2019).

46. Способ получения гидролизата из шелухи гречихи в качестве замены какао-порошка для пряничных и кондитерских изделий: пат. RU 2545349, МПК А23J1/12, А23J3/14, А23J3/32, А23J3/34; заявл. 10.12.2013; опубл. 27.03.2015. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2545349> (дата обращения: 30.09.2019).

47. Способ получения масла из лузги гречихи: пат. RU 2100426, МПК С11В1/10; заявл. 13.05.1996; опубл. 27.12.1997. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2100426> (дата обращения: 30.09.2019).

48. Novel two-stage solid-state fermentation for erythritol production on okara-buckwheat husk medium / X. Liu [et al.] // *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 266. P. 439–446. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.009.

49. Безалкогольный напиток «мелиссовый»: пат. RU 2210952, МПК А23L2/00, А23L2/38, А23L2/52, А23L2/58; заявл. 25.08.2000; опубл. 27.08.2003. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2210952> (дата обращения: 30.09.2019).

50. Препарат для лечения паразитов мелких домашних животных: пат. RU 2629600, МПК А61К31/045, А61К31/365, А61К36/70, А61Р33/00; заявл. 21.03.2017; опубл. 30.08.2017. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2629600C1_20170830 (дата обращения: 03.10.2019).

51. Средство для лечения арахнозов животных: пат. RU 2635191, МПК А61К31/045, А61К31/10, А61К31/155, А61К31/365, А61К36/70, А61Р33/14; заявл. 24.06.2016; опубл. 09.11.2017. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2635191C1_20171109 (дата обращения: 03.10.2019).

52. Противопаразитарный препарат с иммуномодулирующими свойствами: пат. RU 2661614, МПК А61К36/70, А61К31/365, А61Р33/14, А61Р37/02, А01N63/00; заявл. 23.08.2017; опубл. 17.07.2018. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2661614C1_20180717 (дата обращения: 30.09.2019).

53. Клык А. Г. Биологические ресурсы видов рода *Fagopyrum* Mill. (гречиха) на Дальнем Востоке (таксономия, химический состав, возможность использования, культивирование): дис. ... д-ра биол. наук: 03.02.14, 03.02.08. Владивосток, 2013. 128 л.

54. Способ получения жидкого гуминового удобрения: пат. RU 2263092, МПК С05F11/02; заявл. 24.12.2003; опубл. 27.10.2005. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2263092> (дата обращения: 30.09.2019).

55. Способ повышения качества посадочного материала гладиолуса: пат. RU 2464773, МПК А01G7/00, А01G9/00, А01G13/00; заявл. 03.05.2011; опубл. 27.10.2012. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2464773> (дата обращения: 30.09.2019).

56. Кормовые биологические активные добавки для промышленного животноводства / И. А. Гнеушева [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. 2012. № 3. С. 30–32.

57. Биоразлагаемый полимерный композиционный материал на основе вторичного полипропилена: пат. RU 2678675, МПК C08L97/02, C08L101/16, C08J11/04, C08L23/12, C08L23/06, B29B17/00; заявл. 16.04.2018; опубл. 30.01.2019. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2678675C1_20190130 (дата обращения: 03.10.2019).

58. Энциклопедия качества товаров и продуктов [Электронный ресурс] // Гречневая крупа. Минск, 2010. URL: http://wiki.ektip.ru/Гречневая_крупа (дата обращения: 02.03.2014).

59. Подушка для женской груди: пат. RU 2564614, МПК A47G9/10; заявл. 19.11.2014; опубл. 10.10.2015. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2564614C1_20151010 (дата обращения: 03.10.2019).

60. Подушка ортопедическая: пат. RU 2261696, МПК A61G7/07; заявл. 14.02.2004; опубл. 10.10.2005. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2261696> (дата обращения: 30.09.2019).

61. Подушка многослойная для поддержания частей тела: пат. RU 2264776, МПК A47G9/10, B68G7/06; заявл. 21.10.2004; опубл. 27.11.2005. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2264776> (дата обращения: 30.09.2019).

62. Способ выработки гречневой лузги: пат. RU 2906604, МПК B02B5/00; заявл. 04.07.1980; опубл. 23.02.1982. URL: https://yandex.ru/patents/doc/SU906604A1_19820223 (дата обращения: 03.10.2019).

63. Способ изготовления стеновых керамических изделий: пат. RU 2240294, МПК C04B33/00, C04B38/06; заявл. 14.02.2003; опубл. 20.11.2004. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2240294> (дата обращения: 30.09.2019).

64. Способ получения изделий из лигноцеллюлозных полимерных композиционных материалов: пат. RU 2582498, МПК B27N3/04, C08L97/02; заявл. 26.02.2015; опубл. 27.04.2016. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2582498C1_20160427 (дата обращения: 03.10.2019).

65. Лигноцеллюлозный полимерный композиционный материал: пат. RU 2595655, МПК C08L97/02, C08L23/06, C08L23/12, C08L25/06, C08L27/06; заявл. 26.02.2015; опубл. 27.08.2016. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2595655C1_20160827 (дата обращения: 03.10.2019).

66. Study for sound absorbing materials of biomass tubule etc. / S. Sakamoto [et al.] // Journal of Environment and Engineering. 2011. Vol. 6 (2). P. 352–364. DOI: 10.1299/jee.6.352.

67. Buckwheat husk-derived hierarchical porous nitrogen-doped carbon materials for high-performance symmetric supercapacitor / L. Qiang [et al.] // Journal of Porous Materials. 2019. Vol. 26 (4). DOI: 10.1007/s10934-019-00723-z.

68. Теплоизоляционная и защитная смесь для зеркала металла в промежуточном ковше МНЛЗ: пат. RU 2334587, МПК B22D11/111; заявл. 07.02.2007; опубл. 27.09.2008. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2334587> (дата обращения: 30.09.2019).

69. Зависимость теплоты сгорания порошкового лигноцеллюлозного топлива от элементного состава / А. Л. Бычков [и др.]. URL: http://www.itp.nsc.ru/conferences/gt-2015/Files/D2_P4.pdf (дата обращения: 30.09.2019).

70. Effect of inoculum VS, organic loads and I/S on the biochemical methane potential of sludge, buckwheat husk and straw / M. Elsayed [et al.] // Desalination and Water Treatment. 2019. Vol. 157. P. 69–78. DOI: 10.5004/dwt.2019.24121.

71. Effect of VS organic loads and buckwheat husk on methane production by anaerobic co-digestion of primary sludge and wheat straw / M. A. Elsayed [et al.] // Energy Conversion and Management. 2016. Vol. 117. P. 538–547. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.03.064.

72. Топливное средство: пат. RU 2237083, МПК C10L5/44; заявл. 04.03.2003; опубл. 27.09.2004. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2237083> (дата обращения: 30.09.2019).

73. Способ изоляции водопроявляющего пласта: пат. RU 2374428, МПК E21B33/138; заявл. 19.03.2008; опубл. 27.11.2009. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2374428> (дата обращения: 30.09.2019).

74. Способ получения биологически активных веществ из лузги гречихи: пат. RU 2222995, МПК A23L1/30, C11B1/10; заявл. 19.11.2001; опубл. 10.02.2004. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2222995> (дата обращения: 30.09.2019).

75. Способ получения дубителя: пат. RU 2103373, МПК C14C3/10; заявл. 22.08.1996; опубл. 27.01.1998. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2103373> (дата обращения: 30.09.2019).

76. Способ додубливания кожевенного полуфабриката: пат. RU 2102489, МПК C14C3/10; заявл. 22.08.1996; опубл. 07.01.1998. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2102489> (дата обращения: 30.09.2019).

77. Способ получения таннидов из растительного сырья: пат. RU 2126025, МПК C09B61/00; заявл. 09.06.1994; опубл. 10.02.1999. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2126025> (дата обращения: 30.09.2019).

78. Устройство для получения экстрактов растительного сырья: пат. RU 2312697, МПК В01D11/00; заявл. 17.03.2006; опубл. 20.12.2007. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2312697> (дата обращения: 30.09.2019).

79. Биологически активные вещества шелухи гречихи посевной / В. Н. Клинецвич [и др.] // Биотехнология: взгляд в будущее: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф., Ставрополь, 26–27 апр. 2018 г. / под ред. В. И. Кошель. Ставрополь, 2018. С. 218–221.

References

1. Loskutova E. N. Scientific and informational support for the study of the composition of buckwheat production waste to justify the possibility of obtaining valuable products. *Materialy VI Mezhdunarodnoy studencheskoy elektronnoy nauchnoy konferentsii "Studencheskiy nauchnyy forum"* [Materials of the VI International Student Electronic Scientific Conference "Student Scientific Forum"]. Available at: <http://www.scienceforum.ru/2014/2/7027> (accessed 22.05.2018).

2. Myagchilov A. V., Sokolova L. I. Isolation of flavonoids from husks of buckwheat inoculum – *Fagopyrum sagittatum* Gilib. (*Polygonaceae*). *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant materials], 2011, no. 2, pp. 123–126 (In Russian).

3. Karimova E. R., Yamansarova E. T., Kukovinets O. S., Abdullin M. I. The group composition of phenolic compounds extracted from the fruit shells of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench). *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the University of Bashkir], 2011, vol. 16, no. 4, pp. 1167–1169 (In Russian).

4. Ing V., Dzya Ch., Ibaili F. The state of the production process and the development of strategies for buckwheat products in China. *Vestnik OrelGAU* [Bulletin of Orel State Agrarian University], 2010, no. 4 (25), pp. 9–14 (In Russian).

5. Zabolotnaya A. M., Anufriev A. V., Klyuchko E. A., Kostyuchenko A. V., Savenkova A. E., Stolyarova A. R. Natural dye from buckwheat husk. *Molodoy uchenyy* [Young Scientist], 2017, no. 40, pp. 12–15 (In Russian).

6. Kholodilina T. N., Antimonov S. V., Khanin V. P. Study of the possibilities of increasing the nutritional value of buckwheat husk. *Vestnik OGU* [Bulletin of the OGU], 2004, no. 10, pp. 153–156 (In Russian).

7. Zabolotnaya A. M., Lim L. A., Reutov V. A., Anufriev A. V., Rudenko A. A., Yarygin D. V., Khrebtov A. A. Some aspects of the integrated processing technology of buckwheat husk. *Sbornik materialov III Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Shestoy tehnologicheskyy ukhod: mekhanizmy i perspektivy razvitiya"* [Collection of materials of the III International Scientific and Practical Conference "Sixth technological structure: mechanisms and development prospects"]. Khanty-Mansiysk, 2015, pp. 99–101 (In Russian).

8. Yamansarova E. T., Gromyko N. V., Abdullin M. I., Kukovinets O. S., Zvorygina O. B. Study of the sorption properties of materials based on plant materials in relation to organic and inorganic impurities. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of Bashkir University], 2016, vol. 21, no. 1, pp. 73–77 (In Russian).

9. Sergienko V. I., Zemnukhova L. A., Egorov A. G., Shkorina E. D., Vasilyuk N. S. Renewable sources of chemical raw materials: integrated processing of waste from rice and buckwheat production. *Zhurn. Ros. khim. o-va im. D. I. Mendeleeva* [Journal of the Russian Chemical Society about them D. I. Mendeleev], 2004, no. 3, pp. 116–124 (In Russian).

10. Mozaffarian D., Kumanyika S. K., Lemaitre R. N., Olson J. L., Burke G. L., Siscovick D. S. Cereal, fruit and vegetables fibre intake and the risk of cardiovascular disease in elderly individuals. *J.A.M.A.*, 2003, vol. 289, pp. 1659–1666. DOI: 10.1001/jama.289.13.1659.

11. Nakamura Y., Ono Y., Saito T., Isogai A. Characterization of cellulose microfibrils, cellulose molecules, and hemicelluloses in buckwheat and rice husks. *Cellulose*, 2019, vol. 26, pp. 6529–6541. DOI: 10.1007/s10570-019-02560-4.

12. Lee L., Choi E., Kim C., Sung J., Kim Y., Seo D., Choi H., Choi Y., Kum J., Park J. Contribution of flavonoids to the antioxidant properties of common and tartary buckwheat. *Journal of Cereal Science*, 2016, vol. 68, pp. 181–186.

13. Myagchilov A. B., Sokolova L. I., Dmitrenok P. S. Isolation of sitosterol and vitexin from the buckwheat husk *Fagopyrum sagittatum* Gilib. (*Polygonaceae*). *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant materials], 2012, no. 3, pp. 89–92 (In Russian).

14. Vaickelionis G., Valančienė V. Lightweight concrete with an agricultural waste – buckwheat husk. *Materials Science*, 2016, vol. 22, no. 1, pp. 98–104. DOI: 10.5755/j01.ms.22.1.8662.

15. Karimova E. R., Baltina L. A., Abdullin M. I. Production of quercetin by acid hydrolysis of rutin. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the University of Bashkir], 2016, vol. 21, no. 1, pp. 78–79 (In Russian).

16. Dokaa O. Rutin in buckwheat grain meal determined by UV photoacoustic spectroscopy and HPLC. *Nova Biotechnologica et Chimica*, 2017, vol. 16 (1), pp. 61–67.
17. Steadman K. J., Burgoon M. S., Lewis B. A., Edwardson S. E., Obendorf R. L. Minerals, phytic acid, tannin and rutin in buckwheat seed milling fractions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2001, vol. 81 (11), no. 9, pp. 1097–1104.
18. Yongyan H. Antioxidant activity of seed ethanol extract of different buckwheat cultivars. *Proc. 10th Int. Symp. Buckwheat*, 2007, pp. 567–575.
19. Kreft I., Fabjan N., Yasumoto K. Rutin content in buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) food materials and products. *Food Chem.*, 2006, vol. 98, pp. 508–512.
20. Bashmakov D. I., Lukatkin A. S. *Ekologo-fiziologicheskiye aspekty akkumulyatsii i raspredeleniya tyazhyelykh metallov u vysshikh rasteniy* [Ecological and physiological aspects of the accumulation and distribution of heavy metals in higher plants]. Saransk, Izd-vo Mordov. un-ta Publ., 2009. 236 p.
21. Zemnukhova L. A., Shkorina E. D., Fedorishcheva G. A. Composition of inorganic components of buckwheat husk and straw. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2005, vol. 78 (2), pp. 324–328. DOI: 10.1007/s11167-005-0284-1.
22. Kaminskiy V. D., Karunskiy A. Y., Babich M. B. Buckwheat husk as a feed additive. *Khraneniye i pererabotka zerna* [Grain storage and processing], 2000, no. 5, pp. 42–43 (In Russian).
23. Miroschnikov S. A., Kholodilina T. N., Rodionova G. B., Sokolova O. Ya., Muginov A. M., Duskaev G. K., Rogachev B. G. *Sposob utilizatsii luzgi grechikhi* [The method of disposal of husk buckwheat]. Patent RU, no. 2396002, 2010.
24. Timoshenko N. V., Snitsar' A. I., Vlez'ko A. A., Kobozev A. M., Bereshpolov M. I., Mel'nikov Yu. V., Perevyslin N. P., Strekozov N. I., Kirilov M. P., Yakhin A. A., Krokhina V. A., Son K. N. *Korm dlya sviney* [Pig feed]. Patent RU, no. 2156079, 2000.
25. Gneusheva I. A. *Biotekhnologicheskaya pererabotka otkhodov proizvodstva grechikhi i polucheniye tsennykh produktov. Dis. kand. tekhn. nauk* [Biotechnological processing of waste products from buckwheat production and obtaining valuable products. Cand. Diss.]. Voronezh, 2014. 143 p.
26. Vladimirova E. G., Saubenova M. G., Illyaletdinov A. N., Karpova G. V. *Sposob polucheniya korma iz rastitel'nogo syr'ya* [A method of obtaining feed from plant materials]. Patent RU, no. 2155496, 2000.
27. Istomin O. I., Snitsar' A. I., Yasakov A. N., Son K. N. *Belkovo-mineral'naya dobavka dlya sobak* [Protein and mineral supplement for dogs]. Patent RU, no. 2156580, 2000.
28. Stepanova L. P., Polovitskov V. A., Tarakin A. V., Koren'kova E. A. *Sposob polucheniya vermikomposta* [The method of obtaining vermicompost]. Patent RU, no. 2363689, 2009.
29. Gromova V. S., Tkachenko O. A. *Sposob polucheniya vermikomposta* [The method of obtaining vermicompost]. Patent RU, no. 2205815, 2003.
30. Gromova V. S., Pchelenok O. A., Shushpanov A. G., Borisova I. V. *Sposob destrukttsii izomerov khlororganicheskogo pestitsida geksahlorotsiklogeksana v pochve* [The method of destruction of isomers of organochlorine pesticide hexachlorocyclohexane in soil]. Patent RU, no. 2540551, 2015.
31. Frolov S. A. *Potochnaya liniya dlya vyrashchivaniya gribov veshenka, sposob vyrashchivaniya gribov veshenka i substrat dlya ikh vyrashchivaniya* [Production line for the cultivation of oyster mushrooms, a method for growing oyster mushrooms and a substrate for growing them]. Patent RU, no. 2332005, 2008.
32. Zueva E. T., Fomin G. S. *Pit'yevaya i mineral'naya voda. Trebovaniya mirovykh i evropeyskikh standartov k kachestvu i bezopasnosti* [Drinking and mineral water. The requirements of world and European standards for quality and safety]. Moscow, Protektor Publ., 2003. 320 p.
33. Glumov I. F., Vagizov N. G., Kubarev N. P., Shatokhin V. V., Salikhov R. Sh., Votintseva E. F., Roshchektaeva N. A. *Sposob ochistki poverkhnosti vody ot nefi i nefteproduktov* [The method of cleaning the surface of the water from oil and oil products]. Patent RU, no. 2114064, 1998.
34. Shkorina E. D. *Sostav i kompleksnaya pererabotka otkhodov proizvodstva grechikhi. Dis. kand. khim. nauk* [Composition and integrated processing of buckwheat production waste. Cand. Diss.]. Vladivostok, 2007. 157 p.
35. Abdullin I. Sh., Israfilov I. Kh., Shaekhov M. F. *Aktivatsiya sorbentov na osnove risovoy luzgi i grechnevoy shelukhi s ispol'zovaniem vysokokachestvennogo razryada ponizhennogo davleniya* [Activation of sorbents based on rice husk and buckwheat husk using a high-frequency discharge of reduced pressure]. Available at: <http://main.isuct.ru/files/konf/ISTAPC2005/proc/4-5.pdf> (accessed 30.09.2019).
36. Gafarov I. G., Mukhametzyanov M. T., Rastorguev Yu. I., Timofeev V. S., Temkin O. N. *Sorbent dlya udaleniya nefi i nefteproduktov i sposob ego polucheniya iz shelukhi grechikhi* [Sorbent for removing oil and oil products and method for its production from buckwheat husk]. Patent RU, no. 2259874, 2005.

37. Elistratov G. D., Volchanova M. N., Malygin N. V., Shalashov A. P., Strelkov V. P., Gnutov V. G., Grigor'yev G. A., Gas'kov D. G. *Sposob polucheniya sorbenta* [The method of obtaining the sorbent]. Patent RU, no. 2222377, 2004.
38. Zemnukhova L. A., Shkorina E. D., Filippova I. A. *Sposob polucheniya sorbenta* [The method of obtaining the sorbent]. Patent RU, no. 2316393, 2008.
39. Mukhin V. M., Gur'yanov V. V., Nguen Kh. T., Milyutin V. V., Vezentsev A. I., Bukhanov V. D., Sokolovskiy P. V. *Sposob polucheniya kompozitsionnogo sorbenta na osnove mineral'nogo i rastitel'nogo uglerodsoderzhashchego syr'ya* [A method of obtaining a composite sorbent based on mineral and vegetable carbon-containing raw materials]. Patent RU, no. 2597400, 2016.
40. Ibragimov Sh. N., Shekurov V. N., Efremov B. A., Laz'ko A. S., Chechenev L. A. *Sposob polucheniya pishchevogo krasitelya iz luzgi grechikhi* [A method of obtaining food coloring from buckwheat husk]. Patent RU, no. 2086588, 1997.
41. Arslanov Z. G., Sadykov I. B., Bineev R. G. *Sposob polucheniya krasitelya iz otkhodov sel'skokhozyaystvennoy produktsii* [The method of obtaining dye from agricultural waste]. Patent RU, no. 94038111, 1996.
42. Ogarkov B. N., Samusenok L. V. *Sposob polucheniya pigmenta-krasitelya iz rastitel'nogo syr'ya* [A method of obtaining a pigment dye from plant materials]. Patent RU, no. 2215761, 2002.
43. Soluyanov M. V., Shekurov V. N. *Liniya proizvodstva krasitelya iz luzgi grechikhi* [Buckwheat husk dye production line]. Patent RU, no. 74630, 2008.
44. Arslanov Z. G., Sadykov I. B., Bineev R. G. *Sposob polucheniya krasitelya iz otkhodov sel'skokhozyaystvennoy produktsii* [The method of obtaining dye from agricultural waste]. Patent RU, no. 94038111, 1996.
45. Lim L. A., Anufriev A. V., Zabolotnaya A. M., Reutov V. A. *Sposob polucheniya krasitelya iz shelukhi grechikhi* [A method of obtaining a dye from buckwheat husk]. Patent RU, no. 2653025, 2018.
46. Kushnarenko L. V., Lyevochkina L. V. *Sposob polucheniya gidrolizata iz shelukhi grechikhi v kachestve zameny kakao-poroshka dlya pryanichnykh i konditerskikh izdeliy* [A method of obtaining a hydrolyzate from buckwheat husk as a substitute for cocoa powder for gingerbread and confectionery]. Patent RU, no. 2545349, 2015.
47. Dadashev M. N., Bel'kov V. M., Kachalov V. V., Voronov V. P. *Sposob polucheniya masla iz luzgi grechikhi* [The method of obtaining oil from the husks of buckwheat]. Patent RU, no. 2100426, 1997.
48. Liu X., Xinjun Y., Tong Z., Zhipeng W., Jiaying X., Jun X., Aiyong H., Yubo Y., Jiming X. Novel two-stage solid-state fermentation for erythritol production on okara-buckwheat husk medium. *Bioresource Technology*, 2018, vol. 266, pp. 439–446. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.009.
49. Ogarkov B. N., Ogarkova G. R., Samusenok L. V., Alekseeva T. N., Oreshchenko A. V. *Bezalkogol'nyy napitok "melissovyy"* [Soft drink "lemon balm?"]. Patent RU, no. 2210952, 2003.
50. Mirzaeva K. M., Dzhafarov M. Kh., Vasilevich F. I., Zavarzin I. V., Mirzaev M. N., Mel'nitskaya T. I. *Preparat dlya lecheniya parazitozov melkikh domashnykh zivotnykh* [The drug for the treatment of parasitosis of small pets]. Patent RU, no. 2629600, 2017.
51. Mirzaeva K. M., Zemtsova L. K., Mirzaev M. N., Dzhafarov M. Kh., Vasilevich F. I., Zavarzin I. V., Mel'nitskaya T. I. *Sredstvo dlya lecheniya arakhnozov zivotnykh* [Animal arachnoid treatment]. Patent RU, no. 2635191, 2017.
52. Mirzaev M. N., Dzhafarov M. Kh., Vasilevich F. I., Dzhambulatov Z. M., Zavarzin I. V., Mirzaeva K. M. *Protivoparazitarnyy preparat s immunomoduliruyushchimi svoystvami* [Antiparasitic drug with immunomodulatory properties]. Patent RU, no. 2661614, 2018.
53. Klykov A. G. *Biologicheskiye resursy vidov roda Fagopyrum Mill. (grechikha) na Rossiyskom Dal'нем Vostoke (taksonomiya, khimicheskiy sostav, vozmozhnost' ispol'zovaniya, kul'tivirovaniye)*. Dis. dokt. biol. nauk [Biological resources of species of the genus *Fagopyrum* Mill. (buckwheat) in the Russian Far East (taxonomy, chemical composition, possibility of use, cultivation. Doct. Diss.]. Vladivostok, 2013. 128 p.
54. Vereshchagin A. L., Prishchenko Yu. E., Antonova O. I., Kuz'menko I. A., Kuz'menko S. I., Bregvadze N. G. *Sposob polucheniya zhidkogo guminovogo udobreniya* [The method of obtaining liquid humic fertilizer]. Patent RU, no. 2263092, 2005.
55. Dogadina M. A. *Sposob povysheniya kachestva posadochnogo materiala gladiolusa* [A method of improving the quality of planting material of gladiolus]. Patent RU, no. 2464773, 2012.
56. Gneusheva I. A., Solokhina I. Yu., Polekhina N. N., Pavlovskaya N. E. *Fodder biological active additives for industrial animal husbandry. Khraneniye i pererabotka sel'khoz syr'ya* [Storage and processing of agricultural raw materials], 2012, no. 3, pp. 30–32 (In Russian).
57. Zakharov V. P., Bazunova M. V., Kulish E. I., Sadritdinov A. R., Fakhretdinov R. K., Galiev L. R. *Biorazlagaemyy polimernyy kompozitsionnyy material na osnove vtorichnogo polipropilena* [Biodegradable polymer composite material based on recycled polypropylene]. Patent RU, no. 2678675, 2019.

58. *Entsiklopediya kachestva tovarov i produktov* [Encyclopedia of the quality of goods and products]. Available at: http://wiki.ektip.ru/Гречневая_крупa (accessed 02.03.2014).
59. Korolev D. S., Korolev S. V., Koroleva L. Yu., Shiryaeva Yu. K. *Podushka dlya zhenskoy grudi* [Female breast pillow]. Patent RU, no. 2564614, 2015.
60. Vasilevich S. V., Gol'dberg Ya. B., Nadulich K. A. *Podushka ortopedicheskaya* [Orthopedic pillow]. Patent RU, no. 2261696, 2005.
61. Simkin D. B. *Podushka mnogosloynnaya dlya podderzhaniya chastey tela* [Multilayer pillow to support body parts]. Patent RU, no. 2264776, 2005.
62. Kondrat'yev V. I., Sokol E. N., Lopatinskiy S. N., Kozlovskiy V. S., Svinoparov G. N., Zubareva V. D. *Sposob vyrabotki grechnevoy luzgi* [The method of producing buckwheat husk]. Patent RU, no. 2906604, 1982.
63. Gabidullin M. G., Rakhimov R. Z., Garipov R. R., Mavlyuberdinov A. R., Faezov R. U., Zari-pov T. I., Valiullin R. G., Gorbach R. M., Arslanov Sh. Yu. *Sposob izgotovleniya stenovykh keramicheskikh izdeliy* [A method of manufacturing wall ceramic products]. Patent RU, no. 2240294, 2004.
64. Reutov V. A., Lim L. A., Zabolotnaya A. M., Prishchenko N. A. *Sposob polucheniya izdeliy iz lignotsellyuloznykh polimernykh kompozitsionnykh materialov* [A method of obtaining products from lignocellulosic polymer composite materials]. Patent RU, no. 2582498, 2016.
65. Reutov V. A., Lim L. A., Zabolotnaya A. M., Makeich D. A. *Lignotsellyuloznyy polimernyy kompozitsionnyy material* [Lignocellulosic polymer composite material]. Patent RU, no. 2595655, 2016.
66. Sakamoto S., Takauchi Y., Yanagimoto K., Watanabe S. Study for sound absorbing materials of biomass tubule etc. *Journal of Environment and Engineering*, 2011, vol. 6 (2), pp. 352–364. DOI: 10.1299/jee.6.352.
67. Qiang L., Hu Z., Li Z., Yang Y., Wang X., Zhou Y., Zhang X., Wang W., Wang Q. Buckwheat husk-derived hierarchical porous nitrogen-doped carbon materials for high-performance symmetric supercapacitor. *Journal of Porous Materials*, 2019, vol. 26 (4). DOI: 10.1007/s10934-019-00723-z.
68. Vil'danov S. K., Likhodievskiy A. V. *Teploizolyatsionnaya i zashchitnaya smes' dlya zerkala metalla v promezhutochnom kovshe MNLZ* [Heat-insulating and protective mixture for a metal mirror in the intermediate ladle caster]. Patent RU, no. 2334587, 2008.
69. Bychkov A. L., Podgorbunskikh E. M., Tikhova V. D., Den'kin A. I., Lomovskiy O. I. *Zavisimost' teploty sgoraniya poroshkovogo lignotsellyuloznogo topliva ot elementnogo sostava* [The dependence of the calorific value of powder lignocellulosic fuel on the elemental composition]. Available at: http://www.itp.nsc.ru/conferences/gt-2015/Files/D2_P4.pdf (accessed 30.09.2019).
70. Elsayed M., Andres Y., Blel W., Hassan R., Ahmed A. Effect of inoculum VS, organic loads and I/S on the biochemical methane potential of sludge, buckwheat husk and straw. *Desalination and Water Treatment*, 2019, vol. 157, pp. 69–78. DOI: 10.5004/dwt.2019.24121.
71. Elsayed M. A., Yves E., Yves A., Walid B., Gad A. A. M., Abdelkader T. A. Effect of VS organic loads and buckwheat husk on methane production by anaerobic co-digestion of primary sludge and wheat straw. *Energy Conversion and Management*, 2016, vol. 117, pp. 538–547. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.03.064.
72. Shapiro V. I., Kryukov O. A. *Toplivnoye sredstvo* [Fuel]. Patent RU, no. 2237083, 2004.
73. Studenskiy M. N., Vakula A. Ya., Gimazov E. N., Zagrutdinov D. A., Kashapov S. A., Shayakhmetov A. Sh. *Sposob izolyatsii vodoproyavlyayushchego plasta* [A method of isolating a water-producing formation]. Patent RU, no. RU 2374428, 2009.
74. Dadashev M. N., Aliev A. M., Rustamov R. A., Gasanov R. Z. *Sposob polucheniya biologicheskii aktivnykh veshchestv iz luzgi grechikhi* [The method of obtaining biologically active substances from the husks of buckwheat]. Patent RU, no. 2222995, 2004.
75. Chechenev L. A., Uvarova N. N., Klenovskaya N. V. *Sposob polucheniya dubitelya* [The method of obtaining a tanning agent]. Patent RU, no. 2103373, 1998.
76. Chechenev L. A., Bayandin V. V., Klenovskaya N. V., Zhivova Z. K., Uvarova N. N. *Sposob dodublvaniya kozhevnogo polufabrikata* [A method of retanning a leather semi-finished product]. Patent RU, no. 2102489, 1998.
77. Shekurov V. N., Efremov B. A., Ibragimov Sh. N., Chechenev L. A., Laz'ko A. S. *Sposob polucheniya tannidov iz rastitel'nogo syr'ya* [The method of obtaining tannides from plant materials]. Patent RU, no. 2126025, 1999.
78. Shekurov V. N. *Ustroystvo dlya polucheniya ekstraktov rastitel'nogo syr'ya* [Device for extracting plant materials]. Patent RU, no. 2312697, 2007.
79. Klintsavich V. N., Flyurik E. A., Pichugina I. N., Kokhovets A. S. Biologically active substances of buckwheat husk. *Materialy IV Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Biotekhnologiya:*

vzglyad v budushchee” [Materials of the IV International scientific-practical conference “Biotechnology: a look into the future”]. Stavropol, 2018, pp. 218–221 (In Russian).

Информация об авторах

Клинецвич Вера Николаевна – магистр биологических наук, аспирант кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vera.nikolaevna.k@mail.ru

Флюрик Елена Андреевна – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: FlurikE@mail.ru

Information about the authors

Klintsavich Vera Nikolaevna – Master of Biological Sciences, PhD student, the Department of Physical-Chemical Methods for Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vera.nikolaevna.k@mail.ru

Flyurik Elena Andreevna – PhD (Biology), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: FlurikE@mail.ru

Поступила 22.10.2019

УДК 630*863

В. С. Болтовский

Белорусский государственный технологический университет

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЧ-ЭНЕРГИИ ДЛЯ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ
И БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ:
ВОЗМОЖНОСТИ, СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ (ОБЗОР)**

В статье приведен обзор литературы по изучению влияния электромагнитного излучения сверхвысокочастотного диапазона на целлюлозу и лигноцеллюлозную растительную биомассу и использованию СВЧ-энергии для гидролитической и биотехнологической переработки растительного сырья. Применение постоянно возобновляемой в процессе фотосинтеза растительной биомассы (фитомассы) взамен интенсивно сокращающихся запасов ископаемых видов органического сырья в настоящее время и на перспективу является актуальной задачей. Гидролитическая и биотехнологическая переработка растительного сырья обеспечивает получение этилового спирта, кормовых дрожжей, фурфурола, разнообразных фурановых производных на его основе, ксилита и других продуктов. Одним из перспективных способов повышения реакционной способности целлюлозы, эффективности процессов кислотного и ферментативного гидролиза, биоконверсии растительного сырья в биоэтанол и для обогащения его белком, дегидратации пентоз в гомогенных условиях в фурфурол является использование СВЧ-энергии.

Ключевые слова: целлюлоза, растительное сырье, СВЧ-энергия, полисахариды, гидролиз, биоконверсия, белок, биоэтанол, пентозы, фурфурол.

V. S. Boltovskiy

Belarusian State Technological University

**THE USE OF MICROWAVE ENERGY FOR HYDROLYTIC
AND BIOTECHNOLOGICAL PROCESSING OF VEGETABLE RAW MATERIALS:
THE OPPORTUNITIES AND PROSPECTS (REVIEW)**

The article provides a review of the literature on the study of the influence of electromagnetic waves of the ultra-high frequency range on cellulose and lignocellulose plant biomass and the use of electromagnetic field energy of ultra-high frequencies (microwave energy) for hydrolytic and biotechnological processing of plant raw materials. The use of constantly renewable in the process of photosynthesis of plant biomass (phytomass) instead of rapidly declining reserves of fossil organic raw materials is currently and in the future is an urgent task. Hydrolytic and biotechnological processing of vegetable raw materials ensures the production of ethyl alcohol, feed yeast, furfural, a variety of furan derivatives based on it, xylitol and other products. One of the perspective ways of increasing the reactivity of cellulose, the efficiency of the processes of acid and enzymatic hydrolysis, bioconversion of vegetable raw materials into bioethanol and for the enrichment of its protein, dehydration of pentoses in homogeneous conditions furfural is the use of microwave energy.

Key words: cellulose, vegetable raw materials, microwave energy, polysaccharides, hydrolysis, bioconversion, protein, bioethanol, pentoses, furfural.

Введение. В настоящее время и на перспективу актуальность промышленного использования постоянно возобновляемой в процессе фотосинтеза растительной биомассы (фитомассы) как альтернативного источника интенсивно сокращающихся запасов ископаемых видов органического сырья, по мнению большинства экспертов, не вызывает сомнений. Растительное сырье считается одним из ключевых возобновляемых ресурсов будущего [1, 2].

Основные по количественному содержанию высокомолекулярные компоненты растительной биомассы – целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин служат источником получения энергии, а также крупнотоннажного производства раз-

личных продуктов, многие из которых получают только из растительного сырья. Его глубокая и эффективная переработка – одно из важнейших направлений развития науки и техники в ближайшем будущем для решения энергетических, продовольственных и других задач. Этому способствует наличие во многих странах запасов растительного сырья и востребованность в продуктах его переработки. Особое внимание уделяется использованию не имеющего пищевой ценности лигноцеллюлозного растительного сырья (отходов деревопереработки и сельскохозяйственного производства).

При гидролитической и биотехнологической переработке различных видов раститель-

ного сырья получают этиловый спирт, кормовые дрожжи, фурфурол, разнообразные фурановые производные на его основе, ксилит и другие продукты.

Наибольшее развитие гидролизное производство, основанное на кислотном гидролизе растительного сырья, получило в СССР. Однако в настоящее время на постсоветском пространстве гидролизные предприятия перепрофилированы или, за исключением некоторых, прекратили свою деятельность вследствие высокой энергоемкости, невысокого выхода целевых продуктов, образования значительного количества отходов, превышающих по количеству основную продукцию, а также загрязненных сточных вод и выбросов в атмосферу [3].

В то же время востребованность на мировом рынке продуктов гидролизного производства возрастает, что обусловлено использованием этилового спирта в качестве топлива для автотранспорта, дефицитом во многих странах кормового белка, неудовлетворенной потребностью различных отраслей промышленности в фурфуроле и его фурановых производных и других видах продукции.

Поэтому в развитых странах проводятся исследования по разработке технологий их получения как различными способами кислотного [4–13], так и ферментативного гидролиза [14–18], в том числе реализованные в промышленных масштабах.

Ферментативный гидролиз устраняет наиболее существенные недостатки кислотного – обеспечивает выход моносахаридов, близкий к теоретически возможному при сравнительно невысоких температурах процесса. Однако его осуществление (как и процесса прямой биоконверсии растительной биомассы, особенно древесной) сдерживается длительностью, обусловленной трудной гидролизуемостью основного полисахаридного компонента растительного сырья – целлюлозы, что связано с особенностями ее строения и надмолекулярной структуры [19, 20], и требует предварительной обработки сырья для повышения реакционной способности [14, 21–29].

Решение указанных проблем может быть обеспечено за счет комплексного использования компонентов растительной биомассы и повышения эффективности ее гидролитической и ферментативной переработки на основе применения принципиально новых технологических и технических подходов.

Основная часть. Одним из перспективных способов повышения эффективности кислотного и ферментативного гидролиза является использование электромагнитного поля сверхвысоких частот (СВЧ-энергии).

Основы теории и практического применения СВЧ-энергии (за рубежом и в последние годы в русскоязычной литературе стал часто употребляться термин «микроволновое излучение») изложены в многочисленной специальной литературе, например [30–34].

Согласно ГОСТ 24375–80 «Термины и определения», виды радиоволн подразделяются по диапазонам (дециметровые, сантиметровые и т. п.), а в зависимости от распространения – по различным частотам (в частности, сверхвысокие). Диапазон электромагнитного излучения в области сверхвысоких частот – 300 ГГц – 300 МГц (длина волны от миллиметровых длиной 1 мм до дециметровых длиной 1 м). В Республике Беларусь разрешенными к применению для промышленных, медицинских и научных целей являются частоты (915 ± 13) МГц и более широко – (2450 ± 50) МГц.

Под воздействием СВЧ-энергии на диэлектрические материалы за счет электронной, ионной и преимущественно дипольно-релаксационной поляризации (заклЮчающейся в повороте дипольных молекул в направлении внешнего электрического поля) происходит преобразование электромагнитных волн в тепловую энергию, что обеспечивает интенсивный СВЧ-нагрев во всем объеме материала. Для полимерных макромолекул целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина дипольная полимеризация обусловлена смещением полярных групп $-OH$, $-CH_2OH$ относительно неподвижных частей макромолекул (дипольно-радикальная полимеризация) [35]. Существование помимо нагрева «специфического» эффекта СВЧ-воздействия на материалы в настоящее время однозначно не установлено.

Использование СВЧ-энергии обеспечивает интенсивный, равномерный и практически безынерционный нагрев в массе материала, исключает получение и применение традиционных теплоносителей и связанных с этим процессов и оборудования, а также загрязнение атмосферного воздуха.

В последние годы СВЧ-нагрев широко используется в самых различных отраслях промышленности [36].

Применение СВЧ-энергии в химической переработке растительного сырья систематизировано в обзоре [37]. Однако основное внимание в нем уделено выделению низкомолекулярных органических соединений и высокомолекулярных компонентов, сушке, пиролизу, химическому модифицированию полимеров растительного происхождения и сырья и в значительно меньшей степени – гидролизу растительного сырья. Отмечено также, что в публикациях по использованию микроволнового излучения преимущественно приводятся

результаты выполнения прикладных работ, но не объясняется его влияние на вещество.

В то же время следует отметить, что в литературе опубликованы результаты исследований по влиянию СВЧ-энергии на состав и свойства целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов.

Подробная информация о диэлектрических характеристиках древесины и ее основных компонентов, влиянии содержания влаги и воздуха и характере воздействия СВЧ-энергии на древесину приведена в книге Г. И. Торговникова [35], которая не упоминается в обзорах [35, 36] и других работах по применению микроволнового излучения в химической переработке растительного сырья.

В работе [38] изучено влияние СВЧ-энергии на микроскопическое строение древесины. Методом капиллярного анализа показано, что при СВЧ-обработке зубчатого бука выше температуры 190°C резко возрастает число пор размером 3,5–11,0 нм, а при температуре выше 210°C их число размером меньше 3,5 нм уменьшается, а более 11,0 нм – возрастает, что объясняется деструкцией и удалением гемицеллюлоз. Значительное увеличение числа и размера пор в лигноцеллюлозных материалах после СВЧ-обработки имеет важное значение для обеспечения доступа гидролизующих агентов, в частности ферментов, и повышения за счет этого эффективности ферментативного гидролиза.

Структурные изменения древесины при облучении микроволнами в процессе ее карбонизации приведены в работе [39].

С использованием сканирующего электронного микроскопа, приборов инфракрасного и рентгеновского излучения выявлены изменения структуры и свойств волокон пшеничной соломы при микроволновой обработке. Показано [40], что степень кристалличности волокон уменьшается с 46,35 до 30,7%.

В монографии [41] обобщены опубликованные в различных источниках (в том числе защищенных патентами) исследования по изучению влияния СВЧ-энергии на различные виды целлюлозы и древесину и использованию для предварительной обработки целлюлозы и различных видов растительного сырья перед кислотным и ферментативным гидролизом, повышения эффективности процесса биоконверсии растительного сырья с целью его обогащения белком, осуществления кислотного гидролиза древесины и соломы (СВЧ-гидролиз), жидкофазной дегидратации пентозосодержащих растворов в фуфурол.

При исследовании влияния СВЧ-излучения на изменение кристаллической структуры в процессах отбеливания лиственной и хвойной сульфат-

ной целлюлозы на основании результатов ИК-спектроскопии и определения вязкости целлюлозы показано [42], что СВЧ-воздействие в исследованном диапазоне интенсивности не разрушает кристаллическую структуру целлюлозы.

В данном обзоре на основании анализа работ (в том числе изложенных в монографии [41]) и с учетом новых результатов проанализированы особенности применения СВЧ-энергии для интенсификации и повышения эффективности процессов гидролитической и биотехнологической переработки растительной биомассы.

Основным параметром, характеризующим СВЧ-нагрев (помимо мощности и частоты поля), является не только продолжительность, но и температура процесса. Однако в некоторых публикациях в качестве основного параметра СВЧ-обработки приводится только продолжительность, что не позволяет объективно и достоверно оценить эффективность процесса. Это обусловлено тем, что в экспериментах используют СВЧ-печи, в которых измерить температуру образцов в период их обработки не представляется возможным (можно при помощи инфракрасных термометров или других средств дистанционного измерения температуры только после окончания процесса).

Поэтому в экспериментах целесообразно применение СВЧ-установок и специальных приборов, обеспечивающих измерение температуры непосредственно в процессе обработки.

В авторских работах, систематизированных в монографии [41], исследования по СВЧ-обработке различных материалов (микросталлической целлюлозы, блененной сульфитной целлюлозы, древесины березы, соломы, смеси их с растворами серной кислоты различной концентрации, ксилосодержащих растворов и пентозных гидролизатов) проводили с использованием СВЧ-установки волнового типа, помещенной в изолированную камеру и обеспечивающей дистанционное измерение температуры.

При изучении динамики температуры нагрева, относительной потери массы и изменения содержания полисахаридов древесины березы [43] и микросталлической целлюлозы (МКЦ) [44] от продолжительности СВЧ-воздействия установлено, что зависимости изменения температуры при их СВЧ-нагреве от продолжительности аналогичны. Максимальное увеличение содержания легкогидролизуемых полисахаридов при обработке древесины березы и легкогидролизуемой фракции МКЦ достигается в диапазоне температур 160–180°C (продолжительность воздействия 2–3 мин). При повышении продолжительности обработки более 3 мин (температура от 245 до 270°C) наблю-

дается стабилизация температуры, обусловленная изменением диэлектрических свойств материала, существенная потеря массы и обугливание.

Определены константы скорости процесса термодеструкции целлюлозы с различным содержанием лигнина и целлолигнина, установлено отрицательное влияние лигнина на эффективность процесса [45]. Более высокая скорость СВЧ-нагрева древесины и целлюлозы обеспечивает значительное сокращение продолжительности процесса по сравнению с конвективным нагревом.

Для изучения закономерностей влияния СВЧ-энергии на целлюлозу и лигноцеллюлозные растительные материалы важное значение имеет измерение основных диэлектрических характеристик (диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и удельной проводимости). Сравнение этих показателей микрокристаллической целлюлозы до и после СВЧ-обработки показало [46] следующее.

СВЧ-обработка МКЦ приводит к повышению диэлектрической проницаемости (максимально на 32%), что говорит об изменении структуры целлюлозы, так как известно [35], что значение диэлектрической проницаемости аморфной области целлюлозы выше, чем кристаллической. В большей степени изменяются температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и удельной проводимости. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь показывают, что максимум диэлектрических потерь вызван колебаниями групп $-\text{CH}_2\text{OH}$, и свидетельствуют об увеличении доли подведенной мощности, поглощаемой материалом и преобразуемой в тепло при СВЧ-обработке. Характер зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь и удельной электрической проводимости от температуры аналогичен, что позволило объяснить релаксационные пики на кривых тангенса угла диэлектрических потерь изменениями электропроводности при различных температурах. Снижение величины удельной магнитной восприимчивости микрокристаллической целлюлозы после СВЧ-обработки в 1,8 раз по сравнению с исходной говорит об уменьшении ее диамагнетизма в результате активации неоднородностей в кристаллической и аморфной областях и нарушениях симметрии в молекуле целлюлозы.

Анализ изменения диэлектрических параметров МКЦ позволяет сделать заключение о том, что воздействие СВЧ-энергии приводит к ее структурной перестройке, уменьшению температуры максимальной проводимости и снижению величины потенциальных барьеров между фрагментами макромолекул.

Результаты термогравиметрического анализа также свидетельствуют об аморфизации МКЦ под действием СВЧ-энергии вследствие разрушения надмолекулярной структуры.

Сравнение рассчитанной на основании данных термогравиметрического анализа эффективной энергии активации процесса деструкции МКЦ показало [45, 41], что ее величина после СВЧ-воздействия уменьшилась на 31,42 кДж/моль. Такое значение энергии активации соответствует температурному переходу, соотносимому с колебаниями групп $-\text{CH}_2\text{OH}$ в аморфных областях целлюлозы [48], и указывает на разрыв под действием СВЧ-энергии межмолекулярных водородных связей МКЦ (прочность которых составляет около 28 кДж/моль [19]), нарушение ее надмолекулярной структуры и, следовательно, повышение реакционной способности.

Установлено [49], что воздействие электромагнитного поля СВЧ приводит к нарушению структурной упорядоченности, разрыву межмолекулярных водородных связей и разрушению надмолекулярной структуры целлюлозы.

Большинство работ по применению СВЧ-энергии для гидролитической и микробиологической переработки растительного сырья посвящено осуществлению его предварительной обработки с целью повышения эффективности ферментативного гидролиза полисахаридов и последующего сбраживания моносахаридов в этанол, например [38, 50–53], что представляет несомненный интерес, учитывая перспективы его использования в качестве топлива для автотранспорта.

Необходимо, однако, отметить противоречивость некоторых результатов исследований по изучению влияния СВЧ-энергии на лигноцеллюлозные материалы, полученных различными авторами. В частности, показано [38], что при действии СВЧ-энергии обеспечивается более высокая эффективность предварительной обработки, чем при «паровом взрыве». Эффективность СВЧ-обработки повышается в присутствии раствора уксусной кислоты, что позволяет уменьшить температуру процесса [50, 51], а в среде фенола и воды – получить раствор лигноцеллюлозного материала, содержащего 12% нерастворившегося осадка [52].

В то же время в работе [53] утверждается, что СВЧ-нагрев древесины сосны до 230°C, бамбука до 228°C и рисовой соломы до 235°C оказывает меньший эффект на последующий ферментативный гидролиз, чем размалывание того же сырья до частиц размером 0,16–0,21 мм, что, очевидно, связано с высокой температурой СВЧ-обработки, а также возможными изменениями характера химических связей в цепи макромолекулы целлюлозы.

Указанные противоречия, вероятно, обусловлены применением различных видов лигноцеллюлозного растительного сырья и параметров обработки.

В меньшей степени в литературе приводится информация о возможности использования СВЧ-энергии для повышения эффективности биоконверсии растительной биомассы в белок и кислотного гидролиза, осуществления процессов гидролиза полисахаридов и дегидратации пентоз в фурфурол.

Так, показано [42–56], что предварительная СВЧ-обработка древесины березы способствует повышению эффективности процесса биоконверсии микромицетами с целью обогащения белком при твердофазной ферментации предварительно обработанного субстрата в 1,6 раза по сравнению с исходной, а при глубинном культивировании (с содержанием нерастворимого субстрата в культуральной жидкости 5%) – в 1,9 раза, достигая 11,2% от массы абсолютно сухого субстрата. Одной из возможных причин сравнительно невысокой эффективности накопления белка является изменение структуры целлюлозы после предварительной СВЧ-обработки.

Эффективность применения СВЧ-энергии для осуществления процессов кислотного гидролиза полисахаридов растительного сырья и дегидратации пентоз в фурфурол в гомогенных условиях обеспечивает существенную интенсификацию и повышение выхода целевых продуктов. Максимальный выход редуцирующих веществ (30,9%) при стационарном СВЧ-гидролизе древесины березы в присутствии 2%-ного раствора серной кислоты достигается при температуре 190°C и продолжительности процесса 9 с. Аналогичный выход редуцирующих веществ при кислотном гидролизе древесины традиционным способом с использованием для нагрева технологического пара обеспечивается при сопоставимых условиях при продолжительности 30–40 мин [57, 58].

СВЧ-гидролиз овсяной соломы и соломы тритикале с применением в качестве катализатора 2,5%-ного раствора серной кислоты (температура 140°C, продолжительность 9 с)

обеспечивает выход редуцирующих веществ соответственно 25,0 и 24,6% [56].

Перспективность использования микроволнового излучения для интенсификации процесса кислотного гидролиза растительного сырья подтверждена, например, в работах [59–61]. В частности, показано [60], что гидролиз целлюлозы при атмосферном давлении с применением 10–20%-ной серной кислоты под действием микроволнового излучения эффективнее в 3–4 раза по сравнению с традиционным нагревом.

Наибольшую эффективность обеспечивает использование СВЧ-энергии для осуществления процесса дегидратации пентоз в фурфурол в гомогенных условиях.

Применяемый в промышленности пароводный гидролиз растительного сырья создает условия для достижения выхода фурфурола не более 60% от потенциального [62, 63]. Жидкофазная дегидратация пентоз позволяет получить его выход, близкий к теоретически возможному. Однако при использовании конвективного нагрева технологическим паром длительность процесса приводит к потерям фурфурола.

При СВЧ-дегидратации модельных растворов ксилозы, содержащих 0,5% серной кислоты, при температуре СВЧ-нагрева 160°C и продолжительности 10 с выход фурфурола достигает 73,4%, а при продолжительности 30 с – 82,38% от теоретически возможного [64, 65].

При СВЧ-дегидратации пентозных гидролизатов, полученных гидролизом гемицеллюлоз древесины березы и древесно-кустарникового сырья, достигнут выход фурфурола 82,5% от теоретически возможного, что существенно выше, чем при применении для нагрева технологического пара (74%) [66].

Заключение. Таким образом, использование СВЧ-энергии способствует повышению эффективности и интенсификации процессов гидролитической и биотехнологической переработки растительного сырья. Одной из проблем, сдерживающих это направление, является необходимость создания оборудования, обеспечивающего непрерывное осуществление процессов при соответствующих параметрах.

Литература

1. Карливан В. Л. Древесина – перспективное органическое сырье будущего // Перспективы использования древесины в качестве органического сырья будущего. Рига: Зинатне, 1982. С. 5–16.
2. Глубокая переработка биомассы и отходов сельскохозяйственного производства. Научный аналитический обзор / В. С. Тихонравов [и др.]. М.: ФГБНУ «Росинформагротех», 2014. 250 с.
3. Болтовский В. С. Актуальные проблемы гидролизного производства и пути их решения // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2017. № 2. С. 233–240.
4. Dilute acid hydrolysis of sugar cane bagasse at high temperature: A kinetic study of cellulose saccharification and glucose decomposition. Pt. I. Sulfuric acid as the catalyst / L. V. Gurgel [et al.] // Ind. and Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51, no. 3. P. 1173–1185.

5. Um Byung-Hwan, Bae Sung-Ho. Statistical methodology for optimizing the dilute acid hydrolysis of sugarcane bagasse // *Korean J. Chem. Eng.* 2011. Vol. 28, no. 5. P. 1172–1176.
6. Моделирование кинетики процессов высокотемпературного гидролиза растительного сырья / И. В. Логинова [и др.] // *Вестник Казан. технол. ун-та.* 2012. Т. 15, № 12. С. 102–104.
7. Mc. Donald Armando G., Clark Tomas A. Characterization of oligosaccharides released by steam explosion of sulphur dioxide impregnated *Pinus radiata* // *J. Wood Chem. and Technol.* 1992. Vol. 12, no. 1. P. 55–78.
8. Kupiainen L., Ahola J. Tanskanen Distinct effect of formic and sulfuric acids on cellulose hydrolysis at high temperature // *Ind. and Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51, no. 8. P. 3295–3300.
9. Dilute acid hydrolysis of Loblolly pine: a comprehensive approach / T. Marzalletti [et al.] // *Ind. and Eng. Chem. Res.* 2008. Vol. 47, no. 19. P. 7131–7140.
10. Kim Tae Hyun. Sequential hydrolysis of hemicellulose and lignin in lignocellulosic biomass by two-stage percolation process using dilute sulfuric acid and ammonium hydroxide // *Korean J. Chem. Eng.* 2011. Vol. 28, no. 11. P. 2156–2162.
11. Zhang Z., Liu B., Zhao (Kent) Z. Efficient acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in organic electrolyte solution // *Polym. Degrad. and Stab.* 2012. Vol. 97, no. 4. P. 573–577.
12. Direct hydrolysis of cellulose to glucose using ultra-high temperature and pressure steam explosion / Sasaki Chizuru [et al.] // *Carbohydr. Polym.: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides.* 2012. Vol. 89, no. 1. P. 293–301.
13. Ефремов А. А., Кротова И. В. Комплексная переработка древесины методом взрывного автогидролиза // *Сибирский химический журнал.* 1992. № 6. С. 29–33.
14. Калунянц К. А., Шаненко Е. Ф., Зайцева Л. В. Современные способы ферментативного гидролиза целлюлозосодержащих материалов // *Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология пищевых продуктов.* 1981. Т. 1. С. 185.
15. Лобанок А. Г., Бабицкая В. Г., Богдановская Ж. Н. Микробный синтез на основе целлюлозы. Белок и другие ценные продукты. Минск: Наука и техника, 1988. 261 с.
16. Sohrabi Morteza, Movagharnejad Kamyar. Modeling the process of enzymatic hydrolysis of cellulosic waste materials to fermentable sugars in solid-liquid systems // 18 International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, 24–28 Aug., 2008. Prague, 2008. P. 2114–2115.
17. Enzymatic hydrolysis of cellulose with different crystallinities studied by means of SEG-MALLS / V. Zhang [et al.] // *Chin. J. Chem. Eng.* 2011. Vol. 19, no. 5. P. 773–778.
18. Иоелович М. Я. Изучение кинетики ферментативного гидролиза целлюлозных материалов // *Химия растительного сырья.* 2014. № 1. С. 61–64.
19. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М.: Лесная пром-сть, 1988. 512 с.
20. Коваленко В. И. Кристаллическая целлюлоза: структура и водородные связи // *Успехи химии.* 2010. Т. 79, № 3. С. 261–272.
21. Синицын А. П., Леонова И. Л., Надземин Б. Сравнительный анализ реакционной способности целлюлозосодержащего сырья по отношению к ферментативному // *Прикладная биохимия и микробиология.* 1986. Т. 22, вып. 4. С. 517–525.
22. Голязимова О. В., Политов А. А., Ломовский О. И. Механическая активация ферментативного гидролиза лигноцеллюлозы // *Химия растительного сырья.* 2009. № 2. С. 59–63.
23. Синицын А. П., Ковалев С. Р. Сравнительное изучение влияния различных методов предобработки на скорость ферментативного гидролиза природных целлюлозосодержащих материалов // *Химия древесины.* 1984. № 5. С. 60–71.
24. Синицын А. П. Влияние физико-химических и структурных факторов целлюлозы на эффективность ее ферментативного гидролиза // *Микробиология и биохимия разложения растительных материалов.* М., 1988. С. 3–29.
25. Improved enzymatic hydrolysis of rice straw using electron beam irradiation pretreatment / J. S. Bak [et al.] // *Bioresour. Technol.* 2009. Vol. 100, no. 3. P. 1285–1290.
26. Enhanced enzymatic hydrolysis of poplar bark by combined use of gamma ray and dilute acid for bioethanol / Chung Byung Yeoup [et al.] // *Radiat. Phys. and Chem.* 2012. Vol. 81, no. 8. P. 1003–1007.
27. Enhancement of cellulose hydrolysis in sugarcane bagasse by the selective removal of lignin with sodium chlorite / Siqueira Germano [et al.] // *Appl. Energy.* 2013. Vol. 102. P. 399–402.
28. Improved enzyme efficiency of rapeseed straw through the two-stage fractionation process using sodium hydroxide and sulfuric acid / Choi Chang Ho [et al.] // *Appl. Energy.* 2013. Vol. 102. P. 640–646.
29. Методы подготовки растительного сырья к биоконверсии в кормовые продукты и биоэтанол / В. И. Сушкова [и др.] // *Химия растительного сырья.* 2016. № 1. С. 93–119.

30. СВЧ-энергетика: в 3 т. / под ред. Э. Окресса. М.: Мир, 1971. Т. 1: Генерирование. Передача. Выпрямление. 464 с.
31. СВЧ-энергетика: в 3 т. / под ред. Э. Окресса. М.: Мир, 1971. Т. 2: Применение энергии сверхвысоких частот в промышленности. 271 с.
32. СВЧ-энергетика: в 3 т. / под ред. Э. Окресса. М.: Мир, 1971. Т. 3: Применение энергии сверхвысоких частот в медицине, науке и технике. 367 с.
33. Рахманкулов Д. Л., Бикбулатов И. Х. Микроволновое излучение и интенсификация технологических процессов. М.: Химия, 2003. 220 с.
34. Диденко А. Н., Зверев Б. В. СВЧ-энергетика. М.: Наука, 2012. 264 с.
35. Торговников Г. И. Диэлектрические свойства древесины. М.: Лесная пром-сть, 1986. 128 с.
36. Молодцова М. А., Севастьянова Ю. В. Возможности и перспективы использования микроволнового излучения в промышленности (обзор) // Лесной журнал. 2017. № 2. С. 173–187.
37. Маркин В. И., Чепрасова М. Ю., Базарнова Н. Г. Основные направления использования микроволнового излучения при переработке растительного сырья (обзор) // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 21–42.
38. Кошиджима Т. Ферментативное осахаривание лигноцеллюлозы в производстве спирта // Кэмикару эндзиньярингу. 1989. Т. 34, № 12. С. 943–949.
39. Saito Y., Sato M. Carbonaceous structural changes of wood induced by microwave irradiation // Holzforschung. 2012. Vol. 66, no. 1. P. 85–92.
40. Chen Q., San K., Zhang C. Using microwaves to process biomass // Linchan huaxue yu gongye = Chem. and Ind. Forest Prod. 2012. Vol. 32. P. 43–46.
41. Болтовский В. С. Теория и технология комплексной гидролитической переработки растительной биомассы. Минск: БГТУ, 2014. 267 с.
42. Молодцова М. А., Севастьянова Ю. В., Ладесов А. В. Исследование влияния электромагнитного сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения в процессах отбелики растительного сырья на изменение кристаллической структуры целлюлозы // Физикохимия растительных полимеров: материалы VII Междунар. конф., Архангельск, 3–6 июля 2017 г. / Северный (Арктический) федер. ун-т им. М. В. Ломоносова; под ред. К. Г. Боголицина. Архангельск, 2017. С. 155–159.
43. Boltovskii V. S., Gal'perin A. S., Tsedrik T. P. Effect of preliminary treatment in an electromagnetic field of microwave frequencies on efficiency of hydrolytic destruction of polysaccharides of wood and cellolignin // Hydrolysis and Wood Chemistry. 1993. No. 1. P. 7–16.
44. Болтовский В. С. Комплексная гидролитическая и микробиологическая переработка растительной биомассы с использованием энергии сверхвысоких частот и ферментативных процессов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.21.03. Минск, 2012. 230 л.
45. Болтовский В. С., Некрасов В. Д., Цедрик Т. П. Кинетические закономерности процесса термодеструкции целлюлозы в электромагнитном поле СВЧ // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27–28 окт. 1997 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: Н. И. Воробьев [и др.]. Минск, 1997. С. 223–226.
46. Изучение влияния СВЧ-воздействия на микрокристаллическую целлюлозу / Д. В. Некрасов [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология. 1996. Вып. IV. С. 33–36.
47. Некрасов Д. В., Болтовский В. С., Цедрик Т. П. Термодеструкция микрокристаллической целлюлозы в электромагнитном поле СВЧ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология. 1996. Вып. IV. С. 3–6.
48. Якобсон М. К., Эриньщ П. П. Температурные переходы целлюлозы // Химия древесины. 1981. № 3. С. 3–20.
49. Болтовский В. С., Цедрик Т. П., Некрасов Д. В. Структурные превращения целлюлозы под действием электромагнитного поля СВЧ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология. 1997. Вып. V. С. 82–86.
50. Magara K., Azuma J., Koshijima T. Microwave irradiation of lignocellulosic materials. X. Conversion of microwave irradiated agricultural wastes into ethanol // Wood Res. 1989. No. 76. P. 1–9.
51. Магара К. Облучение лигноцеллюлозных материалов в микроволновом поле. IX. Конверсия облученной лигноцеллюлозы в этанол // J. Jap. Wood Res. 1988. Vol. 34, no. 5. P. 462–468.
52. Способ получения раствора лигноцеллюлозного материала с помощью микроволновой обработки: пат. 2-209901 Япония, МКИ5 С 08 В 1/00, С 07 G1/00. № 1-29757; заявл. 10.02.1989; опубл. 21.08.1990 // Коккай токке кохо. Сер. 3 (3). 1990. № 94. С. 1–7.

53. Azuma J., Koshijima T. Enzymatic saccharification of woody plant. II. Synergistic effects on enzymatic saccharification // *Wood Res.* 1984. No. 70. P. 17–24.

54. Болтовский В. С., Гальперин А. С., Безъязычная А. В. Повышение эффективности биоконверсии древесины путем ее предварительной обработки в электромагнитном поле сверхвысоких частот // *Химия древесины.* 1991. № 6. С. 57–61.

55. Болтовский В. С., Цедрик Т. П. Повышение эффективности биоконверсии отходов деревообработки // *Деревообрабатывающая промышленность.* 1996. № 3. С. 29–31.

56. Болтовский В. С. Повышение эффективности гидролитической переработки растительного сырья с использованием СВЧ-энергии // *Химия и химическая технология переработки растительного сырья: материалы Междунар. науч.-техн. конф., посвященной 100-летию со Дня рождения В. М. Резникова.* Минск, 10–12 окт. 2018 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. Минск, 2018. С. 23–27.

57. Boltovskii V. S., Gal'perin A. S. Hydrolytic destruction of wood polysaccharides in a microwave field // *Hydrolysis and Wood Chemistry.* 1993. No. 5. P. 14–18.

58. Некрасов Д. В., Цедрик Т. П., Болтовский В. С. Гидролитическая деструкция полисахаридов в электромагнитном поле сверхвысоких частот // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* 1995. № 3. С. 54–57.

59. Кислотная предобработка стеблей кукурузы, усиленная микроволновым воздействием в процессе этанологенеза / Li Jing [et al.] // *Nongye gongcheng huebao = Nrans. Chin. Soc. Arg. Eng.* 2007. Vol. 23, no. 6. P. 199–202.

60. Перспективы использования микроволнового излучения в процессе переработки целлюлозосодержащего сырья / И. В. Кисурин [и др.] // *Башк. хим. журн.* 2010. Т. 17, № 3. С. 167–170.

61. Микроволновая интенсификация процесса гидролиза целлюлозосодержащего сырья для производства этанола / А. В. Савин [и др.] // *Башк. хим. журн.* 2011. Т. 18, № 4. С. 214–218.

62. Мельников Н. П., Цирлин Ю. А. Получение фурфурола из пентозных растворов // *Сб. тр. ВНИИГС.* 1959. Т. 7. С. 84–96.

63. Цирлин Ю. А. Дегидратация пентозных гидролизатов с получением фурфурола // *Гидролитная и лесохимическая промышленность.* 1991. № 4. С. 12–14.

64. Остроух О. В., Болтовский В. С., Цедрик Т. П. Влияние сверхвысоких частот на образование фурфурола из ксилозы // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* 2002. № 1. С. 59–61.

65. Способ получения фурфурола: пат. 3346 Респ. Беларусь, МПК С 07 D 307/48. № 970377; заявл. 11.07.1997; опубл. 20.12.1999 // *Афіцыйны бюл.* 2000. № 2. С. 108.

66. Способ получения фурфурола дегидратацией пентозных гидролизатов: пат. 6997 Респ. Беларусь, МПК С 07 D 307/50. № а20001157; заявл. 26.12.2000; опубл. 27.12.2004 // *Афіцыйны бюл.* 2005. № 2. С. 166.

References

1. Karlivan V. L. Wood is a promising organic raw material of the future. *Perspektivy ispol'zovaniya drevesyiny v kachestve organicheskogo syr'ya budushchego* [Prospects for the use of wood as an organic raw material of the future]. Riga, Zinatne Publ., 1982, pp. 5–16 (In Russian).

2. Tikhonravov V. S., Fedorenko V. F., Buklagin D. S., Mishurov N. P. *Glubokaya pererabotka biomassy i otkhodov sel'skokhozyaystvennogo proizvodstva. Nauchnyy analiticheskiy obzor* [Deep processing of biomass and agricultural waste. Scientific analytical review]. Moscow, FGBNU "Rosinform-agrotekh" Publ., 2014. 250 p.

3. Boltovskiy V. S. Actual problems of hydrolysis production and solutions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical engineering, biotechnologies, geocology, 2017, no. 2, pp. 233–240 (In Russian).

4. Gurgel L. V., Marabezi K., Zambom M. D., Curvelo A. Dilute acid hydrolysis of sugar cane bagasse at high temperature: A kinetic study of cellulose saccharification and glucose decomposition. Pt. I. Sulfuric acid as the catalyst. *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 2012, vol. 51, no. 3, pp. 1173–1185.

5. Um Byung-Hwan, Bae Sung-Ho. Statistical methodology for optimizing the dilute acid hydrolysis of sugarcane bagasse. *Korean J. Chem. Eng.*, 2011, vol. 28, no. 5, pp. 1172–1176.

6. Loginova I. V., Emel'yanov V. M., Valeeva R. T., Mukhachev S. G. Kinetics modeling of high temperature hydrolysis of plant materials. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, vol. 15, no. 12, pp. 102–104 (In Russian).

7. Mc. Donald Armando G., Clark Tomas A. Characterization of oligosaccharides released by steam explosion of sulphur dioxide impregnated *Pinus radiata*. *J. Wood Chem. and Technol.*, 1992, vol. 12, no. 1, pp. 55–78.

8. Kupiainen L., Ahola J. Tanskanen Distinct effect of formic and sulfuric acids on cellulose hydrolysis at high temperature. *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 2012, vol. 51, no. 8, pp. 3295–3300.
9. Marzioletti T., Olarte M., Sievers C., Hoskins T., Agrawal P., Jones C. Dilute acid hydrolysis of Loblolly pine: a comprehensive approach. *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 2008, vol. 47, no. 19, pp. 7131–7140.
10. Kim Tae Hyun. Sequential hydrolysis of hemicellulose and lignin in lignocellulosic biomass by two-stage percolation process using dilute sulfuric acid and ammonium hydroxide. *Korean J. Chem. Eng.*, 2011, vol. 28, no. 11, pp. 2156–2162.
11. Zhang Z., Liu B., Zhao (Kent) Z. Efficient acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in organic electrolyte solution. *Polym. Degrad. and Stab.*, 2012, vol. 97, no. 4, pp. 573–577.
12. Sasaki Chizuru, Keisuke Sumimoto, Chikako Asada, Yoshitoshi Nakamura. Direct hydrolysis of cellulose to glucose using ultra-high temperature and pressure steam explosion. *Carbohydr. Polym.: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*, 2012, vol. 89, no. 1, pp. 293–301.
13. Efremov A. A., Krotova I. V. Integrated wood processing by explosive autohydrolysis. *Sibirskiy khimicheskii zhurnal* [Siberian Chemical Journal], 1992, no. 6, pp. 29–33 (In Russian).
14. Kalunyants K. A., Shanenko E. F., Zaytseva L. V. Modern methods of enzymatic hydrolysis of cellulose-containing materials. *Itogi nauki i tekhniki. Ser. Khimiya i tekhnologiya pishchevykh produktov* [Results of science and technology. Ser. Chemistry and food technology], 1981, vol. 1, p. 185 (In Russian).
15. Lobanok A. G., Babitskaya V. G., Bogdanovskaya Zh. N. *Mikrobnyy sintez na osnove tsellyulozy. Belok i drugie tsennyye produkty* [Cellulose-based microbial synthesis. Protein and other valuable products]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1988. 261 p.
16. Sohrabi Morteza, Movagharnjad Kamyar. Modeling the process of enzymatic hydrolysis of cellulosic waste materials to fermentable sugars in solid-liquid systems. *18 International Congress of Chemical and Process Engineering*. Prague, 2008, pp. 2114–2115.
17. Zhang V., Su R., Qi W., Du R., He Z. Enzymatic hydrolysis of cellulose with different crystallinities studied by means of SEG-MALLS. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2011, vol. 19, no. 5, pp. 773–778.
18. Ioyelovich M. Ya. Studying the kinetics of enzymatic hydrolysis of cellulosic materials. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2014, no. 1, pp. 61–64 (In Russian).
19. Fengel D., Vegener G. *Drevesina (khimiya, ul'trastruktura, reaktsii)* [Wood (chemistry, ultrastructure, reactions)]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 512 p.
20. Kovalenko V. I. Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds. *Uspekhi khimii* [Advances in Chemistry], 2010, vol. 79, no. 3, pp. 261–272 (In Russian).
21. Sinitsyn A. P., Leonova I. L., Nadzhemin B. Comparative analysis of the reactivity of cellulose-containing raw materials in relation to enzymatic hydrolysis. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya* [Applied biochemistry and microbiology], 1986, vol. 22, issue 4, pp. 517–525 (In Russian).
22. Golyazimova O. V., Politov A. A., Lomovskiy O. I. Mechanical activation of enzymatic hydrolysis of lignocellulose. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2009, no. 2, pp. 59–63 (In Russian).
23. Sinitsyn A. P., Kovalyov S. R. Comparative study of the influence of various pretreatment methods on the rate of enzymatic hydrolysis of natural cellulose-containing materials. *Khimiya drevesiny* [Chemistry of Wood], 1984, no. 5, pp. 60–71 (In Russian).
24. Sinitsyn A. P. The influence of physico-chemical and structural factors of cellulose on the efficiency of its enzymatic hydrolysis. *Mikrobiologiya i biokhimiya razlozheniya rastitel'nykh materialov* [Microbiology and biochemistry of decomposition of plant materials]. Moscow, 1988, pp. 3–29 (In Russian).
25. Bak J. S., Ko J. K., Han Y. H., Lee B. C., Choi I. G., Kim K. H. Improved enzymatic hydrolysis of rice straw using electron beam irradiation pretreatment. *Bioresour. Technol.*, 2009, vol. 100, no. 3, pp. 1285–1290.
26. Yung Yeoup Chung, Jae Taek Lee, Hyoung-Woo Bai, Ung-Jin Kim, Hyeun-Jong Bae, Seung Gon Wi, Jae-Young Cho. Enhanced enzymatic hydrolysis of poplar bark by combined use of gamma ray and dilute acid for bioethanol. *Radiat. Phys. and Chem.*, 2012, vol. 81, no. 8, pp. 1003–1007.
27. Germano Siqueira, Anikó Várnai, André Ferraz, Adriane M. F. Milagres. Enhancement of cellulose hydrolysis in sugarcane bagasse by the selective removal of lignin with sodium chlorite. *Appl. Energy*, 2013, vol. 102, pp. 399–402.
28. Choi Chang Ho, Um Byung Hwan, Kim Young Soo, Oh Kyeong Keun. Improved enzyme efficiency of rapeseed straw through the two-stage fractionation process using sodium hydroxide and sulfuric acid. *Appl. Energy*, 2013, vol. 102, pp. 640–646.
29. Sushkova V. I., Ustyuzhaninova L. V., Berezina O. V., Yarotskiy S. V. Methods of preparing plant materials for bioconversion into feed products and bioethanol. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2016, no. 1, pp. 93–119 (In Russian).

30. Okress E. *SVCh-energetika: v 3 tomakh* [Microwave power engineering: in 3 vol.]. Moscow, Mir Publ., 1971. Vol. 1: Generation. Broadcast. Straightening. 464 p.
31. Okress E. *SVCh-energetika: v 3 tomakh* [Microwave power engineering: in 3 vol.]. Moscow, Mir Publ., 1971. Vol. 2: The use of microwave energy in industry. 271 p.
32. Okress E. *SVCh-energetika: v 3 tomakh* [Microwave power engineering: in 3 vol.]. Moscow, Mir Publ., 1971. Vol. 3: The use of microwave energy in medicine, science and technology. 367 p.
33. Rakhmankulov D. L., Bikbulatov I. Kh. *Mikrovolnovoye izlucheniye i intensivifikatsiya tekhnologicheskikh protsessov* [Microwave radiation and the intensification of technological processes]. Moscow, Khimiya Publ., 2003. 220 p.
34. Didenko A. N., Zverev B. V. *SVCh-energetika* [Microwave power engineering]. Moscow, Nauka Publ., 2012. 264 p.
35. Torgovnikov G. I. *Dielektricheskiye svoystva drevesiny* [Dielectric properties of wood]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1986. 128 p.
36. Molodtsova M. A., Sevast'yanova Yu. V. Opportunities and prospects for the use of microwave radiation in industry (review). *Lesnoy zhurnal* [Forest Journal], 2017, no. 2, pp. 173–187 (In Russian).
37. Markin V. I., Cheprasova M. Yu., Bazarnova N. G. The main directions of the use of microwave radiation in the processing of plant materials (review). *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2014, no. 4, pp. 21–42 (In Russian).
38. Koshidzhima T. Enzymatic saccharification of lignocellulose in the production of alcohol. *Khemikaru ehndziniyaringu*, 1989, vol. 34, no. 12, pp. 943–949 (In Russian).
39. Saito Y., Sato M. Carbonaceous structural changes of wood induced by microwave irradiation. *Holzforschung*, 2012, vol. 66, no. 1, pp. 85–92.
40. Chen Q., San K., Zhang C. Using microwaves to process biomass. *Linchan huaxue yu gongye = Chem. and Ind. Forest Prod.*, 2012, vol. 32, pp. 43–46.
41. Boltovskiy V. S. *Teoriya i tekhnologiya kompleksnoy gidroliticheskoy pererabotki rastitel'noy biomassy* [Theory and technology of complex hydrolytic processing of plant biomass]. Minsk, BGTU Publ., 2014. 267 p.
42. Molodtsova M. A., Sevast'yanova Yu. V., Ladesov A. V. Study of the influence of electromagnetic microwave radiation in the processes of bleaching plant materials on the change in the crystalline structure of cellulose. *Materialy VII Mezhdunarodnoy konferentsii "Fizikokhimiya rastitel'nykh polimerov"* [Materials of the VII International conference "Physicochemistry of plant polymers"]. Arkhangelsk, 2017, pp. 155–159 (In Russian).
43. Boltovskii V. S., Gal'perin A. S., Tsedrik T. P. Effect of preliminary treatment in an electromagnetic field of microwave frequencies on efficiency of hydrolytic destruction of polysaccharides of wood and cellolignin. *Hydrolysis and Wood Chemistry*, 1993, no. 1, pp. 7–16.
44. Boltovskiy V. S. *Kompleksnaya gidroliticheskaya i mikrobiologicheskaya pererabotka rastitel'noy biomassy s ispol'zovaniem energii sverkhvysokikh chastot i fermentativnykh protsessov. Dis. dokt. tekhn. nauk* [Integrated hydrolytic and microbiological processing of plant biomass using microwave energy and enzymatic processes. Doct. Diss.]. Minsk, 2012. 230 p.
45. Boltovskiy V. S., Nekrasov V. D., Tsedrik T. P. Kinetic laws of the process of thermal destruction of cellulose in the microwave electromagnetic field. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Razrabotka importozameshchayushchikh tekhnologiy i materialov v khimiko-lesnom komplekse"* [Materials of the International scientific and technical conference "Development of import-substituting technologies and materials in the chemical-forest complex"]. Minsk, 1997, pp. 223–226 (In Russian).
46. Nekrasov D. V., Boltovskiy V. S., Vitkina Ts. Z., Tsedrik T. P. Studying the effect of microwave exposure on microcrystalline cellulose. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and chemical technology, 1996, issue IV, pp. 33–36 (In Russian).
47. Nekrasov D. V., Boltovskiy V. S., Tsedrik T. P. Thermal degradation of microcrystalline cellulose in the microwave electromagnetic field. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and chemical technology, 1996, issue IV, pp. 3–6 (In Russian).
48. Yakobson M. K., Erin'shch P. P. Cellulose temperature transitions. *Khimiya drevesiny* [Chemistry of Wood], 1981, no. 3, pp. 3–20 (In Russian).
49. Boltovskiy V. S., Tsedrik T. P., Nekrasov D. V. Structural transformations of cellulose under the influence of the microwave electromagnetic field. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and chemical technology, 1997, issue V, pp. 82–86 (In Russian).
50. Magara K., Azuma J., Koshijima T. Microwave irradiation of lignocellulosic materials. X. Conversion of microwave irradiated agricultural wastes into ethanol. *Wood Res.*, 1989, no. 76, pp. 1–9.
51. Magara K. Irradiation of lignocellulosic materials in a microwave field. IX. The conversion of irradiated lignocellulose to ethanol. *J. Jap. Wood Res.*, 1998, vol. 34, no. 5, pp. 462–468 (In Russian).

52. Nobua Siransi, Naokhiko Tsudzimoto, Seysi K. Odzi. *Sposob polucheniya rastvora lingotsellyuloznogo materiala s pomoshch'yu mikrovolnovoy obrabotki* [Method of obtaining a solution of lignocellulosic material using microwave processing]. Patent JP, no. 2-209901, 1990.

53. Azuma J., Koshijima T. Enzymatic saccharification of woody plant. II. Synergistic effects on enzymatic saccharification. *Wood Res.*, 1984, no. 70, pp. 17–24.

54. Boltovskiy V. S., Gal'perin A. S., Bez'yazychnaya A. V. Improving the efficiency of bioconversion of wood by pre-processing it in an electromagnetic field of microwave frequencies. *Khimiya drevesiny* [Chemistry of Wood], 1991, no. 6, pp. 57–61 (In Russian).

55. Boltovskiy V. S., Tsedrik T. P. Improving the efficiency of bioconversion of woodworking waste. *De-revoobrabatyvayushchaya promyshlennost'* [Wood working industry], 1996, no. 3, pp. 29–31 (In Russian).

56. Boltovskiy V. S. Improving the efficiency of hydrolytic processing of plant materials using microwave energy. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, posvyashchennoy 100-letiyu so Dnya rozhdeniya V. M. Reznikova "Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya pererabotki rastitel'nogo syr'ya"* [Materials of International scientific and technical conference, dedicated to the 100th birthday of V. M. Reznikova "Chemistry and chemical technology for the processing of plant materials"]. Minsk, 2018, pp. 23–27 (In Russian).

57. Boltovskiy V. S., Gal'perin A. S. Hydrolytic destruction of wood polysaccharides in a microwave field. *Hydrolysis and Wood Chemistry*, 1993, no. 5, pp. 14–18.

58. Nekrasov D. V., Tsedrik T. P., Boltovskiy V. S. Hydrolytic destruction of polysaccharides in an electromagnetic field of microwave frequencies. *Vestsi Natsiyanal'nay akademii navuk Belarusi* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus], series Chemical sciences, 1995, no. 3, pp. 54–57 (In Russian).

59. Li Jing, Yang Hongxia, Yang Yong, Liu Yau, Wie Sniqiang. Acid pretreatment of corn stalks enhanced microwave exposure during ethanologenesis. *Nongye gongcheng huebao = Trans. Chin. Soc. Arg. Eng.*, 2007, vol. 23, no. 6, pp. 199–202 (In Russian).

60. Kisurin I. V., Arapov K. A., Gushchin P. A., Ivanov E. V., Vinokurov V. A. Prospects for the use of microwave radiation in the process of processing cellulose-containing raw materials. *Bashkirskiy khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2010, no. 3, pp. 167–170 (In Russian).

61. Savin A. V., Gushchin P. A., Ivanov E. V., Vinokurov V. A. Microwave intensification of the process of hydrolysis of cellulose-containing raw materials for ethanol production. *Bashkirskiy khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2011, no. 4, pp. 214–218 (In Russian).

62. Mel'nikov N. P., Tsirlin Yu. A. Obtaining furfural from pentose solutions. *Sbornik trudov VNIIGS* [Processing of All-Union Scientific Research Institute of Hydrolysis and Sulphite-Alcohol Industry], 1995, vol. 7, pp. 84–96 (In Russian).

63. Tsirlin Yu. A. Dehydration of pentose hydrolysates to produce furfural. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and wood chemical industry], 1991, no. 4, pp. 12–14 (In Russian).

64. Ostroukh O. V., Boltovskiy V. S., Tsedrik T. P. The influence of superhigh frequencies on the formation of furfural from xylose. *Vestsi Natsiyanal'nay akademii navuk Belarusi* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus], series Chemical sciences, 2002, no. 1, pp. 59–61 (In Russian).

65. Boltovskiy V. S., Tsedrik T. P., Arias A. E. *Sposob polucheniya furfurola* [The method of producing furfural]. Patent BY, no. 3346, 2000.

66. Boltovskiy V. S., Ostroukh O. V., Tsedrik T. P. *Sposob polucheniya furfurola degidratatsiey pentoznykh gidrolizatov* [Method of producing furfural by dehydration of pentose hydrolysates]. Patent BY, no. 6997, 2004.

Информация об авторе

Болтовский Валерий Станиславович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Information about the author

Boltovskiy Valeriy Stanislavovich – DSc (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Поступила 17.09.2019

УДК 615.322

Н. Ю. Адамцевич, Е. В. Феськова, В. С. Болтовский
Белорусский государственный технологический университет

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ВОРОБЕЙНИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО
(*LITHOSPERMUM OFFICINALE* L.) И ЦМИНА ПЕСЧАНОГО
(*HELICHRYSUM ARENARIUM* L.)**

В данной работе выполнен сравнительный анализ содержания изокверцитрина и кемпферол-3-β-D-глюкопиранозида в экстрактах, полученных из разных частей лекарственных растений и различными методами. Объектами исследований являлись воробейник лекарственный (*Lithospermum officinale* L.) и цмин песчаный (*Helichrysum arenarium* L.). Установлено, что изокверцитрин содержится преимущественно в листьях воробейника лекарственного (*Lithospermum officinale* L.), а кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид – в соцветиях цмина песчаного (*Helichrysum arenarium* L.). Проведен сравнительный анализ извлечения флавоноидов из лекарственных растений методами двукратной ремацерации; традиционной экстракции при повышенной температуре; трехкратной дробной экстракции с последовательной сменой концентрации экстрагента; экстракции под действием микроволнового излучения (СВЧ-энергии). Установлено, что максимальный выход изокверцитрина из воробейника лекарственного (*Lithospermum officinale* L.) и кемпферол-3-β-D-глюкопиранозида из цмина песчаного (*Helichrysum arenarium* L.) достигается методом трехкратной дробной экстракции с последовательной сменой концентрации экстрагента и составляет 12,12 и 4,30 мг/г соответственно. Применение микроволнового излучения позволяет существенно сократить продолжительность процесса экстрагирования целевых компонентов при достижении сопоставимого с традиционной экстракцией выхода флавоноидов.

Ключевые слова: воробейник лекарственный (*Lithospermum officinale* L.), цмин песчаный (*Helichrysum arenarium* L.), флавоноиды, изокверцитрин, кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид, экстракция.

N. Yu. Adamtsevich, A. Feskova, V. S. Boltovskiy
Belarusian State Technological University

**EXTRACTION OF FLAVONOIDS FROM LITTLEWALE
(*LITHOSPERMUM OFFICINALE* L.) AND EVERLASTING
(*HELICHRYSUM ARENARIUM* L.)**

In this work, a comparative analysis of the content of isoquercitrin and kempferol-3-β-D-glucopyranoside in the extracts obtained from different parts of medicinal plants and using various methods was carried out. The objects of research were the littlewale (*Lithospermum officinale* L.) and everlasting (*Helichrysum arenarium* L.). It has been established that the isoquercitrin is contained mainly in the leaves of the littlewale (*Lithospermum officinale* L.), kempferol-3-β-D-glucopyranoside – in inflorescences of everlasting (*Helichrysum arenarium* L.). A comparative analysis of the extraction of flavonoids from medicinal plants by the methods of 2-fold remaceration; the traditional extraction at elevated temperature; 3-fold fractional extraction with a sequential change in the concentration of extractant; the extraction under the influence of microwave radiation (microwave energy) was performed. It was found that the maximum yield of isoquercitrin from the littlewale (*Lithospermum officinale* L.) and kempferol-3-β-D-glucopyranoside from everlasting (*Helichrysum arenarium* L.) is achieved by the method of 3-fold fractional extraction with a successive change in the concentration of the extractant and is 12.12 and 4.30 mg/g respectively. The use of microwave radiation can significantly reduce the duration of the extraction process of the target components while achieving a yield of flavonoids comparable to traditional extraction.

Key words: littlewale (*Lithospermum officinale* L.), everlasting (*Helichrysum arenarium* L.), flavonoids, isoquercitrin, kempferol-3-β-D-glucopyranoside, extraction.

Введение. Флавоноиды являются одним из важных и востребованных классов биологически активных веществ (БАВ) растительного происхождения. Различные лабораторные и клинические исследования выявили у флавоноидов широкий спектр положительного терапевтического

действия (антиканцерогенное, антиоксидантное, противомикробное, нейропротекторное, иммуномодулирующее, гепатопротекторное и др.) [1–3]. Отдельный интерес представляют флавоноиды, способные стимулировать процессы регенерации поврежденных тканей организма [4]. Результаты

исследований, представленные в работах [5–7], доказывают, что кемпферол (и его гликозиды) и изокверцитрин обладают ранозаживляющим действием.

При анализе лекарственных растений, произрастающих в Республике Беларусь, в экстракте воробейника лекарственного (*Lithospermum officinale* L.) обнаружен изокверцитрин, а в экстракте цмина песчаного (*Helichrysum arenarium* L.) – кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид [8].

С целью повышения выхода биологически активных веществ необходимо совершенствование технологии экстрагирования лекарственного растительного сырья. Для флавоноидов, как и для большинства природных соединений, не существует универсальных методов извлечения. Однако наиболее распространенным способом является экстракция растворителем (жидкостная экстракция). Данный метод экстракции подразумевает использование экстрагента, обеспечивающего диффузию целевых компонентов в экстракт. Для извлечения фенольных кислот и флавоноидов чаще всего используют водно-спиртовые растворы [9, 10]. Наиболее распространенным и простым способом, не требующим дорогостоящего оборудования, является метод мацерации (настаивания). Для повышения эффективности чаще применяют способ дробной мацерации (ремацерации). Интенсификации процесса экстракции флавоноидов из лекарственного растительного сырья и увеличения степени извлечения целевых компонентов наиболее часто достигают с помощью повышения температуры, на чем основаны многие фармакопейные методы получения экстрактов лекарственных растений [11], или одновременно температуры и давления [12]. Поскольку флавоноиды представлены в растениях в виде агликонов и гликозидов, которые могут быть растворены в различных растворителях и при разной концентрации, часто встречается способ дробной экстракции с последовательной сменой концентрации или природы экстрагента.

Перспективным и эффективным в технологическом отношении является метод ускорения экстрагирования биологически активных веществ из растительного сырья с помощью СВЧ-энергии [13, 14].

Основная часть. Цель данной работы заключалась в сравнительном анализе содержания изокверцитрина в экстрактах воробейника лекарственного (*Lithospermum officinale* L.) и кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид в экстрактах цмина песчаного (*Helichrysum arenarium* L.), полученных различными методами и из разных частей растений.

Содержание изокверцитрина определяли в листьях и стеблях воробейника лекарственного

(*Lithospermum officinale* L.), кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид – в соцветиях и стеблях цмина песчаного (*Helichrysum arenarium* L.). Экстракцию абсолютно сухого измельченного сырья проводили 50%-ным этиловым спиртом при температуре 65°C в течение 0,5 ч. Соотношение сырья : экстрагент составляло 1 : 50 [8].

Полученные экстракты анализировали методом высокоэффективной жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС) с помощью хромато-масс-спектрометра (Waters, США) по методике, описанной в работе [8]. Для качественного и количественного определения флавоноидов в экстрактах лекарственных растений использовали стандартные растворы коммерческих препаратов изокверцитрина (Sigma, Германия) и кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид (Sigma, Франция).

Результаты определения содержания изокверцитрина в воробейнике лекарственном (*Lithospermum officinale* L.) и кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид в цмине песчаном (*Helichrysum arenarium* L.) представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Содержание изокверцитрина
и кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид
в экстрактах, полученных из разных частей
лекарственных растений**

Содержание изокверцитрина в воробейнике лекарственном, мг/г абсолютно сухого сырья		Содержание кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид в цмине песчаном, мг/г абсолютно сухого сырья	
Листья	Стебли	Цветы	Стебли
5,48	0,74	4,64	–

По результатам исследований установлено, что изокверцитрин содержится преимущественно в листьях воробейника лекарственного (*Lithospermum officinale* L.), а кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид обнаружен только в соцветиях цмина песчаного (*Helichrysum arenarium* L.).

Для проведения сравнительного анализа степени извлечения изокверцитрина из листьев воробейника лекарственного и кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид из соцветий цмина песчаного применяли следующие методы:

– двукратная ремацерация 70%-ным этиловым спиртом (продолжительность настаивания каждой порции составляла 24 ч в темном месте и при комнатной температуре);

– экстракция при повышенной температуре и атмосферном давлении 70%-ным этиловым спиртом (продолжительность процесса экстрагирования составляла 30 мин при температуре 65°C) [8];

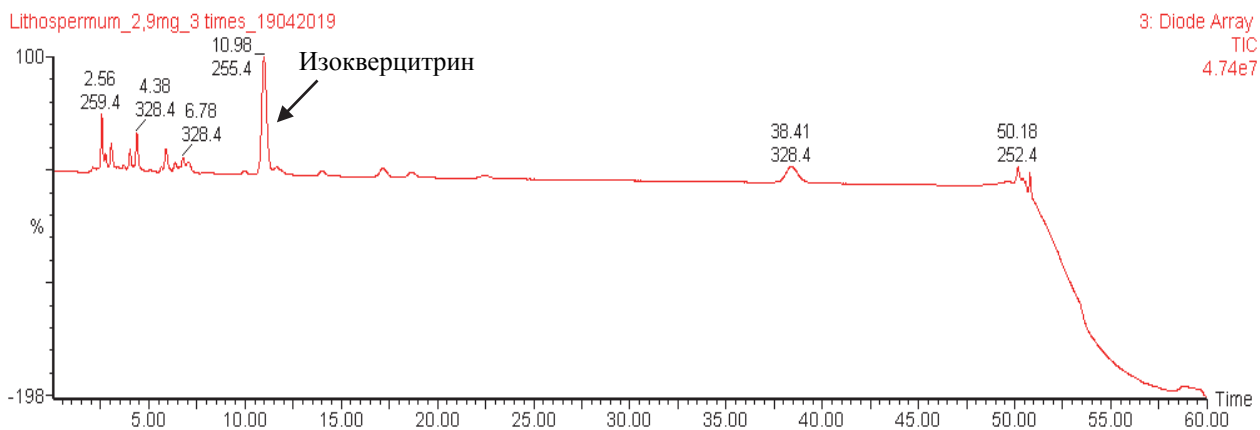
– трехкратная дробная экстракция (последовательная смена 96%-ного, 70%-ного и 40%-ного

этилового спирта, продолжительность экстрагирования каждой порцией спирта составляла 30 мин при температуре 65°C) [15];

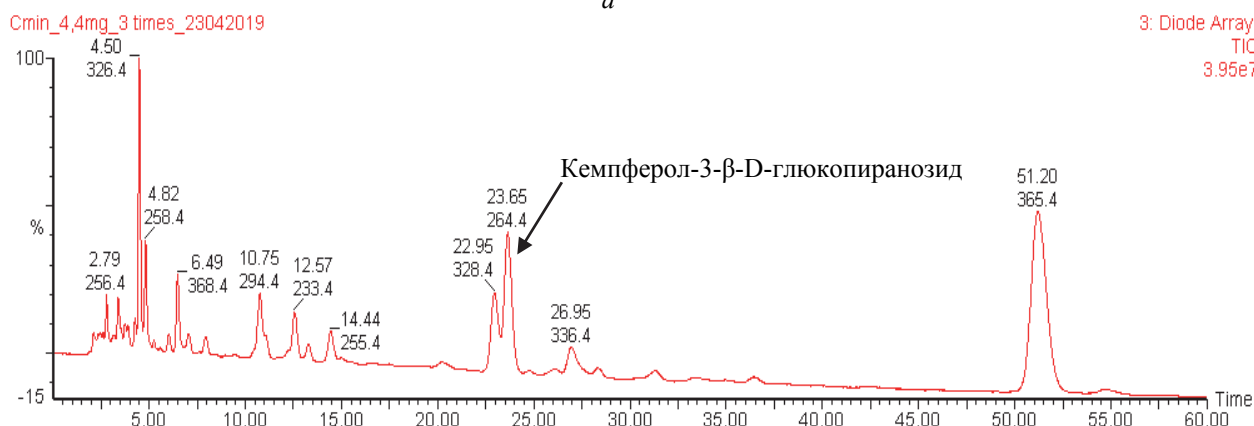
– СВЧ-экстракция 70%-ным этиловым спиртом с использованием микроволновой печи и инфракрасного термометра для дистанционного измерения температуры.

В каждом из методов применяли навеску абсолютно сухого измельченного сырья одинаковой массы, при этом соотношение сырья : экстрагент составляло 1 : 60. Все полученные извлечения анализировали методом ВЭЖХ-МС [8]. Хроматограммы данных экстрактов представлены на рисунке.

Результаты исследований приведены в табл. 2.



а



б

Хроматограммы экстрактов листьев воробейника лекарственного (*Lithospermum officinale* L.) (а) и цмина песчаного (*Helichrysum arenarium* L.) (б), полученные методом трехкратной дробной экстракции с последовательной сменой концентрации экстрагента

Таблица 2

Содержание изокверцитрина и кемферол-3-β-D-глюкопиранозида в экстрактах, полученных различными методами

Метод	Содержание изокверцитрина в листьях воробейника лекарственного, мг/г абсолютно сухого сырья	Содержание кемферол-3-β-D-глюкопиранозида в соцветиях цмина песчаного, мг/г абсолютно сухого сырья
Двукратная ремацерация (48 ч)	7,11	3,15
Экстракция при повышенной температуре (30 мин)	8,16	3,22
Трехкратная экстракция при повышенной температуре (1,5 ч)	12,12	4,30
Экстракция под воздействием СВЧ-энергии (20 с)	7,61	3,33

Наибольшее содержание изокверцитрина и кемпферол-3-β-D-глюкопиранозида имеют экстракты, полученные способом трехкратной дробной экстракции с последовательной сменой экстрагента.

Метод ремацерации (настаивания при комнатной температуре) является более продолжительным и менее эффективным.

Увеличение температуры способствует повышению выхода изокверцитрина и кемпферол-3-β-D-глюкопиранозида. Действие микроволнового излучения значительно сокращает продолжительность процесса экстрагирования, при этом содержание флавоноидов сопоставимо с экстракцией при традиционном нагревании теплоносителем.

Заключение. Результаты исследований показали, что изокверцитрин преимущественно содержится в листьях воробейника лекарственного (*Lithospermum officinale* L.), а кемпферол-3-β-D-глюкопиранозид – в цвететях цмина песчаного (*Helichrysum arenarium* L.).

Установлено, что наибольший выход изокверцитрина и кемпферол-3-β-D-глюкопиранозида достигается способом трехкратной дробной экстракции с последовательной сменой концентрации экстрагента.

Действие СВЧ-энергии способствует интенсификации процесса извлечения флавоноидов. При оптимизации параметров процесса СВЧ-экстракции возможно достижение более высокого выхода флавоноидов.

Литература

1. Andersen O. M., Markham K. R. *Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications*. Boca Raton: CRC Press, 2006. 1197 p.
2. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина / Ю. С. Тараховский [и др.]. Пушино: Synchronbook, 2013. 310 с.
3. Panche A. N., Diwan A. D., Chandra S. R. *Flavonoids: an overview* // *Journal of Nutritional Science*. 2016. Vol. 5. P. 1–15.
4. Role of Flavonoids as Wound Healing Agent [Electronic resource] / Muhammad Shahzad Aslam [et al.] // *Intechopen.com*. URL: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.79179> (date of access: 01.10.2019).
5. Evaluation of burn wound healing potential of aqueous extract of *Morus alba* based cream in rats / N. Bhatia [et al.] // *The Journal of Phytopharmacology*. 2014. Vol. 3 (6). P. 378–383.
6. Evaluation of wound healing activity of flavonoids from *Ipomoea Carnea* Jacq. / S. Ambiga [et al.] // *Ancient Science of Life*. 2007. Vol. 3. P. 45–51.
7. Stimulation of neuroregeneration by flavonoid glycosides [Electronic resource] // *Patents.google.com*. URL: www.google.com/patents/US20120087980 (date of access: 01.10.2019).
8. Условия экстракции и идентификации флавоноидов, стимулирующих регенерацию тканей / Е. В. Феськова [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2019. № 1. С. 49–53.
9. Stalikas C. D. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids // *J. Sep. Sci.* 2007. Vol. 30. P. 3268–3295.
10. Robards K. Strategies for the determination of bioactive phenols in plants, fruit and vegetables // *Journal of Chromatography A*. 2003. Vol. 1000. P. 657–691.
11. Государственная Фармакопея Республики Беларусь II. В 2 т. Т. 2. Контроль качества субстанций для фармацевтического использования и лекарственного растительного сырья / М-во здравоохранения Респ. Беларусь, РУП «Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении». 2016. 1367 с.
12. Pressurized hot water extraction (PHWE) / C. C. Teo [et al.] // *Journal of Chromatography A*. 2010. Vol. 1217. P. 2484–2494.
13. Маркин В. И., Чепрасова М. Ю., Базарнова Н. Г. Основные направления использования микроволнового излучения при переработке растительного сырья (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2014. № 4. С. 21–42.
14. Microwave-Assisted Extraction in Natural Products Isolation / A. Delazar [et al.] // *Natural Products Isolation*. 2012. Vol. 864. P. 89–115.
15. Методы выделения и анализа флавоноидов высших растений и исследования их активности в отношении ризобактерий: учеб.-метод. пособие / С. А. Коннова [и др.]. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2015. 31 с.

References

1. Andersen O. M., Markham K. R. *Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications*. Boca Raton, CRC Press, 2006. 1197 p.
2. Tarakhovskiy Yu. S., Kim Yu. A., Abrasilov B. S., Muzafarov E. N. *Flavonoidy: biokhimiya, biofizika, meditsina* [Flavonoids: biochemistry, biophysics, medicine]. Pushchino, Synchronbook, 2013. 310 p.

3. Panche A. N., Diwan A. D., Chandra S. R. Flavonoids: an overview. *Journal of Nutritional Science*, 2016, vol. 5, pp. 1–15.
4. Muhammad Shahzad Aslam, Muhammad Syarhabil Ahmad, Humayun Riaz, Syed Atif Raza, Shahzad Hussain, Omer Salman Qureshi, Povydysh Maria, Zainab Hamzah, Osama Javed. Role of Flavonoids as Wound Healing Agent. Available at: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.79179> (accessed 01.10.2019).
5. Bhatia N., Singh A., Sharma R., Singh A., Soni V., Singh G., Bajaj J., Dhawan R., Singh B. Evaluation of burn wound healing potential of aqueous extract of *Morus alba* based cream in rats. *The Journal of Phytopharmacology*, 2014, vol. 3 (6), pp. 378–383.
6. Ambiga S., Narayanan R., Durga G., Sukumar D., Madhavan S. Evaluation of wound healing activity of flavonoids from *Ipomoea Carnea* Jacq. *Ancient Science of Life*, 2007, vol. 3, pp. 45–51.
7. Stimulation of neuroregeneration by flavonoid glycosides. Available at: www.google.com/patents/US20120087980 (accessed 01.10.2019).
8. Feskova A., Leontiev V. N., Ignatovets O. S., Adamtsevich N. Yu., Besarab A. Yu. Extraction conditions and identification of flavonoids which stimulate tissue regeneration. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical engineering, biotechnologies, geocology, 2019, no. 1, pp. 49–53 (In Russian).
9. Stalikas C. D. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. *J. Sep. Sci.*, 2007, vol. 30, pp. 3268–3295.
10. Robards K. Strategies for the determination of bioactive phenols in plants, fruit and vegetables. *Journal of Chromatography A*, 2003, vol. 1000, pp. 657–691.
11. *Gosudarstvennaya Farmakopeya Respubliki Belarus' II. V 2 tomakh. Tom 2. Kontrol' kachestva substansiy dlya farmatsevticheskogo ispol'zovaniya i lekarstvennogo rastitel'nogo syr'ya* [The State Pharmacopoeia of the Republic of Belarus II. In 2 vol. Vol. 2. Quality control of substances for pharmaceutical use and medicinal plant materials]. 2016. 1367 p.
12. Teo C. C., Tan S. N., Yong J. H., Hew C. S., Ong E. S. Pressurized hot water extraction (PHWE). *Journal of Chromatography A*, 2010, vol. 1217, pp. 2484–2494.
13. Markin V. I., Cheprasova M. Yu., Bazarnova N. G. The main directions of the use of microwave radiation in the processing of plant materials (review). *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant materials], 2014, no. 4, pp. 21–42 (In Russian).
14. Delazar A., Nahar L., Hamedeyazdan S., Sarker S. D. Microwave-Assisted Extraction in Natural Products Isolation. *Natural Products Isolation*, 2012, vol. 864, pp. 89–115.
15. Konnova S. A., Kanevsky M. V., Aliyeva Z. O., Shuvalova E. P. *Metody vydeleniya i analiza flavonoidov vysshikh rasteniy i issledovaniya ikh aktivnosti v otnoshenii rizobakteriy* [Methods of isolation and analysis of flavonoids of higher plants and studies of their activity against rhizo-bacteria]. Saratov, Izdatel'stvo Saratovskogo universiteta Publ., 2015. 31 p.

Информация об авторах

Адамцевич Наталья Юрьевна – аспирант кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: natali_adamcevi@mail.ru

Феськова Елена Владимировна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lena.feskova@mail.ru

Болтовский Валерий Станиславович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v-boltovsky@mail.ru

Information about the authors

Adamtsevich Natallia Yur'yevna – PhD student, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natali_adamcevi@mail.ru

Feskova Alena – PhD (Engineering), Senior Researcher, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lena.feskova@mail.ru

Boltovskiy Valeriy Stanislavovich – DSc (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v-boltovsky@mail.ru

Поступила 22.10.2019

УДК 666.189.3

И. М. Терещенко, И. В. Войтов, О. Б. Дормешкин, А. П. Кравчук, Б. П. Жих
Белорусский государственный технологический университет

О ПЕРСПЕКТИВАХ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ГРАНУЛИРОВАННОГО ПЕНОСТЕКЛА В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Рассмотрены общие проблемы производства пеностекла, которые связаны с несовершенством и энергозатратностью технологического процесса, дороговизной исходного сырья – стеклобоя. Бурное развитие специализированных предприятий по переработке стеклобоя за рубежом и в странах СНГ привело к появлению нового вида отходов – отсевов сортировки стеклобоя (фракция менее 5 мм), которые не могут разделяться по цвету оптическими индикаторами. Особенностью отсевов является наличие в них включений керамики и органических примесей.

Изучена возможность использования отсевов сортировки стеклобоя и разработан технологический процесс получения гранулированных теплоизоляционных материалов. Разработаны составы шихт, которые при одностадийной термообработке при 800°C формируют вспененные материалы с насыпной плотностью 110–180 кг/м³ (в зависимости от гранулометрии), теплопроводностью 0,051–0,059 Вт/м·К, прочностью на сжатие 0,6–0,9 МПа.

Проведенными экономическими расчетами показана целесообразность организации производства гранулированных теплоизоляционных материалов на основе отсевов сортировки стеклобоя мощностью 50 тыс. м³/год. Стоимость разработанного теплоизоляционного материала близка к стоимости керамзита.

Ключевые слова: пеностекло, стеклобой, вспенивание, технологический процесс.

I. M. Tereshchenko, I. V. Voitau, O. B. Dormeshkin, A. P. Kravchuk, B. Zhykh
Belarusian State Technological University

ABOUT THE PROSPECTS OF THE ORGANIZATION OF MANUFACTURE OF GRANULATED FOAM GLASSES IN THE REPUBLIC OF BELARUS

The article deals with the general problems of foam glass production, which are associated with the imperfection and energy consumption of the technological process, the high cost of the raw material base – cullet. The rapid development of specialized cullet processing enterprises abroad and in the CIS countries has led to the emergence of a new type of waste – cullet screenings (fraction less than 5 mm), which cannot be color-separated by optical indicators. A feature of the screenings is the presence of ceramic inclusions and organic impurities in them.

The possibility of using screening screenings and a technological process for producing granulated heat-insulating materials has been studied. Glass batch compositions have been developed which, in a one-step heat treatment at 800°C, form foamed materials with a bulk density of 110–180 kg/m³ (depending on particle size distribution), thermal conductivity – 0.051–0.059 W/m·K, with compressive strength – 0.6–0.9 MPa.

The economic calculations showed the feasibility of organizing the production of granular heat-insulating materials based on screenings for sorting cullet with a capacity of 50,000 m³/year. The cost of the developed thermal insulation material is close to the cost of expanded clay.

Key words: foamglass, cullet, foaming, technological process.

Введение. Требования, предъявляемые к современным теплоизоляционным материалам, весьма высоки. Во-первых, эффективные теплоизоляторы должны обладать низкой теплопроводностью, что обуславливает их плотность не выше 200 кг/м³ [1]. Во-вторых, так как речь идет о строительных материалах, подразумевается, что теплоизоляционный материал должен сохранять свои свойства неизменными в течение как минимум проектного времени эксплуатации здания, а это не менее ста лет. В-третьих, материал для жилища должен быть безопасным, т. е. не только не разрушаться в силу случайных причин,

будь то кратковременный нагрев или попадание воды, но и не выделять при этом каких-либо компонентов, прямо или косвенно ухудшающих качество жизни в здании. Также потребителей интересуют такие свойства теплоизоляционных материалов, как прочность, неизменность объема, сохранение свойств воздействию влаги, низкие показатели влагопоглощения, устойчивость к биологическому воздействию, отсутствие эмиссии вредных веществ при эксплуатации и пожаростойкость.

Из всех видов теплоизоляционных материалов пеностекло считается эталоном, сочетающим высокие теплоизоляционные свойства с негорючестью,

жесткостью, экологической безопасностью и практически неограниченным сроком эксплуатации. Однако данный вид утеплителей так и не стал материалом широкого использования в силу причин, изложенных ниже.

Основная часть. Долгое время производство пеностекла относилось к материалосберегающим технологиям, поскольку, за редким исключением, базировалось на использовании отходов стекольных производств (стеклобоя), рециклингу которого уделялось мало внимания. Ситуация начала меняться с 1970-х гг., когда стеклоделы начали активно возвращать стеклобой в производство, причем не только собственный, но и сторонний (покупной).

В настоящее время стеклобой относится к одному из самых рециклируемых производственных отходов. В развитых странах квота возврата стеклобоя в собственное производство составляет 80% – это один из самых высоких показателей в целом по промышленности. Таким образом, предприятия по производству пеностекла практически лишились сырьевой базы.

Основными недостатками производства блочного пеностекла, еще недавно производимого в Республике Беларусь, являлись необходимость тонкого измельчения стеклобоя, вспенивания порошковых смесей, использование форм из жаростойкой стали, применение сортового стеклобоя [2]. Издержки технологии плитного пеностекла обуславливали его высокую рыночную стоимость (более 300 долл. США/м³).

Переход к технологиям получения гранулированного пеностекла позволил снизить производственные издержки, впрочем, недостаточно для того, чтобы конкурировать по цене с доминирующими на рынке в настоящее время теплоизоляционными материалами (ТИМ).

К примеру, в Российской Федерации в настоящее время функционирует 4 предприятия по производству гранулированного пеностекла («Пеностек», «Баугран», «Пенокам» и «Saitax»), однако выпуск продукции осуществляется в ограниченных объемах и наблюдаются проблемы со сбытом по следующим причинам:

- несовершенство технологий, что обуславливает повышенный уровень затрат;
- необходимость использования очищенного смешанного стеклобоя, стоимость которого на рынке достигает 80–85 долл. США/т.

Можно констатировать, что несмотря на комплекс замечательных характеристик пеностекла, планы по широкому его использованию в массовом строительстве до сих пор не удалось реализовать по причине неконкурентоспособности пеностекла на рынке в сравнении с аналогами (керамзит, пенопласты, волокнистые материалы) при реально существующих ценах.

Ниже произведена ориентировочная оценка себестоимости гранулированного пеностекла, получаемого на основе стеклобоя. Материал в отличие от плитного пеностекла получают из смешанного очищенного стеклобоя (примем его стоимость 80 долл. США/т) с добавлением жидкого стекла (вспенивание по гидратному механизму). На 1 т стекла требуется 80–100 л жидкого стекла при модуле 2–3 и плотности 1,4 г/см³ при стоимости 250 долл. США/т, на что затрачивается около 35 долл. США. Не менее 20 долл. США/т обходится тонкий помол шихты до дисперсности менее 5 мкм. В соответствии с техпроцессом необходимо в шихту ввести не менее 0,5% углеродсодержащего газообразователя, в качестве которого используется глицирин. Это увеличивает стоимость сырья еще минимум на 5 долл. США. В итоге на сырье и его помол при получении 1050 кг продукта затрачивается не менее 140 долл. США. При насыпной плотности вспененного продукта 200 кг/м³ сырьевая составляющая себестоимости 1 м³ вспененного продукта составляет 28 долл. США/м³.

Расчет затрат на энергопотребление показывает, что расход энергии на термообработку 1 м³ гранулированного стекла составляет 360 МДж/м³ – 5 долл. США/м³. Добавим затраты на зарплату и обслуживание оборудования 7 долл. США. В итоге, принимая минимальные значения всех составляющих, получаем себестоимость насыпного гранулированного стекла не менее 40 долл. США/м³. Поэтому на рынке его можно приобрести по цене от 85 долл. США/м³ (крупные фракции и крупный опт).

Конечно, при таком раскладе пеностекло не может конкурировать с керамзитом (заводская цена около 30 долл. США/м³) даже с учетом его недостатков: поглощения воды и невозможности получения мелкогранулированного продукта (фракция менее 5 мм), поскольку при этом резко возрастает плотность и теряются теплоизоляционные свойства материала.

В БГТУ проведен цикл исследований, в ходе которых показана возможность организации производства в Республике Беларусь мелкогранулированного пеностекла (фракция 1,0–4,0 мм) по технологии, обеспечивающей его стоимость не выше 30 долл. США/м³. Данная задача решается за счет использования в качестве основного сырьевого компонента отсевов сортировки стеклобоя, получаемых в условиях ГУ «Белресурсы». Речь идет о перерабатывающем комплексе смешанного стеклобоя, функционирующем в пригороде Минска, мощностью до 100 000 т/год по сортированному очищенному стеклобою.

Деятельность данного предприятия охватывает территорию Минской области, где организованы пункты сбора бросового стеклобоя, который

затем транспортируется к перерабатывающей установке, где осуществляется его очистка от органических, металлических и керамических включений, мойка, сушка, измельчение и, наконец, автоматическое сортирование по цвету оптическими индикаторами с разделением получением зеленого, коричневого и бесцветного стекла.

Однако решение одной проблемы часто приводит к появлению новых. Так, в частности, внедрение инновационной технологии переработки отходов стекла порождает проблему утилизации возникающих отходов. Поскольку индикаторы, используемые для оптического сортирования стекла, не различают цвета мелких частиц, фракция менее 5 мм удаляется в середине цикла переработки. Таким образом образуются отсеивы – отход сортировки стеклобоя в объеме 15–16 тыс. т/год, которые вывозятся в отвалы или продаются в малых объемах.

Работами, проведенными на кафедре технологии стекла и керамики, показано, что данный вид отходов является ценным сырьем для производства гранулированного пеностекла, обладающего рядом уникальных свойств и, что в особенности важно, способного по себестоимости конкурировать с керамзитом, превосходя его по комплексу основных характеристик.

Получаемые отсеивы стеклобоя содержат около 80–85% несортированного стекла и 15–20% примесей: органических (бумага, пластик и др.) и неорганических (грунт, керамика).

На основе отсеивов сортировки стеклобоя ГУ «Белресурсь» разработаны составы шихт, которые при одностадийной термообработке при 800°C формируют вспененные материалы с насыпной плотностью 110–180 кг/м³ (в зависимости от гранулометрии), теплопроводностью 0,051–0,059 Вт/м·К, прочностью на сжатие 0,6–0,9 МПа. При этом из составов шихт выведены дорогостоящие компоненты – жидкое стекло и глицерин. В итоге стоимость

сырья и его измельчения не превышает 11 долл. США/м³, а себестоимость конечного продукта составляет около 23 долл. США/м³, что делает его конкурентным по цене с основными типами теплоизоляционных материалов: пенопластами, волокнистыми материалами на основе минерального и стекловолокна, пено- и газобетонами, керамзитом.

Выводы. 1. Использование технологических комплексов по сбору, транспортированию и переработке смешанного стеклобоя следует расширять, учитывая достигнутые экономические результаты (рентабельность более 40%) при рыночной стоимости сортированного стеклобоя 75–80 долл. США/т.

2. Выделяющиеся при переработке стеклобоя отходы в большом количестве являются ценным и дешевым сырьем для получения универсального теплоизолирующего материала – гранулированного пеностекла. В связи с этим в состав специализированных предприятий по сортировке стеклобоя целесообразно включать отделения по производству гранулированного пеностекла на основе отсеивов сортировки стеклобоя с объемом производства до 70 тыс. м³/год.

3. На кафедре технологии стекла и керамики БГТУ разработан технологический процесс производства мелкогранулированного пеностекла, особенно востребованного на рынке, обеспечивающий стоимость получаемых продуктов ниже 30 долл. США/м³. Получаемый стелогранулят имеет плотность в пределах 110–180 кг/м³, водопоглощение до 3%, механическую прочность более 0,7–0,9 МПа, он водостоек, негорюч, долговечен, экологически безопасен.

4. Проведенные технико-экономические расчеты указывают на высокую конкурентоспособность нового теплоизоляционного материала – гранулированного пеностекла – с доминирующими на рынке керамзитом, ячеистым бетоном, изделиями из волокна (минерального и стеклянного).

Литература

1. Кетов А. А. Нанотехнологии при производстве пеностеклянных материалов нового поколения // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2009. № 3. С. 15–23. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_3_2009_RUS.pdf (дата обращения: 15.08.2019).
2. Демидович Б. К. Производство и применение пеностекла. Минск: Наука и техника, 1975. 248 с.

References

1. Ketov A. A. *Nanotekhnologii pri proizvodstve penosteklyannykh materialov novogo pokoleniya* [Nanotechnology in the production of newgeneration foam glass materials]. Available at: http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_3_2009_RUS.pdf (accessed 15.08.2019).
2. Demidovich B. K. *Proizvodstvo i primeneniye penostekla* [Production and use of foam glass]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1975. 248 p.

Информация об авторах

Терещенко Игорь Михайлович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: keramika@belstu.by

Войтов Игорь Витальевич – доктор технических наук, профессор, ректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rector@belstu.by

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@belstu.by

Кравчук Александр Петрович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kravchuk@belstu.by

Жих Божена Петровна – младший научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zhykh@belstu.by

Information about the authors

Tereshchenko Igor Mikhaylovich – PhD (Engineering), Associate Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: keramika@belstu.by

Voitau Ihar Vital'evich – DSc (Engineering), Professor, Rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rector@belstu.by

Dormeshkin Oleg Borisovich – PhD (Engineering), Professor, Vice-rector for Research. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@belstu.by

Kravchuk Alexander Petrovich – PhD (Engineering), Associate Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kravchuk@belstu.by

Zhykh Bazhena – Junior Researcher, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhykh@belstu.by

Поступила 25.10.2019

УДК 628.15

А. В. Игнатенко

Белорусский государственный технологический университет

**МЕТОД ПРОБОПОДГОТОВКИ И БИОТЕСТИРОВАНИЯ ТОКСИЧНОСТИ
ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД**

В работе изучено использование амфотерного биоПАВ желчи для перевода токсичных веществ, связанных с иловыми осадками сточных вод, в доступную для биотестирования водную форму.

Определены отдельные физико-химические показатели водных растворов желчи и желчных вытяжек осадков сточных вод, а также индексы их токсичности для тест-культуры клеток микроводоросли *Euglena gracilis*.

Полученные результаты указывают на хорошие эмульгирующие и солюбилизирующие свойства желчи и возможность ее использования при пробоподготовке ОСВ для удаления гидрофобных загрязнителей и биотестирования их токсичности.

Оценка влияния желчи на выживаемость микроводоросли *E. gracilis* показала, что данное биоПАВ не оказывает токсичного действия на тест-культуру клеток при концентрации ниже 1,0%. Это позволяет использовать желчь для биотестирования токсичности желчных вытяжек осадков сточных вод.

Предложен упрощенный метод обработки осадков сточных вод, основанный на использовании желчи в качестве солюбилизатора гидрофобных токсичных веществ, связанных с поверхностью осадков. Он позволяет упростить пробоподготовку осадков для биотестирования их токсичности и сократить ее длительность до 2 ч.

Ключевые слова: осадки сточных вод, пробоподготовка, желчь, свойства, желчные вытяжки, биотестирование, токсичность.

A. V. Ignatenko

Belarusian State Technological University

**METHOD OF SAMPLE PREPARATION AND SEWAGE SLUDGE WASTES
TOXICITY BIOTESTING**

The paper studies the use of amphoteric bile surfactant for the transfer of toxic substances associated with sewage sludge sediments into an aqueous form available for biotesting.

Some physical and chemical properties of bile aquatic solutions and bile extracts from sewage sludge sediments were estimated. It were also determined their toxicity indexes for microalgae cells test-culture *Euglena gracilis*.

The obtained results indicate good emulsifying and solubilizing properties of bile and the possibility of its use in the sample preparation of sewage sludge sediments for the removal of hydrophobic pollutants and biotesting their toxicity.

Evaluation of the effect of bile action on the survival of microalgae *E. gracilis* showed that this surfactant does not have a toxic effect on test culture of cells at concentrations below 1.0%. This allows the use of bile for biotesting the toxicity of bile extracts of sewage sludge.

A simplified method of treatment of sewage sludge with bile as a solubilizer of hydrophobic toxic substances associated with the sediment surface is proposed. It allows to simplify sample preparation of sediments for biotesting their toxicity and reduce its duration to 2 hours.

Key words: sewage sludge sediments, samples preparation, bile, properties, bile extracts, biotesting, toxicity.

Введение. В результате работы городских очистных сооружений в Республике Беларусь ежегодно накапливается свыше 100 тыс. т неиспользуемых осадков сточных вод, и 9,5 млн. т их находится на иловых площадках очистных сооружений, загрязняя окружающую среду [1]. Только в малых городах, имеющих городские очистные сооружения и не содержащих крупных промышленных предприятий, загрязняющих сточные воды, уровень токсичности

осадков сточных вод (ОСВ) позволяет их использовать для получения удобрений, выработки биогаза или на кормовые нужды [2].

Применение иловых ОСВ в качестве удобрений и для получения кормов требует обязательного постоянного контроля их химической и биологической безопасности.

ОСВ представляют собой сложную многокомпонентную систему, содержащую одновременно до 500 видов различных соединений,

среди которых примерно десятую часть составляют опасные вещества.

Для их контроля необходимо использование целого ряда методов физико-химического, микробиологического и биологического анализа.

Не весь перечень опасных веществ нормируется и контролируется на практике из-за отсутствия простых и дешевых методов контроля.

Инструментальный физико-химический анализ каждого опасного компонента дорог, что делает контроль всех показателей безопасности ОСВ данными методами экономически невыгодным.

В качестве альтернативы физико-химическим методам анализа могут быть использованы методы биотестирования ОСВ, позволяющие в принципе решить проблему контроля их химической безопасности с минимальными затратами и максимальной гарантией безвредности осадков.

Методы биотестирования широко используются у нас в стране и за рубежом для контроля водных сред, однако для анализа ОСВ, почв их применение все еще ограничено. Это связано с тем, что большинство токсичных веществ в ОСВ или почвах находится в связанном состоянии и слабо доступны тест-культурам.

Для увеличения их доступности могут быть использованы различные поверхностно активные вещества (ПАВ). При удалении гидрофобных загрязнителей с поверхности ОСВ могут применяться ПАВ как синтетической природы (СПАВ), так и биогенного происхождения (биоПАВ).

Недостатком СПАВ является их повышенная токсичность для тест-культур. ПДК СПАВ составляет 0,1–0,5 мг/дм³ [3]. В этой связи для пробоподготовки и биотестирования ОСВ более целесообразно использовать биоПАВ.

Одним из таких биоПАВ может быть желчь. Она является биогенным амфотерным ПАВ животных организмов, участвующим в процессах эмульгирования, транспорта и ферментативного расщепления жировых веществ [4].

В данной работе проверена возможность использования биоПАВ желчи для перевода связанных токсичных веществ ОСВ в доступную для биотестирования форму.

Основная часть. Цель работы – разработка экспресс-метода пробоподготовки для биотестирования токсичности ОСВ.

В работе применяли следующее оборудование: муфельную печь ШОЛ-1.6 2.5 1/1, термостат суховоздушный ТС-80М-2, центрифугу Hettich модель ЕВА-2, фильтродержатель Swinnex Millipore, мембранные фильтры Millipore НАWG047S6 с размером пор 0,45 мкм, микроскоп ЛЮМО ЕС P11, аналитические весы Sartorius CPA225D, СВЧ-печь Samsung CE935GR, автоматические дозаторы

жидкости АW-2-2000. Измерение рН растворов выполняли на рН-метре Hanna рН 211.

В качестве объектов исследования служили: избыточный активный ил Минской очистной станции (МОС-1), отобранный из илоприемника; препараты сухой желчи крупного рогатого скота (производитель ФБУН ГНЦ ПМБ Оболенск, РФ).

Поверхностное натяжение растворов желчи (0,01–1,00%) определяли методом отрыва капель [5] при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ и вычисляли силу поверхностного натяжения водных растворов по формуле

$$\bar{b}_ж = \bar{b}_в \cdot n_в \cdot \rho_ж / \rho_в \cdot n_ж,$$

где $\bar{b}_ж$ – поверхностное натяжение водного раствора желчи; $\bar{b}_в$ – поверхностное натяжение воды, равное 72,75 мН/м [6]; $n_в$ и $n_ж$ – число капель воды и желчи в фиксированном объеме 10 мл; $\rho_ж$, $\rho_в$ – плотности желчи и воды, определенные весовым методом.

Значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) желчи находили по изменению величины силы поверхностного натяжения ее водных растворов в зависимости от концентрации [6].

Пробоподготовку образцов ОСВ к биотестированию проводили в соответствии с [7]. Для выделения слабо и прочно связанных токсичных веществ ОСВ использовали метод, основанный на получении водных вытяжек осадков, обработанных при 20, 100, 270, 550 $^\circ\text{C}$ [7].

Для этого к 2 г образцов ОСВ добавляли 10 мл воды, выдерживали в течение 1 ч при 20, 100 $^\circ\text{C}$, после чего образцы центрифугировали 10 мин при 6000 об./мин.

Далее осадок высушивали до постоянной массы при 105 $^\circ\text{C}$ и обрабатывали при 270 $^\circ\text{C}$, а затем при 550 $^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Из полученных образцов готовили водные вытяжки, которые, как и образцы, обработанные при 20, 100 $^\circ\text{C}$, использовали для биотестирования их токсичности.

В модифицированном варианте метода к 2 г образцов ОСВ добавляли 10 мл 0,1%-ной желчи, выдерживали в течение 1 ч при 20 $^\circ\text{C}$ и 0,5 ч при 100 $^\circ\text{C}$ в закрытых емкостях, после чего образцы фильтровали через микропористый мембранный фильтр с диаметром пор 0,2 мкм и биотестировали фильтрат на токсичность.

Биотестирование токсичности вытяжек из ОСВ проводили по изменению выживаемости клеток *E. gracilis*, как описано ранее [7].

Полученные результаты обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

Химический состав и содержание основных веществ желчи приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, основным компонентом желчи являются желчные кислоты и холестерин.

Таблица 1
Состав и содержание сухой желчи

Состав желчи	Содержание компонентов желчи, %
Желчные кислоты и их соли	89,6
Фосфолипиды	2,3
Холестерин	7,2
Желчные пигменты	0,9

По своей химической природе желчные кислоты, как и холестерин, принадлежат к стероидным соединениям, различающимся степенью гидрофобности.

Желчные кислоты являются производными холановой кислоты ($C_{23}H_{39}COOH$), к кольцевой структуре которой присоединены одна, две или три гидроксильные группы.

Желчные кислоты способны эмульгировать жиры и жироподобные вещества и формировать простые сферические мицеллы, а также образовывать комплексы с металлами.

Фосфолипиды в основном представлены лецитином, способным образовывать везикулы с холестерином. Благодаря из взаимодействию с желчными кислотами эмульгирующие и солюбилизирующие свойства желчи усиливаются.

К желчным пигментам относятся билирубин и биливердин, которые определяют цвет желчи.

Основную роль в процессах диспергирования и эмульгирования жиров играют соли желчных кислот, лецитин, холестерин, обладающие амфотерными поверхностно активными свойствами. В этой связи желчь представляет собой ассоциат биоПАВ, способный образовывать смешанные мицеллы, участвующие в процессе солюбилизации жироподобных веществ [4].

На первом этапе работы была проведена оценка поверхностно-активных свойств используемой желчи. Как известно, к основным физико-химическим свойствам коллоидных ПАВ относятся [6]:

- 1) поверхностная активность;
- 2) способность к самопроизвольному мицеллообразованию при концентрациях выше ККМ;
- 3) способность к солюбилизации веществ.

Для определения поверхностной активности водных растворов желчи использовали метод отрыва капель [5].

На рис. 1 приведена изотерма изменения $\bar{b}_ж$ в зависимости от концентрации желчи в растворе при $(20 \pm 1)^\circ C$.

Снижение силы поверхностного натяжения с ростом концентрации вещества является отличительным признаком всех ПАВ.

Как видно из рис. 1, желчь проявляет характерные свойства ПАВ. Сила поверхностного натяжения ее водных растворов снижается

с увеличением концентрации и для 1%-ного раствора достигает значений 27,6 мН/м.

Величина тангенса угла наклона зависимости $\bar{b}_ж$ от $C_ж$ на начальном участке (рис. 1) характеризует поверхностную активность желчи, проявляющуюся уже при концентрации 0,01%. Это обеспечивает желчи хорошие эмульгирующие свойства по сравнению с другими ПАВ.

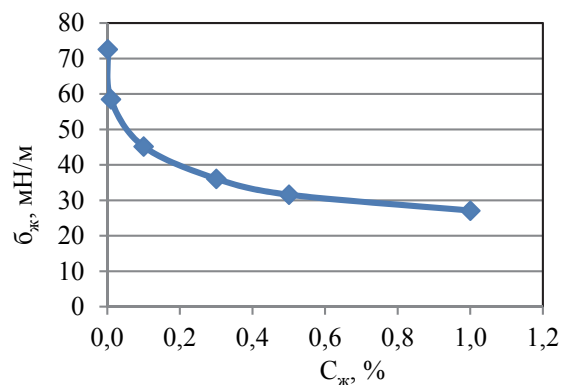


Рис. 1. Изотерма изменения силы поверхностного натяжения водных растворов желчи в зависимости от ее концентрации

Важным физико-химическим показателем коллоидной устойчивости ПАВ является значение критической концентрации мицеллообразования. Величину ККМ можно получить по точке излома зависимости $\bar{b}_ж$ от $\ln C_ж$ (рис. 2).

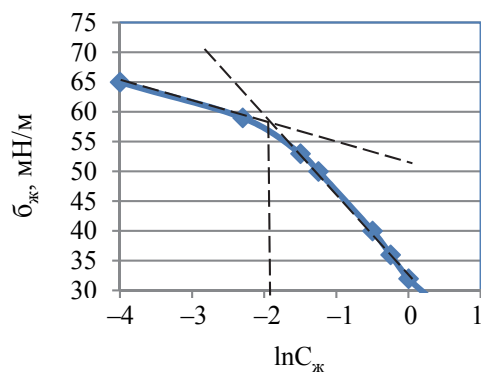


Рис. 2. Изотермы изменения силы поверхностного натяжения водных растворов желчи в полулогарифмических координатах

Как видно из рис. 2, величина ККМ желчи составила 0,1%. Из смысла значения ККМ следует, что при концентрациях ниже ККМ желчь находится в молекулярной форме, а при больших – в мицеллярной форме.

Полученные значения ККМ желчи ниже, чем для однокомпонентных ПАВ, для которых данная величина изменяется от 0,5 до 5,0% [8], что указывает на ее хорошие диспергирующие и солюбилизирующие свойства.

Для проверки способности желчи удалять связанные загрязнители ОСВ изучили изменение силы поверхностного натяжения вытяжек после обработки ОСВ желчью в концентрациях 0,0–1,0% (рис. 3).

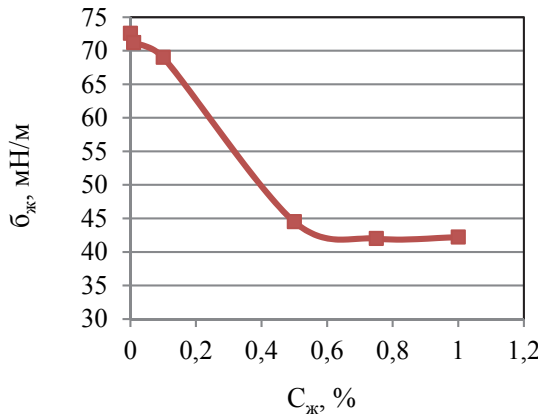


Рис. 3. Изотерма изменения силы поверхностного натяжения желчных вытяжек из ОСВ в зависимости от концентрации желчи

Как видно из рис. 3, наблюдается снижение поверхностной активности водно-желчных вытяжек из ОСВ, а также увеличение ККМ заполненных желчных мицелл, о чем свидетельствует изменение минимального значения $\sigma_{ж}$ от 27,6 до 42,0 мН/м и смещение величины ККМ от 0,1 до 0,5% по сравнению с чистой желчью (рис. 1).

Наблюдаемые изменения могут быть вызваны увеличением размеров мицелл.

При взаимодействии молекул желчи со связанными гидрофобными соединениями на поверхности ОСВ молекулы биоПАВ встраиваются в них, что вызывает снижение силы поверхностного натяжения и энергии связи веществ с поверхностью. Это способствует переходу гидрофобных токсичных веществ из связанного с ОСВ состояния в водную среду.

Включение десорбированных загрязнителей в ядро желчных мицелл приводит к увеличению их размеров, росту величины ККМ и снижению поверхностной активности заполненных мицелл.

Солюбилизация желчными мицеллами гидрофобных загрязнителей ОСВ облегчает их взаимодействие с мембранами клеток, что может усиливать токсичное действие десорбированных веществ.

При биотестировании токсичности желчных вытяжек важным является отсутствие влияния самой желчи на тест-культуру клеток.

Для проверки токсичных свойств желчи изучили влияние ее 0–1%-ных водных растворов на индекс выживаемости (ИВ) клеток *E. gracilis*. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, для клеток тест-культуры токсичность желчи проявляется при

концентрациях 1%, учитывая, что минимальным значением уровня токсичности образцов при биотестировании служит величина, превышающая ИВ = 10% [7].

Таблица 2

Изменение индекса токсичности от концентрации желчи для клеток *E. gracilis*

Концентрация желчи, %	T, %
1,0	12,0 ± 1,5
0,1	6,0 ± 0,7
0,01	2,3 ± 0,2

Для эффективности удаления желчью токсичных веществ существенное значение может иметь температура обработки ОСВ. Для учета ее влияния были определены индексы токсичности водных и желчных вытяжек для клеток *E. gracilis* при различных режимах термообработки ОСВ. Полученные результаты приведены на рис. 4.

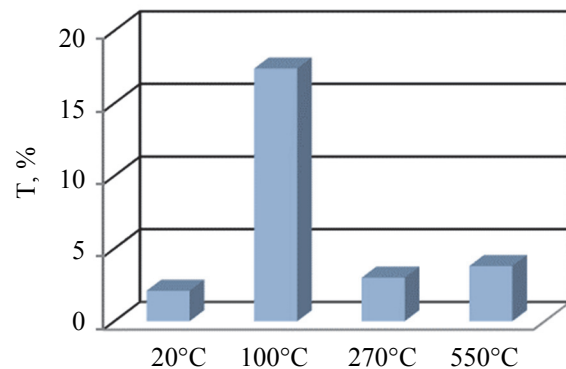


Рис. 4. Токсичность водных вытяжек из ОСВ, обработанных при 20, 100, 270, 550°C

Критерием выбора наилучшего режима прободготовки служил максимальный выход токсичных веществ из ОСВ. Как видно из рис. 4, токсичность водных вытяжек ОСВ, полученных при 20°C, была незначительной и увеличивалась почти на порядок после обработки при 100°C.

Низкая токсичность фракций, полученных после обработки при 270 и 550°C, указывает на невысокое содержание прочно связанных токсичных веществ в данных ОСВ.

На рис. 5 приведены результаты определения средних значений величин токсичности желчных вытяжек для тех же ОСВ.

Как видно из рис. 5, желчь обеспечивает в 6 раз больший выход токсичных веществ при 20°C, чем вода (рис. 4). Благодаря амфотерным свойствам желчи основная доля токсичных веществ снималась с ОСВ данным биоПАВ уже при 20°C.

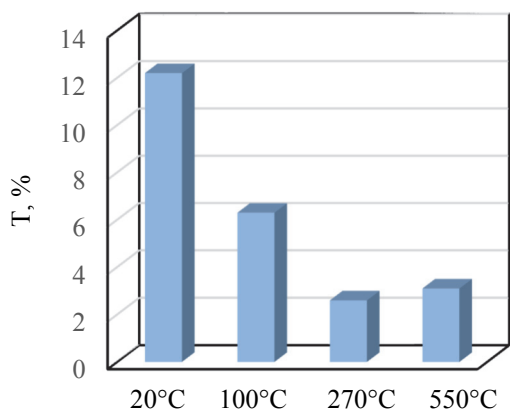


Рис. 5. Токсичность желчных вытяжек ($C_{ж} = 0,1\%$) ОСВ, обработанных при 20, 100, 270, 550°C

С повышением температуры обработки до 100°C (рис. 5) уровень токсичности желчных вытяжек снижался, в отличие от водных экстрактов (рис. 4).

Как видно из рис. 4 и 5, основная доля токсичных веществ снималась с ОСВ при обработке водой и желчью при 20 и 100°C.

Дальнейшая обработка ОСВ желчью при 270, 550°C не приводила к существенному изменению индекса токсичности желчных вытяжек по сравнению с водными экстрактами.

Общий выход токсичных веществ с желчью для данных ОСВ не изменялся по сравнению с водной вытяжкой, изменился только характер распределения тяжелых металлов между анализируемыми фракциями.

Разный характер изменения токсичности водных и желчных вытяжек указывает на то, что использованные ОСВ преимущественно загрязнены гидрофобными токсичными веществами.

Полученные результаты говорят о том, что для экспресс-анализа степени безопасности ОСВ достаточно выделения с вытяжками наиболее подвижных форм токсичных веществ, полученных при 20 и 100°C обработке ОСВ. Это позволяет сократить длительность пробоподготовки для биотестирования токсичности осадков сточных вод, загрязненных гидрофобной органикой, до 2 ч.

Заключение. В результате проведенной работы изучены физико-химические свойства

желчи и показана возможность ее использования как биоПАВ для пробоподготовки и биотестирования токсичности ОСВ.

Показано, что сильное снижение поверхностного натяжения воды и низкие значения ККМ способствуют отрыву гидрофобных загрязнителей с поверхности ОСВ и их сольubilизации внутри мицелл.

Величина ККМ для желчи составила 0,1%, а для желчных вытяжек ОСВ – 0,5% при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, что может быть связано с увеличением размеров желчных мицелл, содержащих гидрофобные загрязнители.

Анализ токсичных свойств желчи методом оценки выживаемости клеток показал, что желчь не оказывает токсичного действия на тест-культуру *E. gracilis* при концентрации до 1,0%. Это позволяет ее использовать для биотестирования токсичности желчных вытяжек ОСВ.

Опасность ОСВ в общем случае определяется присутствием в них связанных токсичных гидрофильных и гидрофобных веществ.

Водная вытяжка не всегда позволяет полностью выделить гидрофобные токсичные вещества из ОСВ.

Использование желчи дает возможность повысить выход токсичных веществ из ОСВ при низкотемпературной обработке.

В работе предложен метод пробоподготовки ОСВ, позволяющий перевести гидрофобные токсичные вещества, связанные с поверхностью ОСВ, в доступную для биотестирования водную фазу.

Наблюдаемое повышение токсичности гидрофобных веществ в мицеллярном состоянии показывает, что в таком виде они могут легче встраиваться в цитоплазматическую мембрану или проникать внутрь клеток, где способны оказывать повреждающее действие на живые организмы.

Использование последовательной термообработки ОСВ при 20, 100, 270, 550°C, экстракции токсичных веществ водой и желчью и биотестирование образцов показали, что основная доля гидрофобных и гидрофильных токсичных веществ удаляется из ОСВ при 20 и 100°C.

Это позволяет, используя упрощенную схему пробоподготовки ОСВ, сократить ее длительность в 2–3 раза.

Литература

1. Марцель В. Н., Войтов И. В. Обращение с осадками очистных сооружений канализации в Республике Беларусь // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы докладов Международной научно-технической конференции, 19–21.10. 2016. Минск: БГТУ, 2016. С. 5–8.
2. Никовская Г. Н., Калининченко К. В. Биотехнология утилизации осадков муниципальных сточных вод // *Biotechnologia Acta*. 2014. Vol. 7, No. 3. P. 21–32.
3. ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: ГН-2.1.5.1315-03. Введ. 15.06.2003 // Российская газета. № 119/1, 20.06.2003 (специальный выпуск).

4. Color Atlas of Physiology / A. Despopoulos [et al]. Thieme Medical Publishers, 2003. 432 p.
5. Савельев И. В. Курс общей физики. В 3 т. Т. 1. М.: Наука, 1987. 352 с.
6. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
7. Игнатенко А. В. Пробоподготовка и биотестирование токсичности иловых осадков сточных вод // Химическая безопасность. 2018. Т. 2, № 2. С. 251–271.
8. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: монография. СПб: Лань, 2016. 612 с.

References

1. Martsul' V. N., Voytov I. V. Handling sludge from sewage treatment plants in the Republic of Belarus. *Materialy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Novye tekhnologii retsyklinga otkhodov proizvodstva i potrebleniya"* [Materials of scientific and practical conference "New technologies for recycling production and consumption waste"]. Minsk, BSTU Publ., 2016, pp. 5–8 (In Russian).
2. Nikovskaya G. N., Kalinichenko K. V. Biotechnology of municipal wastewater sludge disposal. *Biotechnologia Acta*, 2014, vol. 7, no. 3, pp. 21–32 (In Russian).
3. MPC of chemical substances in water of water objects of economic-drinking and cultural-household water use: GN-2.1.5.1315-03. *Rossiyskaya Gazeta* [Russian Newspaper], no. 119/1, 20.06.2003 (special issue) (In Russian).
4. Despopoulos A., Silbernagl S., Gay R., Rothenburger A. Color Atlas of Physiology. Thieme Medical Publishers, 2003. 432 p.
5. Savel'ev I. V. *Kurs obshchey fiziki. Tom 1* [Course of total physics. Vol. 1]. Moscow, Nauka Publ., 1987. 352 p.
6. Fridrikhsberg D. A. *Kurs kolloidnoy khimii* [Course of colloid chemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 368 p.
7. Ignatenko A. V. Sample preparation and biotesting of the toxicity of sewage sludge. *Khimicheskaya bezopasnost'* [Chemical safety], 2018, vol. 2, no. 2, pp. 251–271 (In Russian).
8. Rusanov A. I. *Mitselloobrazovanie v rastvorakh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv: monografiya* [Micelle formation in solutions of surface-active substances: monograph]. St-Peterburg, Lan' Publ., 2016. 612 p.

Информация об авторе

Игнатенко Аркадий Васильевич – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ignatenko_av @tut.by

Information about the author

Ignatenko Arkadiy Vasil'yevich – PhD (Biology), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ignatenko_av@tut.by

Поступила 29.10.2019

УДК 630.425:630.187.1

С. А. Ламоткин¹, Е. Д. Скаковский², Е. В. Гиль¹¹Белорусский государственный технологический университет²Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси**ВЛИЯНИЕ РАДИОАКТИВНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ
PICEA ABIES L. KARST НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭФИРНОГО МАСЛА**

Проведен отбор образцов древесной зелени *Picea abies* L. Karst с территорий с различными уровнями радиоактивного загрязнения с деревьев, выбранных методом рандомизации, в осенне-зимние месяцы. Радиационное загрязнение территории контролировали путем измерения мощности дозы гамма-излучения радионуклидов радиометром. Степень загрязненности радионуклидами образцов древесной зелени определяли по величине удельной активности Cs¹³⁷ и Sr⁹⁰. В результате исследований показано, что ель европейская, произрастающая на территории с высоким уровнем радиоактивного загрязнения, аккумулирует в хвое значительное количество радиоактивных элементов. Загрязнение хвои радиоактивными элементами приводит к изменению процессов биосинтеза вторичных метаболитов, что выражается в общем снижении содержания эфирного масла в ассимиляционном аппарате ели европейской. Эфирное масло выделяли из древесной зелени методом гидродистилляции, выход оценивали вольюметрически. Состав компонентов эфирного масла анализировали методами спектроскопии ЯМР и газожидкостной хроматографии.

Ключевые слова: ель обыкновенная (*Picea abies* L.), эфирное масло, состав, спектроскопия ЯМР, хроматография, радиационное загрязнение.

S. A. Lamotkin¹, E. D. Skakovskiy², Ye. V. Gil¹¹Belarusian State Technological University²Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus**INFLUENCE OF RADIOACTIVE POLLUTION OF WOODY GREENS
OF *PICEA ABIES* L. KARST ON CHARACTERISTICS OF ESSENTIAL OIL**

There are selected samples of woody greens *Picea abies* L. Karst from areas with different levels of radioactive contamination from trees selected by randomization in the autumn-winter months. Radiation pollution of the territory was monitored by measuring the dose rate of gamma radiation of radionuclides by a radiometer. The degree of radionuclide contamination of woody samples was determined by the value of the specific activity of Cs¹³⁷ and Sr⁹⁰. It was shown that European spruce growing in a territory with a high level of radioactive contamination accumulates a significant amount of radioactive elements in needles. Contamination of needles with radioactive elements leads to a change in the processes of biosynthesis of secondary metabolites, which is reflected in a general decrease in the content of essential oil in the assimilation apparatus of European spruce. Essential oil was isolated from green wood by hydrodistillation, the yield was estimated by volume. The composition of the essential oil components was analyzed by NMR spectroscopy and gas-liquid chromatography.

Key words: *Picea abies* L., essential oil, composition, NMR spectroscopy, chromatography, radioactive pollution.

Введение. Лес – составная часть растительных ресурсов, использующихся как сырьевая база для лесной, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, строительной индустрии, выполняющих важные рекреационные и средообразующие функции. Площадь, покрытая лесами в Республике Беларусь, составляет порядка 8260,9 тыс. га. При этом в последние годы наблюдается тенденция накопления запасов древесины [1]. В составе лесов Беларуси преобладают хвойные насаждения семейства сосновых (*Pinaceae*) рода сосны (*Pinus*), ели (*Picea*), пихты (*Abies*), а также семейства кипарисовых (*Cupressaceae*) рода можжевельника

(*Juniperus*) и туй (*Thuja*), составляющие более 60% лесного фонда.

Ель европейская (обыкновенная) (*Picea abies* L. Karst) – типовой вид вечнозеленых деревьев из рода Ель семейства Сосновые (*Pinaceae*) [2]. Широко распространена в северо-восточной части Европы, где растет сплошными лесными массивами. Еловые насаждения *Picea abies* L. Karst занимают 9,6% от лесов республики, что составляет 669,9 тыс. га [3]. Ель европейская является второй по значимости хвойной породой в видовом составе лесов Республики Беларусь.

Комплексное и рациональное использование растительных ресурсов предполагает включение

в процесс производства всей биомассы растения. Несмотря на применение современной технологии и техники, в настоящее время фактически используется только стволовая часть, составляющая 60–65% биомассы дерева, а древесная зелень – лесосечные отходы – как правило, не перерабатывается. Однако при рациональной системе хозяйствования древесная зелень может рассматриваться в качестве потенциального источника сырья при производстве широкого спектра лесохимической продукции [4]. Особое место среди сырья, выделяемого из древесной зелени растений, имеющего широчайшее значение для различных направлений науки и промышленности, принадлежит терпеновым углеводородам. Этот класс природных химических соединений формирует эфирные масла и живы в разных растениях.

Как отмечается, такие показатели, как биологическая активность, содержание, состав и свойства смесей терпеновых углеводородов, выделяемых из растительного сырья, существенно изменяются в рамках различных родов растений, а также весьма чувствительны к морфологическим, климатическим, сезонным факторам [4]. Исходя из этого, очевидно, что качество производимой на основе эфирных масел продукции напрямую зависит от содержания в них отдельных терпеновых углеводородов.

Обратной стороной технического прогресса является резкое ухудшение экологической обстановки в связи с постоянно нарастающей промышленной деятельностью человека. Ежегодно увеличивается количество поступающих в атмосферу промышленных выбросов, что, естественно, негативным образом сказывается на состоянии биогеоценозов. В условиях возрастания техногенного загрязнения окружающей среды деревья испытывают широкий спектр антропогенных стрессов. Под воздействием техногенных факторов происходят изменения как морфологии растений [5], так и направлений биосинтеза компонентов древесины, что ведет к изменению концентраций отдельных соединений в древесных тканях. Такие изменения в цепях биосинтеза химических соединений древесины приводят к существенным изменениям химического состава эфирного масла [6].

Экологическую обстановку в Республике Беларусь усугубляет тот факт, что в результате аварии на Чернобыльской АЭС около 40 тыс. км² территории было загрязнено радиоактивными выбросами. Хорошо известно пагубное влияние радиоактивного загрязнения на морфологию растений [7]. При этом, как показано в работах [8, 9], основной вклад в облучения растений в настоящее время вносят инкорпорированные радионуклиды Cs¹³⁷ и Sr⁹⁰, которые больше всего

скапливаются в хвое (листьях), затем в коре, ветвях, меньше всего их в древесине [10–12]. Повышенное содержание радиоактивных элементов оказывает существенное влияние на процессы биосинтеза органических веществ в тканях растений. В частности, изменяется содержание в тканях растений хлорофилла, каротиноидов, жирных кислот, крахмала и белка [13–16].

В связи с вышесказанным целью данной работы являлось исследование содержания инкорпорированных радионуклидов в хвое ели европейской и их влияние на процесс биосинтеза терпеновых углеводородов эфирного масла.

Методика эксперимента. Для изучения влияния радиоактивных элементов отбор древесной зелени проводился с деревьев, относящихся к преспевающим древостоям 4-го класса, возрастом 40–60 лет. Древесную зелень хвойных растений отбирали в насаждениях с 20–30 деревьев, выбранных методом рандомизации (случайного выбора), срезали ветки равномерно с четырех сторон. Древесную зелень отбирали в осенне-зимние месяцы. В это время выход эфирного масла достигает максимального значения, а его состав стабилизируется [17, 18].

Влажность хвои определяли путем отгонки воды из древесной зелени с неполярным растворителем по методике [19].

Радиационное загрязнение территории контролировали путем измерения мощности дозы гамма-излучения радионуклидов радиометром РКСБ-104. Территория считалась однородно загрязненной по содержанию гамма-излучающих радионуклидов, если результаты измерений в 10 точках отбора образцов древесной зелени различались не более чем на 50% [20].

Степень загрязненности образцов радионуклидами определяли по величине удельной активности Cs¹³⁷ и Sr⁹⁰. Содержание Cs¹³⁷ в образцах хвои контролировали по стандартной методике на радиометре РУГ-91М, а удельную активность изотопов Sr⁹⁰ определяли на радиометре РУБ-91 [21].

Анализ содержания тяжелых металлов Pb, Zn, Co, Ni, Cd, Cu в хвое проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Avanta GM с электротермическим атомизатором по стандартной методике [22]. Содержание серы в хвое определяли нефелометрическим методом [23].

Эфирное масло выделяли из древесной зелени методом гидродистилляции [24]. Выход масла определяли вольюметрически.

Состав компонентов эфирного масла анализировали методами спектроскопии ЯМР и газожидкостной хроматографии.

Запись спектров ЯМР проводили на спектрометрах BS-587 А, BS-567 А (Чехия) и AVANCE-500 (Германия) с рабочими частотами для ядер

^1H – 80, 100 и 500 МГц соответственно, и для ядер ^{13}C – 20, 25 и 125 МГц соответственно. Для количественного анализа образцов в зависимости от чувствительности спектрометра готовили растворы эфирного масла определенной концентрации в CDCl_3 (1–10%). Все экспериментальные данные получены и обработаны с использованием пакета программ XWIN-NMR 3.5.

Хроматографический анализ эфирных масел проводился методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл 5000.1». Для разделения компонентов использовали капиллярную колонку диаметром 0,25 мм и длиной 60 м с нанесенной фазой 100%-ным диметилсилоксаном. В качестве газа-носителя использовался азот. Соотношение расходов воздух : азот : водород составляло 10 : 1 : 1. Расход азота через колонку составлял 20 мл/мин. Условия хроматографического анализа: изотермический режим при 70°C в течение 20 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 2°C/мин до 150°C с выдержкой при конечной температуре 40 мин. Температура испарителя – 250°C. Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания отдельных соединений [25]. Количественное содержание компонентов рассчитывали методом внутренней нормализации по площадям пиков.

Результаты каждой серии параллельных опытов подвергали статистической обработке с целью нахождения грубых ошибок («промахов») с использованием критерия Стьюдента [26]. В этом случае сомнительный результат

исключали из выборки, а по оставшимся данным рассчитывали среднее арифметическое и оценку дисперсии воспроизводимости. Для определения необходимого объема выборки при выполнении исследований принимали допустимую величину погрешности Δx равной 5% от среднего значения показателя при доверительной вероятности $\alpha = 95\%$.

На рис. 1 представлен фрагмент карты Республики Беларусь, где схематично указаны места отбора образцов древесной зелени ели европейской. Как видно, образцы отбирались на территориях, подвергшихся в той или иной мере радиоактивному заражению. В качестве эталонных образцов были выбраны ели, произрастающие на территориях ГПУ НП «Браславские озера» (Витебская область), ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуща» (Гродненская область) и ГПУ «Национальный парк «Нарочанский» (Минская область).

Результаты и их обсуждение. С целью исключения влияния токсичных элементов на состав эфирного масла образцы древесной зелени отбирались на территориях, где отсутствуют промышленные объекты и транспортные магистрали. Содержание токсичных элементов в хвое составило (мг/100 г а. с.): Pb – 0,0058, Zn – 9,2873, Ni – 0,2680, Cu – 0,2767. Такое содержание элементов хорошо согласуется с данными по содержанию токсичных элементов в хвое растений, произрастающих на незагрязненных территориях [10]. Такие элементы, как Ca, Co, Cr, в хвое отобранных образцов не обнаружены.

В табл. 1 представлены данные по радиационной загрязненности хвои ели европейской.



Рис. 1. Фрагмент карты Республики Беларусь с указанием места отбора образцов древесной зелени ели европейской

Таблица 1

Характеристики радиационного загрязнения хвои ели европейской в условиях радиоактивного загрязнения территории отбора проб

Номер образца	Район произрастания	Удельная активность А (Sr ⁹⁰), Бк/кг	Удельная активность А (Cs ¹³⁷), Бк/кг	Мощность дозы гамма-излучения, мЗв/ч
1	Лельчицкий лесхоз Гомельское ГПЛХО	410	580	0,34
2	Калинковичский лесхоз Гомельское ГПЛХО	390	500	0,32
3	Наровлянский спецлесхоз Гомельское ГПЛХО	405	550	0,40
4	Хойницкий лесхоз Гомельское ГПЛХО	160	280	0,22
5	Чаусский лесхоз Могилевское ГПЛХО	146	300	0,14
6	Речицкий лесхоз Гомельское ГПЛХО	75	120	0,10
7	Пинский лесхоз Брестское ГПЛХО	21	30	0,12
Фоновые точки				
8	НП «Браславские озера»	14	11	0,10
9	НП «Беловежская пуща»	15	10	0,09
10	НП «Нарочанский»	15	12	0,12
Среднее значение фоновых точек		14,7	11,0	0,10

Как видно из табл. 1, образцы хвои испытывают различную радиоактивную нагрузку. Так, образцы 1–3 значительно больше загрязнены радионуклидами Sr⁹⁰ и Cs¹³⁷, чем остальные. Следует отметить, что наблюдаемые значения активностей и величины мощности дозы обусловлены инкорпорированными радионуклидами и продуктами их распада. Основным источником поступления радионуклидов в хвою является их миграция из почвы, при этом количество радионуклидов на поверхности хвои несущественно и, как правило, не учитывается. Полученные данные хорошо согласуются со значениями коэффициентов перехода изотопов из почвы в древесину [27]. Более высокое содержание Cs¹³⁷ во всех образцах по сравнению со Sr⁹⁰ легко объясняется различной скоростью миграции данных радионуклидов в почве. Следует также отметить, что радионуклиды, накапливаясь в растении, оказывают негативное влияние на процессы биосинтеза на протяжении всего календарного года и ведут к возрастанию стрессовой нагрузки на биомассу дерева [28]. Анализ табл. 1 и данных по содержанию токсичных элементов в хвое позволяет утверждать, что растения, отобранные в зонах 1–7, испытывают стрессовую нагрузку исключительно за счет радионуклидов, инкорпорированных хвоей.

Поскольку детальный анализ спектров ЯМР эфирного масла различных елей проводился ранее [29], на рис. 2 представлены фрагменты спектров ЯМР ¹³C эфирного масла ели европейской, выделенного из древесной зелени с различным уровнем загрязнения радионуклидами.

Как видно, качественно спектры подобны и в них идентифицированы основные компоненты: α-пинен, камфен, лимонен, борнилацетат и 1,8-цинеол. Отличие спектров заключается в

различной интенсивности линий, принадлежащих отдельным соединениям. Это свидетельствует о существенном изменении количества компонентов эфирного масла при переходе от «чистого» сырья к «загрязненному».

Общее содержание эфирного масла в ассимиляционном аппарате еловых насаждений отобранных образцов не превышало (0,30 ± 0,05)% на а. с. с. В изученных образцах выход эфирного масла изменялся в пределах 0,1–0,3% на а. с. с. и зависел от места отбора образцов хвои. Содержание эфирного масла в наиболее загрязненных радиоактивными элементами образцах 1–4 (табл. 2) ниже практически в 1,5–2 раза содержания эфирного масла в «чистых» образцах 8–10 (табл. 2).

Такая тенденция влияния радиоактивных элементов на содержание эфирного масла подобна наблюдаемой для сосны [30]. Вероятнее всего, влияние радиоактивных элементов приводит к общему торможению процессов биосинтеза эфирного масла в растениях.

Содержание основных компонентов эфирного масла, выделенного из отобранных образцов древесной зелени, представлено в табл. 2. В целом следует отметить, что в масле, выделенном из загрязненных образцов, на 30–40% выше общее содержание кислородсодержащих терпенов и снижается количество монотерпенов.

Тенденция в содержании отдельных компонентов в зависимости от степени радиоактивного загрязнения аналогична установленным для токсичных элементов. Как видно, в загрязненных образцах возрастает содержание 1,8-цинеола, камфена, борнеола и борнилацетата. Следует отметить снижение содержания в эфирном масле таких соединений, как α-пинен и лимонен, что дает возможность вынести предположение о сложном механизме влияния радиоактивных элементов на состав эфирного масла.

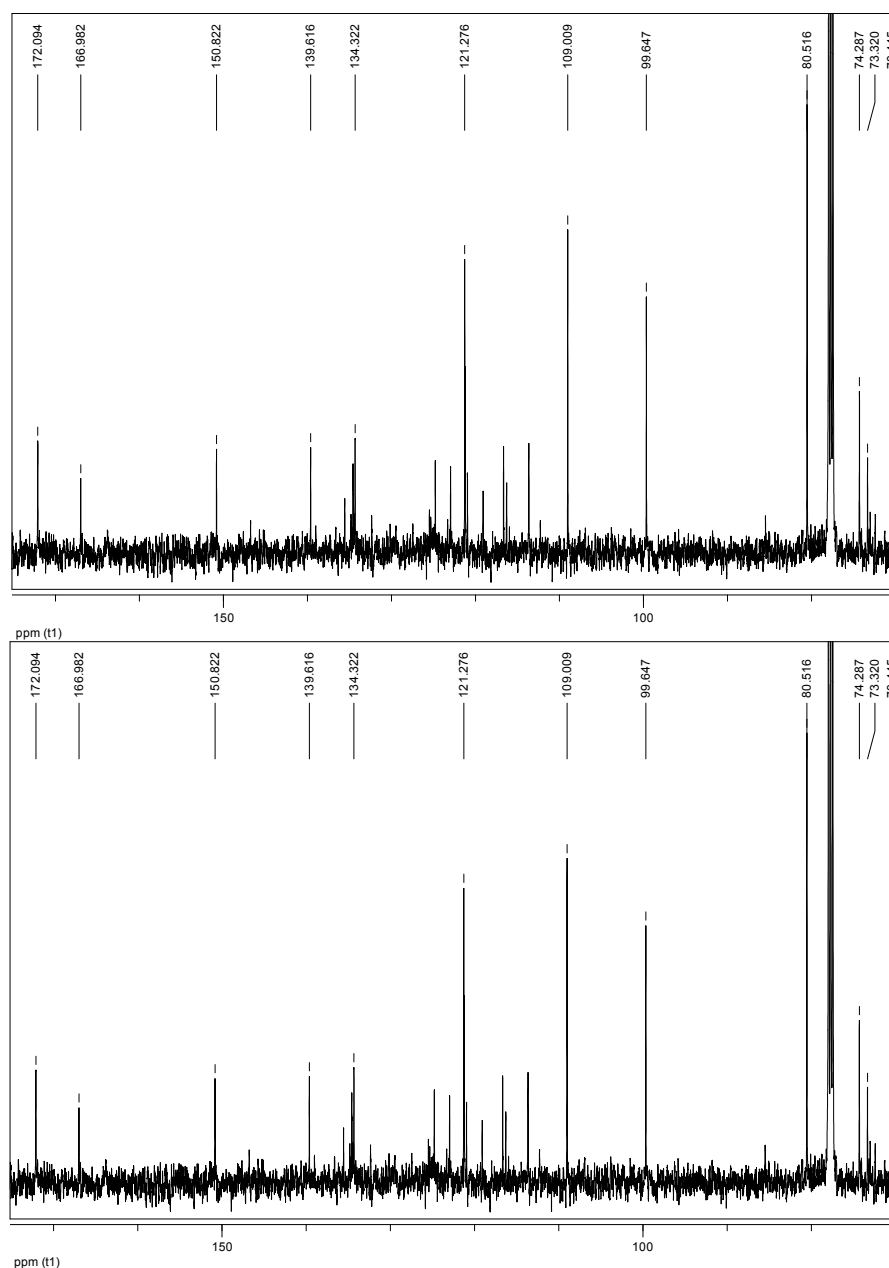


Рис. 2. Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C эфирного масла ели европейской, выделенных из древесной зелени образца № 10 (верхний), № 1 (нижний). Характеристические сигналы основных компонентов (δ , м. д.): борнилацетат – 172,0 и 80,5; камфен – 166,9 и 99,6; лимонен – 150,7 и 109,0; 1,8-цинеол – 74,3 и 70,5; α -пинен – 121,3

Как видно, с возрастанием степени радиоактивного загрязнения хвои атибатно изменяется содержание лимонена и 1,8-цинеола.

Увеличение содержания отдельных кислородсодержащих терпенов и их общего количества свидетельствует о том, что радиоактивные элементы способствуют протеканию в хвое окислительных процессов.

Кроме того, изменения содержания основных компонентов могут свидетельствовать о влиянии радиоактивных элементов на общую схему биосинтеза соединений эфирного масла.

Хорошо известно, что процесс образования монотерпеноидов имеет определенную очередность и тормозится на конкретном терпене. Для ели европейской [18] основным соединением, через которое проходит биосинтез монотерпеноидов, является лимонен. Согласно общей схеме образования монотерпеноидов (рис. 3) первоначально по реакции циклизации геранил-катион образует катион циклогексановой структуры с последующим образованием лимонена (I) и α -терпинеола (II). Как видно из табл. 2, содержание лимонена снижается в загрязненных образцах и резко возрастает содержание 1,8-цинеола.

Таблица 2

Содержание основных компонентов эфирного масла хвои ели европейской, произрастающей в условиях радиоактивного загрязнения территории

Компонент	Место отбора										Среднее
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10	
Содержание эфирного масла, % на а.с.м.											
	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,15	0,15	0,3	0,3	0,32	0,25
Содержание компонентов, мас. %											
α -Пинен	5,1	5,2	4,4	6,6	8,2	9,0	9,9	10,2	12,1	10,4	10,3
Камфен	16,7	16,9	16,6	15,5	15,8	13,6	13,8	13,8	13,4	14,5	13,4
β -Пинен	0,1	0,6	0,5	0,4	0,6	0,9	0,7	1,2	1,2	1,3	1,2
Мирцен	3,9	2,8	3,6	2,8	3,1	2,6	2,5	2,9	1,7	2,8	2,5
Δ^3 -Карен	0,2	0,1	0,3	0,0	0,2	0,3	0,3	0,2	0,8	0,2	0,3
Лимонен	7,4	8,6	8,7	11,9	10,8	14,9	14,9	15,7	13,5	15,1	15,2
1,8-Цинеол	13,2	12,9	14,3	13,4	11,2	9,5	8,5	8,5	7,9	7,5	8,7
Камфора	2,3	2,9	2,8	2,1	2,9	3,4	3,2	3,1	3,1	3,4	3,5
Борнеол	4,7	5,6	6,2	3,9	3,4	3,6	3,9	3,1	3,2	2,6	2,9
α -Терпинеол	1,9	1,9	1,8	2,2	1,2	1,5	1,2	1,4	1,5	1,7	1,5
Борнилацетат	28,5	30,0	29,8	24,6	23,1	20,8	21,8	27,2	24,3	18,9	22,5
Монотерпены	48,7	49,9	46,7	51,6	49,9	56,9	56,9	59,2	53,4	62,3	58,0
Кислородсодержащие	46,8	45,7	43,8	36,5	47,3	37,4	37,4	37,9	35,3	28,3	33,5
Сесквитерпены	1,5	2,1	3,7	9,8	2,4	4,1	4,1	2,3	2,5	3,3	2,4

Таким образом, в загрязненных образцах биосинтез терпенов смещается в направлении лимонена, далее переходящего в 1,8-цинеол. Косвенно это подтверждается увеличением содержания α -терпинеола (II) в загрязненных образцах.

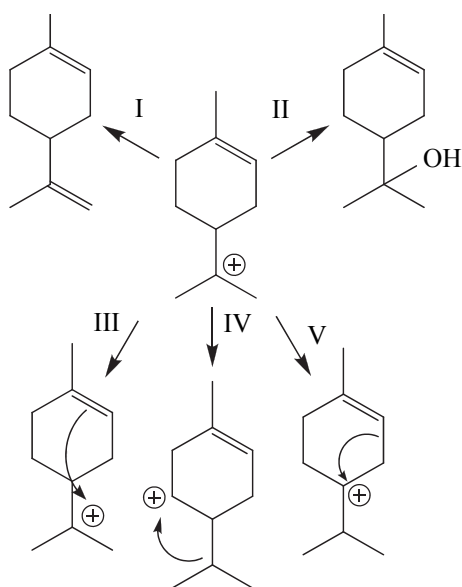


Рис. 3. Схема биосинтеза монотерпеновых углеводов

Образованию α -пинена, камфена и других бициклических монотерпенов предшествуют реакции, связанные с гидридным сдвигом, меняющим положение катионного центра в интермедиате (III, IV, V). Логично предположить, что присутствие радиоактивных элементов специфично изменяет направление данных реакций, что приводит к существенному изменению содержания бициклических терпенов.

Закключение. Таким образом, в результате исследований показано, что ель европейская, произрастающая на территории с высоким уровнем радиоактивного загрязнения, аккумулирует в хвое значительное количество радиоактивных элементов. Загрязнение хвои радиоактивными элементами приводит к изменению процессов биосинтеза вторичных метаболитов, что выражается в общем снижении содержания эфирного масла в ассимиляционном аппарате ели европейской. Кроме того, радиоактивные элементы оказывают влияние на процессы биосинтеза отдельных соединений, входящих в состав эфирного масла, а также перераспределение терпеноидов в группах, увеличивая долю кислородсодержащих соединений.

Литература

1. Статистический ежегодник Республики Беларусь. Минск: Национальный статистический комитет Республики Беларусь, 2011. 633 с.
2. Сарнацкий В. В. Ельники: формирование, повышение продуктивности и устойчивости в условиях Беларуси. Минск: Тэхналогія, 2009. 334 с.

3. Программа развития лесного хозяйства на 2007–2011 годы. Лесное хозяйство Республики Беларусь. Современное состояние и оценка использования лесосырьевого потенциала: постановление Совета Министров Республики Беларусь от 29.12.2006 № 1760 // Национальный реестр правовых актов Республики Беларусь. URL: <http://www.pravo.by> (дата обращения: 23.10.2019).
4. Матвейко А. П. Основы рационального и комплексного использования лесных ресурсов Республики Беларусь // Лесная наука на рубеже XXI века: сб. науч. тр. Гомель, 1997. Вып. 46. С. 61–63.
5. Биохимия растений / Л. А. Красильникова [и др.]. Харьков: Торсинг, 2004. 224 с.
6. Plant secondary metabolites: occurrence, structure and role in the human diet / ed. by A. Crozier, M. N. Clifford, H. Ashihara. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2006. 372 p.
7. Радиационные эффекты у древесных растений в первый год после острого гамма-облучения леса / Р. Т. Карабань [и др.] // Лесоведение. 1978. № 1. С. 39–45.
8. Овсянникова С. В. Формы нахождения радионуклидов чернобыльского выброса в почвах Республики Беларусь: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Белорус. гос. ун-т. Минск, 1992. 24 с.
9. Лес и Чернобыль (Лесные экосистемы после аварии на Чернобыльской АЭС, 1986–1994 гг.) / В. А. Ипатьев [и др.]. Минск: СТЕНЕР, 1994. 284 с.
10. Щеглов А. И. Биогеохимия техногенных радионуклидов в лесных экосистемах: по материалам 10-летних исследований в зоне влияния аварии на ЧАЭС. М.: Наука, 1999. 268 с.
11. Балясников И. А. Анализ антропогенного влияния на экологическую обстановку и пути ее стабилизации в Брянской области: автореф. дис. ... канд. с-х. наук / Брянская гос. инж.-технол. акад. Орёл, 2004. 24 с.
12. Еўсіевіч К. М., Бойка А. В. Акумуляцыя радыёнуклідаў кампанентамі лясных біягеаэцнозаў // Весці Акадэміі навук БССР. Сер. біял. навук. 1991. № 5. С. 39–41.
13. Радиоактивное загрязнение растительности Беларуси (в связи с аварией на Чернобыльской АЭС) / В. И. Парфенов [и др.]. Минск: Навука і тэхніка. 1995. 582 с.
14. Кравченко В. А. Состояние растений, доминирующих в фитоценозах, загрязненных радионуклидами чернобыльского выброса: автореф. дис. ... канд. биол. наук / Ин-т радиобиологии АН Беларуси. Минск, 1997. 22 с.
15. Гродзинский Д. М. Радиобиология растений. Киев: Наук. думка, 1989. 389 с.
16. Козубов Г. М., Таскаев А. И. Радиобиологические и радиоэкологические исследования древесных растений. СПб.: Наука, 1994. 256 с.
17. Степень Р. А. Состав эфирного масла и летучих терпеноидов побегов *Pinus sylvestris* L. в Средней Сибири // Растительные ресурсы. 1995. Вып. 4. С. 63–70.
18. Полтавченко Ю. А., Рудаков Г. А. Эволюция биосинтеза монотерпеновых в семействе сосновых // Растительные ресурсы. 1973. Т. 9, вып. 4. С. 481–493.
19. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская [и др.]. М.: Лесная промышленность, 1965. 411 с.
20. Радиационный контроль. Отбор проб пищевых продуктов. Общие требования: СТБ 1053-2015. Введ. 07.10.2015. Минск: Госстандарт, 2015. 8 с.
21. Лобач Д. И., Тимошенко А. И., Штомпель В. П. Методические и информационные материалы для проведения практикума по дозиметрии. Минск: Гидрометеиздат, 1999. 79 с.
22. Чудинов Э. Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техники. Сер. «Аналитическая химия». 1990. Т. 2. С. 243–251.
23. Ринькис Г. Я. Методы анализа почв и растений. Рига: Зинатне, 1987. 196 с.
24. Плешков Б. П. Практикум по биохимии растений. М.: Агропромиздат, 1985. 255 с.
25. Хефтман Э. Хроматография. Практическое приложение метода. М.: Мир, 1986. 336 с.
26. Остакин А. И. Применение методов в ЭВМ. Планирование и обработка результатов эксперимента. Минск: Выш. шк., 1989. 218 с.
27. Тихомиров Ф. А., Щеглов А. И. Последствия радиоактивного загрязнения лесов в зоне влияния аварии на ЧАЭС // Радиационная биология. Радиоэкология. 1997. Т. 37, вып. 4. С. 664–672.
28. Антропогенная радионуклидная аномалия и растения / Д. М. Гродзинский [и др.]. Киев: Лыбидь, 1991. 158 с.
29. ЯМР анализ состава эфирных масел хвои ели обыкновенной в зависимости от атмосферного загрязнения районов г. Минска / Е. Д. Скаковский [и др.] // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 121–128.
30. Shpak S. I., Lamotkin S. A., Lamotkin A. I. Chemical composition of *Pinus sylvestris* essential oil from contaminated areas // Chemistry of Natural Compounds. 2007. Vol. 43, No. 1. P. 55–58.

References

1. *Statisticheskiy ezhegodnik Respubliki Belarus'* [Statistical yearbook of the Republic of Belarus]. Minsk, Natsional'nyy statisticheskiy komitet Respubliki Belarus' Publ., 2011. 633 p (In Russian).
2. Sarnatskiy V. V. *Yel'niki: formirovaniye, povysheniye produktivnosti i ustoychivosti v usloviyakh Belarusi* [Fir-trees: formation, increase of productivity and stability in the conditions of Belarus]. Minsk, Tehnologiya Publ., 2009. 334 p.
3. *Programma razvitiya lesnogo khozyaystva na 2007–2011 gody. Lesnoe khozyaystvo Respubliki Belarus'. Sovremennoye sostoyaniye i otsenka ispol'zovaniya lesosyr'evogo potentsiala: postanovleniye Soveta Ministrov Respubliki Belarus'* [Forestry Development Program for 2007–2011. Forestry of the Republic of Belarus. Current status and assessment of the using of forest raw materials potential. Decree of Council of Ministers of the Republic of Belarus 29.12.2006 No. 1760]. Available at: <http://www.pravo.by> (accessed 23.10.2019).
4. Matveyko A. P. Fundamentals of the rational and integrated using of forest resources of the Republic of Belarus. *Lesnaya nauka na rubezhe XXI veka* [Forest science at the turn of XXI century], 1997, no. 46, pp. 61–63 (In Russian).
5. Krasil'nikova L. A., Avksent'yeva O. A., Zhmurko V. V., Sadovnichenko Yu. A. *Biohimiya rasteniy* [Biochemistry of plants]. Kharkiv, Torsing Publ., 2004. 224 p.
6. *Plant secondary metabolites: occurrence, structure and role in the human diet*. Edited by A. Crozier, M. N. Clifford, H. Ashihara. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2006. 372 p.
7. Karaban' R. T., Mishenkov N. N., Prister B. S., Aleksakhin R. M., Tikhomirov F. A., Romanov G. N., Naryshkin M. A. Radiation effects in woody plants in the first year after acute gamma radiation of a forest. *Lesovedeniye* [Forest science], 1978, no. 1, pp. 39–45 (In Russian).
8. Ovsyannikova S. V. *Formy nahozhdeniya radionuklidov chernobyl'skogo vybrosa v pochvakh Respubliki Belarus': avtoref. dis. ... kand. him. nauk* [Forms of finding radionuclides of Chernobyl ejection in the soils of the Republic of Belarus. Abstract of thesis PhD (Chemistry)]. Minsk, 1992. 24 p.
9. Ipat'ev V. A., Bulavik I. M., Dvornik A. M. *Les i Chernobyl' (Lesnye ekosistemy posle avarii na Chernobyl'skoy AES, 1986–1994 gg.)* [Forest ecosystems after the Chernobyl accident, 1986–1994]. Minsk, STENER Publ., 1994. 284 p.
10. Shcheglov A. I. *Biogeochemiya tekhnogennykh radionuklidov v lesnykh ekosistemakh: po materialam 10-letnikh issledovaniy v zone vliyaniya avarii na CHAES* [Biogeochemistry of technogenic radionuclides in forest ecosystems: based on materials from 10 years of research in the impact zone of the Chernobyl accident]. Moscow, Nauka Publ., 1999. 268 p.
11. Balyasnikov I. A. *Analiz antropogennogo vliyaniya na ekologicheskuyu obstanovku i puti ee stabilizatsii v Bryanskoy oblasti: avtoref. dis. ... kand. s-h. nauk* [Analysis of anthropogenic impact on the ecological situation and ways of its stabilization in the Bryansk region. Abstract of thesis PhD (Agriculture)]. Oryol, 2004. 24 p.
12. Eusievich K. M., Boyka A. V. Radionuclide accumulation by components of forest biogeocenoses. *Vesti Akademii nauk BSSR* [News of BSSR Academy of sciences], 1991, no. 5, pp. 39–41 (In Belarusian).
13. Parfenov V. I., Yakushev B. I., Martinsovich B. S. *Radioaktivnoye zagryazneniye rastitel'nosti Belarusi (v svyazi s avariey na Chernobyl'skoy AES)* [Radioactive contamination of vegetation of Belarus (in connection with the accident at the Chernobyl nuclear power plant)]. Minsk, Navuka i tekhnika Publ., 1995. 582 p.
14. Kravchenko V. A. *Sostoyaniye rasteniy, dominiruyushchikh v fitocenozaakh, zagryaznennykh radionuklidami chernobyl'skogo vybrosa: avtoref. dis. ... kand. biol. nauk* [Condition of a plant dominating in phytocenoses contaminated with radionuclides of the Chernobyl discharge. Abstract of thesis PhD (Biology)]. Minsk, 1997. 22 p.
15. Grodzinskiy D. M. *Radiobiologiya rasteniy* [Radiobiology of plants]. Kiev, Nauk. dumka Publ., 1989. 389 p.
16. Kozubov G. M. *Radiobiologicheskiye i radioekologicheskiye issledovaniya drevesnykh rasteniy* [Radiobiological and radioecological studies of woody plants]. St. Petersburg, Nauka Publ., 1994. 256 p.
17. Stepen' R. A. The composition of essential oils and volatile terpenoids shoots *Pinus sylvestris* L. in Central Siberia. *Rastitel'nyye resursy* [Plant resources], 1995, issue 4, pp. 63–70 (In Russian).
18. Poltavchenko Yu. A. The evolution of monoterpene biosynthesis in pine the family. *Rastitel'nye resursy* [Plant resources], 1973, vol. 9, no. 4, pp. 481–493 (In Russian).
19. Obolenskaya A. V., Schegolev V. P., Akim G. L., Akim E. L., Kossovich N. L., Yemel'yanova I. Z. *Prakticheskie raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Practical work in the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1965. 411 p.

20. STB 1053-98. Radiation control. Sampling food. General requirements. Minsk, Gosstandart Publ., 1998. 8 p. (In Russian).
21. Lobach D. I., Timoshchenko A. I., Shtompel' V. P. *Metodicheskiye i informatsionnyye materialy dlya provedeniya praktikuma po dozimetrii* [Methodical and informational materials for the workshop on dosimetry]. Minsk, Gidrometeoizdat Publ., 1999. 79 p.
22. Chudinov E. G. Atomic emission analysis with induction plasma. *Itogi nauki i tekhniki. Ser. "Analitycheskaya khimiya"* [Results of science and technology. Ser. "Analytical chemistry"], 1990, vol. 2. pp. 243–251 (In Russian).
23. Rin'kis G. Ya. *Metody analiza pochv i rasteniy* [Methods of soil and plant analysis]. Riga, Zinatne Publ., 1987. 196 p.
24. Pleshkov B. P. *Praktikum po biohimii rasteniy* [Workshop on plant biochemistry]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1985. 255 p.
25. Heftman E. *Hromatografiya. Prakticheskoe prilozhenie metoda* [Chromatography. Practical application of the method]. Moscow, Mir Publ., 1986. 336 p.
26. Ostakin A. I. *Primeneniye metodov v EVM. Planirovaniye i obrabotka rezul'tatov eksperimenta* [Application of methods in a computer. Planning and processing the results of the experiment]. Minsk, Vysheyschaya shkola Publ., 1989. 218 p.
27. Tihomirov F. A., Shcheglov A. I. Consequences of radioactive pollution of forests in the area of Chernobyl accident. *Radiacionnaya biologiya. Radioekologiya* [Radiation biology. Radioecology], 1997, vol. 37, no. 4, pp. 664–672 (In Russian).
28. Grodzinskij D. M., Kolomiyets K. D., Kutlakhmedov Yu. A. *Antropogennaya radionuklidnaya anomalija i rasteniya* [Anthropogenic radionuclide anomaly and plants]. Kiev, Lybid' Publ., 1991. 158 p.
29. Skakovskiy E. D. NMR analysis of the composition of essential oils of needles of spruce depending on the atmospheric pollution of the districts of Minsk. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant materials], 2013, no. 3, pp. 121–128 (In Russian).
30. Shpak S. I., Lamotkin S. A., Lamotkin A. I. Chemical composition of *Pinus sylvestris* essential oil from contaminated areas. *Chemistry of Natural Compounds*, 2007, vol. 43, no. 1, pp. 55–58.

Информация об авторах

Ламоткин Сергей Александрович – кандидат химических наук, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: jossby@rambler.ru

Скаковский Евгений Доминикович – кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Гиль Елизавета Валерьевна – магистрант, инженер кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: hillisa@bk.ru

Information about the authors

Lamotkin Sergey Aleksandrovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

Skakovskiy Eugene Dominikovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory of Physico-Chemical Methods of Research. Institute of Physical Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Gil' Yelizaveta Valer'evna – Master's degree student, engineer, the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: hillisa@bk.ru

Поступила 01.11.2019

УДК 615.32:543.429.23:543.544.5.068.7

**А. В. Кручонок¹, Е. Г. Попов¹, Е. Д. Скаковский², Л. Ю. Тычинская²,
С. А. Ламоткин³, В. В. Титок¹**

¹Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси

²Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси

³Белорусский государственный технологический университет

АНАЛИЗ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ РАСТЕНИЙ РОДА ЭХИНАЦЕИ (*ECHINACEA* MOENCH) МЕТОДАМИ ЯМР И ВЭЖХ

Проведен сравнительный ¹H и ¹³C ЯМР анализ водных (D₂O) экстрактов листьев четырех образцов растений рода *Echinacea* Moench: диких (*E. angustifolia*, *E. purpurea*) и культурных (*E. ×hybrida* сорт ‘Leilani’ [*E. paradoxa* × *E. purpurea*], *E. purpurea* сорт ‘Elegy’). Для исследования использовали листья, собранные в августе в фазе цветения. Растения выращены в Центральном ботаническом саду (ЦБС) Национальной академии наук Беларуси. В них обнаружены биологически активные вещества (БАВ), в частности 4 углевода (глюкоза, фруктоза, галактоза, сахароза) и 11 аминокислот (фенилаланин, тирозин, γ-аминоасляная кислота, аспарагин, пролин, аланин, треонин, валин, изолейцин, лейцин, глутамин). Дополнительно методом ВЭЖХ исследовано соотношение других БАВ, в том числе фенольной природы, в вышеуказанных, а также еще в 6 образцах: у дикой *E. paradoxa* и культурных (*E. ×hybrida* сорт ‘Hot Papaya’, *E. purpurea* сорт ‘Green Jewel’, *E. ×hybrida* сорт ‘Strawberry Shortcake’, *E. purpurea* сорт ‘Green Envy’, *E. purpurea* сорт ‘Secret Romance’). В результате идентифицированы 13 соединений: аскорбиновая кислота, кафтаровая кислота, хлорогеновая кислота, синапиновая кислота, цинарин, эхинакозид, кофейная кислота, феруловая кислота, бензойная кислота, цикориевая кислота, салициловая кислота, резвератрол, коричная кислота и олеаноловая кислота. Опираясь на результаты анализов БАВ, обсуждены характерные видовые и сортовые особенности изучаемых объектов. Настоящее исследование подтверждает возможность использования ЯМР- и ВЭЖХ-методов для целей хемосистематики *Echinacea ssp.* и определения наилучших сроков заготовки их лекарственного растительно сырья.

Ключевые слова: *Echinacea ssp.*, ¹H и ¹³C ЯМР, ВЭЖХ, фитохимический состав.

**A. V. Kruchonok¹, E. H. Popoff¹, E. D. Skakovski²,
L. Yu. Tychinskaya², S. A. Lamotkin³, V. V. Titok¹**

¹Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus

²Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

³Belarusian State Technological University

ANALYSIS OF CONEFLOWER PLANTS (*ECHINACEA* MOENCH) EXTRACTS' CHEMICAL COMPOSITION BY NMR AND HPLC METHODS

Objects of our study – *Echinacea* wild species (*E. angustifolia*, *E. paradoxa*, *E. purpurea*) and their cultural varieties (‘Hot Papaya’, ‘Green Jewel’, ‘Strawberry Shortcake’, ‘Secret Romance’, ‘Green Envy’, ‘Leilani’, ‘Elegy’). The aim of this work was to compare the chemical composition these plants. Therefore, we performed a comparative ¹H and ¹³C NMR analysis of aqueous (D₂O) leaf extracts of these objects, that were grown in the Central Botanical Garden (Minsk, Nat. Ac. Sci. of Belarus) and collected in August at the flowering stage. This allowed us to identify the characteristic differences between the samples for 4 carbohydrates (glucose, fructose, galactose, sucrose) and 11 amino acids (phenylalanine, tyrosine, γ-aminobutyric acid, asparagine, proline, alanine, threonine, valine, isoleucine, leucine, glutamine). Additionally, interspecific ratio of *Echinacea* constituents (such as [hydroxy]cinnamic) and other organic acids, cynarine, echinacoside etc.) was studied by HPLC. Some valuable biologically active compounds (resveratrol, oleanolic acid...) first have been detected (that are new to the genus *Echinacea*). This approach confirms once again that the methods used are helpful to assess the quality of plant raw materials with elucidation of the optimal harvesting terms, as well as for the purpose of chemosystematics between *Echinacea ssp.*

Key words: *Echinacea ssp.*, ¹H & ¹³C NMR, HPLC, phytochemical composition.

Введение. В настоящее время значительно возросла потребность медицины в использовании лекарственных препаратов на основе растительного сырья. Одно из направлений поиска

новых растительных источников биологически активных веществ (БАВ) – изучение возможности выращивания в Беларуси видов растений, которые в других странах занимают большие

площади и широко применяются для лекарственных целей. Перспективным источником БАВ являются виды эхинацей (*Echinacea* Moench).

Род эхинацеи включает виды трав, природный ареал которых позиционирован в приатлантических районах Северной Америки и Мексики. Это многолетние корневищные растения с прямым стеблем до 1 м высотой с красивыми соцветиями. Как лекарственные они культивируются в Германии, Франции и США. С лечебной целью используют корни и цветки. Экстракты листьев до настоящего времени не находили широкого применения [1].

Различные виды эхинацеи отличаются друг от друга не только цветом, но и разным содержанием БАВ. Их используют для лечения многих заболеваний, в том числе при змеиных укусах, простудах, зубной боли, язвах, ранах и герпесе. Препараты из эхинацей проявили себя при лечении рака, артрита, СПИДа, синдрома хронической усталости, а также как средства, стиму-

лирующие иммунитет. Установлено, что их «активным началом» являются углеводы, аминокислоты и фенольные соединения, однако имеющиеся данные по сравнительной оценке компонентного состава различных видов и сортов *Echinacea* недостаточны.

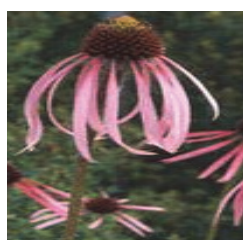
Поэтому цель настоящей работы – сравнительный анализ перспективных образцов эхинацеи методами ядерного магнитного резонанса (^1H и ^{13}C ЯМР) и высоко-эффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для определения содержания отдельных БАВ (углеводы, аминокислоты, фенольные вещества).

Основная часть. Исследование проведено на растениях рода *Echinacea* Moench семейства *Compositae*: 3 видов (*E. purpurea*, *E. paradoxa*, *E. angustifolia* Moench), и 6 сортов ('Green Jewel', 'Green Envy', 'Secret Romance', 'Leilani', 'Hot Papaya', 'Strawberry Shortcake', см. табл. 1, рис. 1). В работе использовали листья, отобранные в августе – в фазе цветения, в период максимального накопления растениями БАВ.

Таблица 1

Анализируемые виды и сорта (гибриды) *Echinacea* Moench

Название образца	Шифр	Информация об образце, plant patent (PP), оригинатор
1. <i>E. ×hybrida</i> 'Leilani'	Е ₁	USA PP23526, Terra Nova
2. <i>E. angustifolia</i>	Е ₂	Природный (дикий) вид
3. <i>E. purpurea</i>	Е ₃	Природный (дикий) вид
4. <i>E. purpurea</i> 'Elegy'	Е ₄	Селекция ЦБС НАН Беларуси
5. <i>E. ×hybrida</i> 'Hot Papaya'	Е ₅	USA PP21022, Arie Blom
6. <i>E. purpurea</i> 'Green Jewel'	Е ₆	USA PP18678, Piet Oudolf
7. <i>E. ×hybrida</i> 'Strawberry Shortcake'	Е ₇	USA PP23020, Terra Nova
8. <i>E. paradoxa</i>	Е ₈	Природный (дикий) вид
9. <i>E. purpurea</i> 'Green Envy'	Е ₉	USA PP17172, Mark Veeder
10. <i>E. purpurea</i> 'Secret Romance'	Е ₁₀	USA PP23036, Terra Nova

Е₁Е₂Е₃Е₄Е₅Е₆Е₇Е₈Е₉Е₁₀Рис. 1. Анализируемые виды и сорта рода *Echinacea* Moench

Для осуществления ЯМР-анализа воздушно-сухие листья измельчались и заливались D₂O в соотношении растительное сырье : экстрагент = 1 : 15. Экстракция проводилась в течение 24 ч при комнатной температуре. Отфильтрованный экстракт в объеме 0,5 мл помещали в 5-миллиметровую ампулу ЯМР. В раствор переходило ~15% исходной навески. Были проанализированы 4 образца: E₁, E₂, E₃, E₄.

Спектры ЯМР водных растворов зарегистрированы на спектрометре AVANCE-500 (Bruker) с рабочими частотами 500 и 125 МГц для ядер ¹H и ¹³C соответственно при температуре 293 К. В качестве внутреннего стандарта и для последующих количественных расчетов использовали добавленный в раствор трет-бутиловый спирт определенной концентрации. Химические сдвиги сигналов стандарта в протонном спектре – δ_{СНЗ} = 1,24 м. д., в углеродном – δ_{СНЗ} = 30,29 м. д. ¹H ЯМР-спектры накапливали в течение 15 мин, ¹³C – 14 ч. Для идентификации соединений в идентичных условиях предварительно записаны ¹H и ¹³C ЯМР-спектры ряда углеводов и аминокислот. Отнесение химических сдвигов этих соединений дано в работах [2, 3]. Все экспериментальные данные получены и обработаны с помощью пакета программ XWIN-NMR 3.5.

Используя ВЭЖХ при пробоподготовке сырья и получения экстрактов для анализа наличия целевых компонентов, мы руководствовались ГОСТ Р 4.1.167203 [4]. Листья высушивали при 303 К и экстрагировали 70%-ным этанолом при соотношении сырье : экстрагент = 1 : 50; экстракцию осуществляли при 277 К в течение

10 сут. Затем экстракт переносили в стеклянную герметичную посуду и хранили в темноте при той же температуре. Анализ компонентов экстрактов с использованием для идентификации стандартов БАВ (фирма «Кампилаб» (Минск)) вели хроматографом Аджилент-1260 на колонке Zorbax Eclipse Plus C18 (Agilent, США). Экстракты предварительно центрифугировали (15 000 g, 3 мин, 293 К) и пропускали через фильтры PTFE (Agilent, ФРГ) с диаметром пор 0,2 мкм, затем вносили в вials, откуда отбор в прибор проводился автосэмплером. ВЭЖХ осуществляли в градиентном режиме стандартным методическим подходом [510] с регистрацией субстанций детектором DAD G4212B (Agilent, США) в milli Absorbance Units [mAU]. Обработка данных хроматографом проводилась по программе AgilentOpenLAB CDS ChemStation.

На рис. 2 приведены спектры ЯМР ¹H (а) и ¹³C (б) D₂O экстракта листьев эхинацеи *E. ×hybrida* 'Leilani' (E₁). Спектры остальных трех образцов подобны. Отличия наблюдаются, главным образом, в интенсивности линий, что связано с различным количественным содержанием компонентов. Нам удалось идентифицировать четыре углевода (глюкоза (2 изомера), фруктоза (5 изомеров), галактоза (2 изомера) и сахароза), а также одиннадцать аминокислот (фенилаланин, тирозин, γ-аминомасляная кислота, аспарагин, пролин, аланин, треонин, валин, изолейцин, лейцин, глутамин). Процентное содержание углеводов (сумма изомеров) и аминокислот представлено в табл. 2.

Таблица 2

Содержание углеводов и аминокислот у различных образцов *Echinacea Moench* (%)

Компонент	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄
1. Глюкоза	7,2	4,6	11,9	10,7
2. Фруктоза	9,9	9,5	20,2	13,5
3. Галактоза	–*	4,3	–	2,0
4. Сахароза	–	–	9,6	4,0
5. Фенилаланин	1,1	2,5	0,3	0,6
6. Тирозин	–	1,4	–	–
7. γ-Аминомасляная кислота	4,2	1,3	1,1	2,5
8. Аспарагин	3,6	2,7	–	–
9. Пролин	–	1,8	0,5	2,9
10. Аланин	–	5,2	4,2	3,7
11. Треонин	7,9	0,5	–	–
12. Валин	1,5	2,9	0,8	1,7
13. Изолейцин	3,1	1,8	0,5	0,9
14. Лейцин	1,6	1,3	0,5	0,5
15. Глутамин	–	–	0,5	2,1
<i>Всего</i>	40,1	39,8	50,1	45,1

* Не определено.

Анализ данных табл. 2 показывает, что больше всего углеводов содержится в образце *E. Purpurea* (E_3 – 41,7%), а меньше всего – в *E. ×hybrida* ‘Leilani’ (E_1 – 17,1%). В исследованных экстрактах присутствуют пять незаменимых аминокислот: фенилаланин, треонин, валин, изолейцин и лейцин, причем их содержание наибольшее в гибриде E_1 .

При проведении нами ВЭЖХ-анализов образцов экстрактов листьев *Echinacea ssp.* идентифицированы не менее 13 соединений (см. табл. 3). Типичная хроматограмма экстрактов листьев *Echinacea Moench* на примере пробы *E. ×hybrida* ‘Strawberry Shortcake’ (E_7) представлена на рис. 3. Хроматограммы остальных образцов качественно схожи. Выявляемые ВЭЖХ

диапазоны содержания БАВ в разных партиях 10 образцов *Echinacea sp.* в табл. 3 представлены как процент от суммы детектируемых веществ, при этом значения t_R приведены в интервале времени записи пика. Необходимо отметить, что по содержанию кафтаровой, хлорогеновой и цикориевой кислот, цинарина и эхинакозида определяется качество лекарственного сырья эхинацеи, так как они считаются главными иммуномодуляторами [4–9]. В исследованных образцах наибольшее их количество содержат *E. angustifolia* (E_2), *E. purpurea* (E_3) и *E. purpurea* ‘Elegy’ (E_4).

Некоторые выявленные компоненты (бензойная, кофейная кислоты) являются универсальными метаболитами растений.

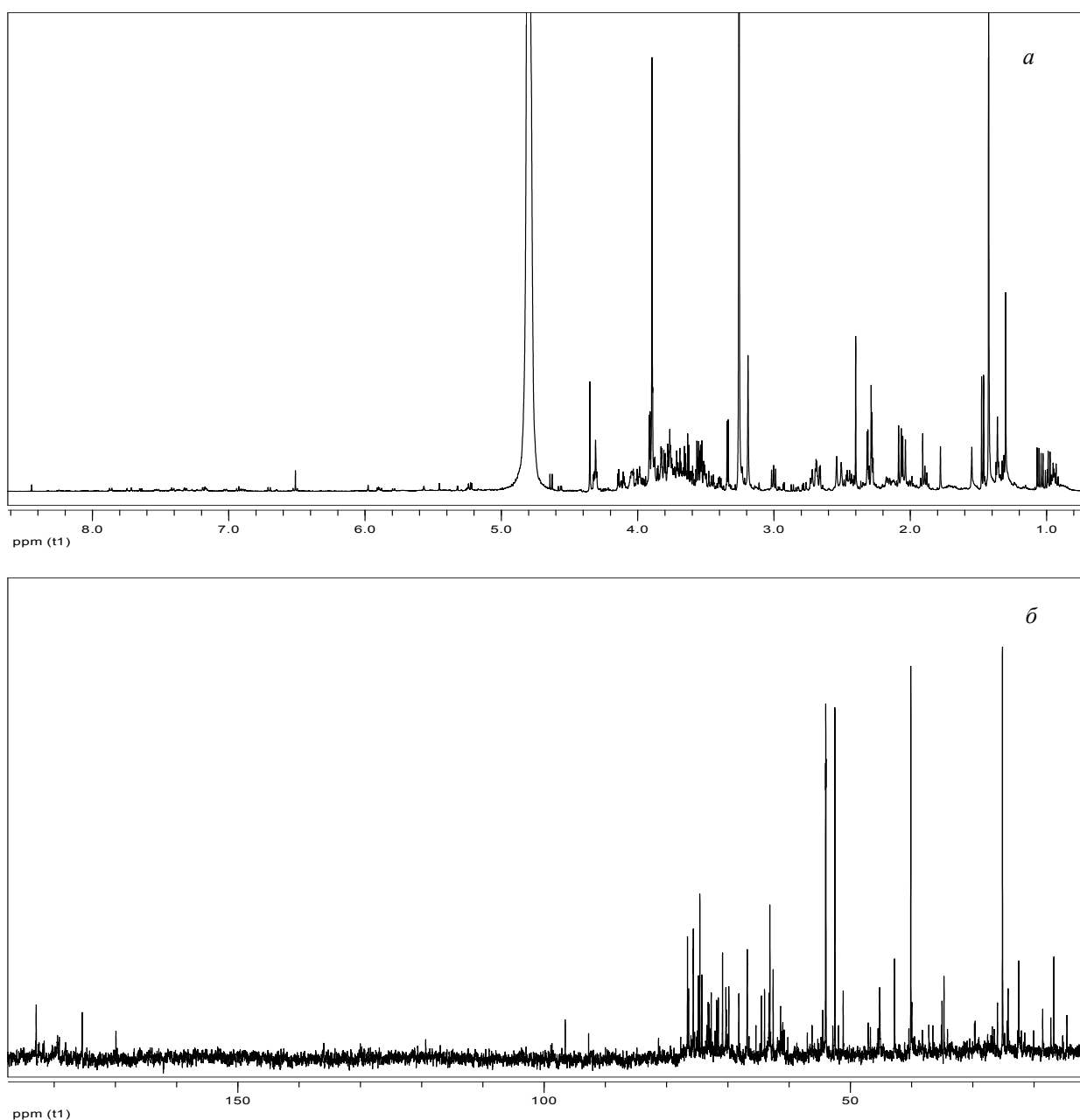


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) D_2O -экстракта листьев эхинацеи *E. ×hybrida* ‘Leilani’ (E_1)

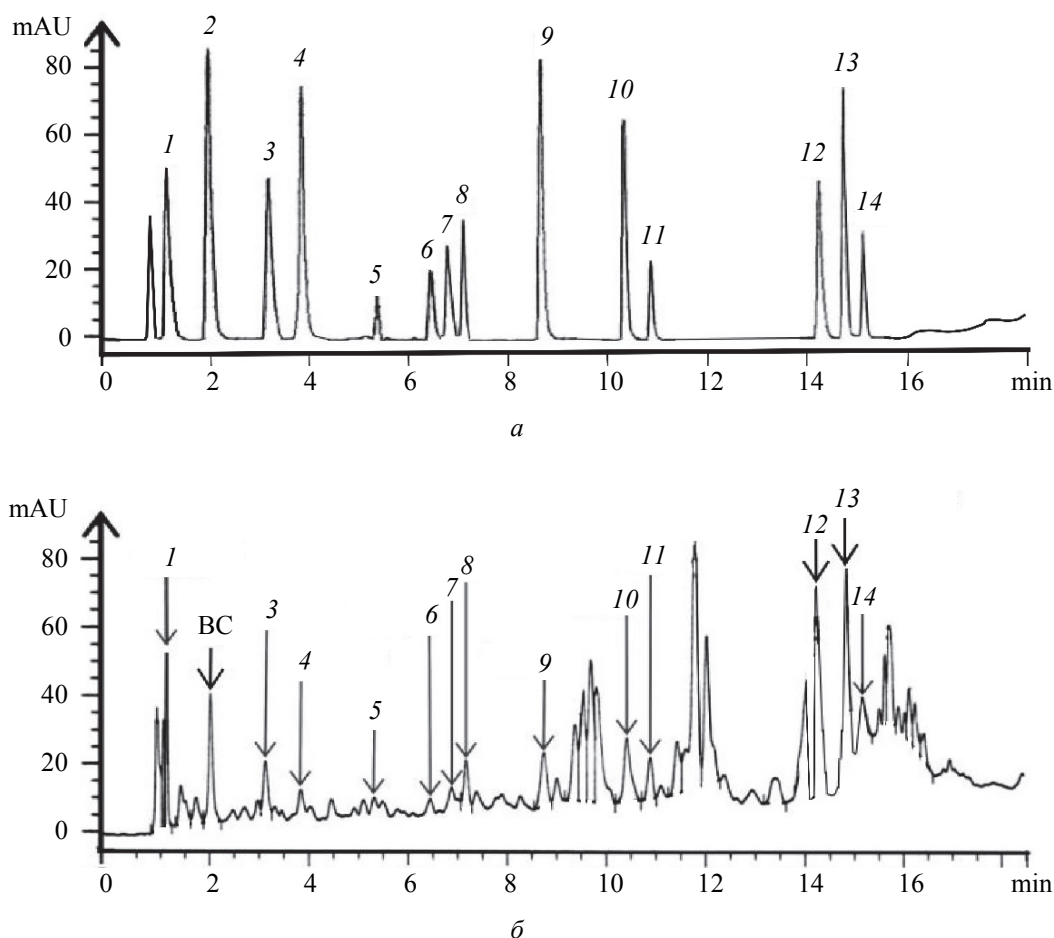


Рис. 3. Типичная хроматограмма стандартов (а) и экстракта листьев (б)
(на примере пробы *Echinacea × hybrida* ‘Strawberry Shortcake’ [E7]):

1 – аскорбиновая кислота; 2 – протокатеховая кислота; 3 – кафтаровая кислота; 4 – хлорогеновая кислота; 5 – синап(ин)овая кислота; 6 – цинарин; 7 – эхинакозид; 8 – кофейная кислота; 9 – феруловая кислота; 10 – бензойная кислота; 11 – цикориевая кислота; 12 – *tr*-резвератрол; 13 – *tr*-коричная кислота; 14 – олеаноловая кислота; BC – внутренний стандарт (2)

Таблица 3

Содержание БАВ *Echinacea Moench* (%)

Определяемый компонент	t_R^1 , мин	Образцы <i>Echinacea ssp.</i> (E _i) ²									
		E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈	E ₉	E ₁₀
1. Аскорбиновая кислота	1,0–1,2	1,4–10,9	0,6–5,0	0,7–4,2	0,8–4,7	0,3–2,5	0,1–1,3	2,4–6,7	5,8–7,3	0,9–6,5	0,4–4,3
2. Кафтаровая кислота	3,0–3,2	13,6–17,5	26,3–30,6	24,6–24,8	22,4–24,1	16,5–19,1	12,4–12,9	3,4–4,8	0,7–1,0	21,2–26,8	13,5–15,8
3. Хлорогеновая кислота	3,8–3,9	1,6–1,7	1,8–2,9	2,6–2,8	3,4–3,6	0,5–0,8	0,1–0,3	1,4–1,5	5,7–14,6	2,0–2,2	1,4–1,5
4. Синап(ин)овая кислота	5,3–5,4	6,9–9,2	2,8–3,9	1,4–2,0	1,7–2,0	1,5–1,7	4,7–4,9	1,5–1,6	– ³	1,3–1,4	2,9–3,8
5. Цинарин	6,3–6,5	1,9–2,5	– ³	1,2–1,3	– ³	– ³	0,6–0,7	– ³	0,8–0,9	– ³	– ³
6. Эхинакозид	6,8–6,9	– ³	– ³	– ³	– ³	– ³	0,1–0,2	2,8–7,5	0,9–1,7	1,4–1,5	– ³
7. Кофейная кислота	7,1–7,3	0,7–3,1	0,8–2,9	0,6–2,4	0,7–2,9	0,4–0,5	0,5–0,6	2,4–4,5	1,9–2,2	0,6–2,8	0,4–2,1
8. Феруловая кислота	8,6–8,9	28,4–43,4	28,6–32,8	45,6–51,1	48,4–53,2	58,9–68,4	54,4–57,7	14,8–30,9	4,8–8,2	44,7–50,8	56,7–70,3
9. Бензойная кислота	10,2–10,6	1,3–1,4	0,8–2,7	2,2–3,2	2,5–3,1	1,2–3,5	1,9–2,3	2,2–2,9	4,0–4,6	0,8–2,2	0,9–3,5
10. Цикориевая кислота	10,7–10,9	1,4–1,5	1,3–1,8	3,1–3,6	3,1–3,7	1,9–2,4	– ³	4,4–6,6	– ³	1,1–1,2	1,6–2,4
11. <i>tr</i> -Резвератрол	13,8–14,4	0,9–1,0	– ³	0,6–0,7	0,6–0,7	– ³	0,5–0,6	2,0–2,4	7,3–16,1	0,8–0,9	– ³
12. <i>tr</i> -Коричная кислота	14,5–14,9	6,4–7,9	3,7–5,2	3,5–4,7	4,7–16,9	4,9–5,8	3,3–5,4	8,3–12,6	1,9–4,6	2,4–5,1	4,2–5,5
13. Олеаноловая кислота	15,0–15,4	0,7–3,3	1,7–1,8	0,3–2,1	3,3–3,4	0,3–2,6	0,4–1,4	1,4–2,7	1,0–3,5	0,4–3,5	0,7–3,7

¹ Время удерживания компонента (Retention time) при хроматографировании приведено в интервале времени записи пика.

² Приведены выявляемые диапазоны варьирования содержания БАВ в разных партиях листьев.

³ Не определено.

Представляют особый интерес другие выявленные БАВ. Например, резвератрол (в малых дозах он действует как антиканцероген); феруловая, хлорогеновая и другие кислоты (они проявляют гепатопротекторное и гипогликемическое действие, уменьшают риск сердечно-сосудистых заболеваний); олеаноловая кислота (считается геронтопротектором, так как оказывает ранозаживляющее и противовоспалительное действие, снижает артериальное давление, тонизирует нервную систему, восстанавливает сердечный ритм, нормализует уровень холестерина) [10].

Результаты ВЭЖХ-анализов (рис. 3, табл. 3) позволили ранжировать образцы E_i по содержанию ряда ценных компонентов (БАВ). Выявленные закономерности приводим ниже:

- 1 – $E_1 \geq E_8 > E_7 \geq E_9 > E_2 = E_4 \geq E_3 \geq E_{10} \geq E_5 \geq E_6$;
- 3 – $E_2 \geq E_3 \geq E_9 \geq E_4 > E_5 \geq E_1 \geq E_{10} > E_6 > E_7 > E_8$;
- 4 – $E_8 > E_4 > E_3 \geq E_2 \geq E_9 > E_1 \geq E_7 > E_5 > E_6 > E_{10}$;
- 5 – $E_1 > E_6 > E_{10} = E_2 > E_4 \geq E_3 \geq E_5 = E_7 \geq E_9 > E_8$;
- 6 – $E_1 > E_3 > E_8 > E_6$;
- 7 – $E_7 > E_9 \geq E_8 > E_6$;
- 9 – $E_5 \geq E_{10} \geq E_6 > E_4 \geq E_3 = E_9 > E_1 \geq E_2 \geq E_7 > E_8$;
- 11 – $E_7 > E_4 = E_3 > E_5 \geq E_{10} > E_2 \geq E_1 > E_9$;
- 12 – $E_8 > E_7 > E_1 \geq E_9 \geq E_3 \geq E_4 \geq E_6$;
- 13 – $E_4 \geq E_7 \geq E_3 \geq E_1 \geq E_5 \geq E_{10} \geq E_2 = E_6 \geq E_9 \geq E_8$;
- 14 – $E_4 > E_8 = E_{10} \geq E_7 \geq E_1 \geq E_9 \geq E_2 \geq E_5 = E_3 \geq E_6$.

Таким образом, при сопоставлении ВЭЖХ-данных с таковыми природного вида *E. purpurea* (E_3 (исходный эталон)) становится видно, как селекция повышает качество новых форм и сортов растений рода *Echinacea* по содержанию ценных компонентов (БАВ).

Проведенная работа подтверждает правомочность апробированных методов для использования в оценке качества ЛРС по детекции целевых соединений и в определении оптимальных сроков его заготовки, а также для целей хемосистематики растений.

Закключение. Методом ^1H и ^{13}C ЯМР определено содержание четырех углеводов и одиннадцати аминокислот, среди которых пять незаменимых, в экстрактах (D_2O) листьев четырех образцов *Echinacea ssp.* Применение ВЭЖХ позволило идентифицировать и количественно оценить содержание 13 БАВ в экстрактах листьев 10 образцов *Echinacea ssp.* Показано, что в качестве лекарственного сырья целесообразно использовать всю надземную часть растений, включая листья. Выявлены перспективные образцы с наибольшим содержанием БАВ. Подтверждена возможность использования ЯМР- и ВЭЖХ-методов для целей хемосистематики *Echinacea ssp.* и определения наилучших сроков заготовки сырья (согласно общепринятой шкале ВВСН [9]), когда содержание целевых БАВ достигает максимума.

Литература

1. Попов Е. Г., Кручонок А. В., Титок В. В. Видоспецифичность содержания биологически активных веществ в листьях *Echinacea Moench* // Нарочанские чтения 11: материалы 11-й Междунар. науч.-практ. конф. (Беларусь, Нарочь, 20–23 сент. 2017 г.). Минск: Ставрополь: Северо-Кавказ. федеральный ун-т, 2017. С. 81–86.
2. ЯМР-спектроскопия в исследовании водных экстрактов травы пажитника греческого (*Trigonella foenum-graecum* L.) / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81, № 4. С. 542–546.
3. Анализ экстрактов лимона методом ЯМР / Е. Д. Скаковский [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2018. № 1. С. 17–25.
4. Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 400 с.
5. Моисеев Д. В. Определение фенольных кислот в растениях методом ВЭЖХ // Химия растительного сырья. 2014. Т. 16, № 3. С. 171–174.
6. Determination of major phenolic compounds in *Echinacea spp.* raw materials and finished products by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection: single-laboratory validation matrix extension / P. N. Brown [et al.] // J. AOAC Int. 2011. Vol. 95, No. 5. P. 1400–1410.
7. Соколов С. Я. Фитотерапия и фитофармакология: руководство для врачей. М.: Медицинское информационное агентство, 2000. 967 с.
8. Brown P. N., Mudge E. M., Paley L. Determination of phenolic constituents in *Echinacea* raw materials and dietary supplements by HPLC-UV // J. AOAC Int. 2016. Vol. 99, No. 5. P. 1197–1203.
9. Meier U. Entwicklungsstadien mono- und dikotyler Pflanzen: BBCH Monografie. Berlin: Biologische Bundesanstalt für Land und Forstwirtschaft, 2001. 165 p.
10. Геронтопротекторные вещества иссопа лекарственного (*Hyssopus officinalis* L.) и многоколосника морщинистого (*Agastache rugosa* Fisch. et Mey) / Л. В. Кухарева [и др.] // Вестник БРФФИ. 2016. № 4. С. 21–31.

References

1. Popoff E. H., Kruchonok A. V., Titok V. V. Species specific percentage of bioactive compounds in *Echinacea* Moench leaves. *Narochanskije chteniya 11: materialy 11-y Mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* [Naroch Reading 11: Proceeding of 11 Int. Sci.-Pract. Conf.]. Minsk, Stavropol, BSU-NKFU Publ., 2017, pp. 81–86 (In Russian).
2. Skakovski Ye. D., Tychinskaya L. Yu., Matveychuk S. V. [et al.] NMR spectroscopy in the study of water extracts of fenugreek (*Trigonella foenum-graecum* L.). *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [J. Appl. Spectroscopy], 2014, vol. 81, no. 4, pp. 542–546 (In Russian).
3. Skakovski Ye. D., Latyshevich D. N., Tychinskaya L. Yu., Lamotkin S. A. Analysis of lemon extract by NMR method. *Trudy BGTU* [Proceedings of BGTU], Series 2: Chemical engineering, biotechnologies, geocology, 2018, no. 2, pp. 17–25 (In Russian).
4. *Rukovodstvo po metodam kontrolya kachestva i bezopasnosti biologicheskii aktivnykh dobavok k pishche* [Guidance on methods for monitoring the quality and safety of dietary supplements]. Moscow, Dep. of the State Sanitary and Epidemiological Surveillance of the Ministry of Health of the Rus. Federation, 2004. 400 p.
5. Moiseev D. V. Determination of phenolic acids in plants by HPLC. *Khimia rastitelnogo syrya*. [Chemistry of plant materials], 2014, vol. 16, no. 3, pp. 171–174 (In Russian).
6. Brown P. N., Chan M., Paley L., Betz J. M. Determination of major phenolic compounds in *Echinacea* spp. raw materials and finished products by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection: single-laboratory validation matrix extension. *J. AOAC Int.*, 2011, vol. 95, no. 5, pp. 1400–1410.
7. Sokolov S. Ya. *Fitoterapiya i fitofarmakologiya* [Herbal medicine and phytopharmacology]. Moscow, Med. Inform. Agency Publ., 2000. 967 p.
8. Brown P. N., Mudge E. M., Paley L. Determination of phenolic constituents in *Echinacea* raw materials and dietary supplements by HPLC-UV. *J. AOAC Int.*, 2016, vol. 99, no. 5, pp. 1197–1203.
9. Meier U. *Entwicklungsstadien mono- und dikotyler Pflanzen: BBCH Monografie*. Berlin, Biologische Bundesanstalt für Land und Forstwirtschaft, 2001. 165 p.
10. Kuhareva L. V., Popoff E. H., Gil T. V., Luu A. D., Bui H. V., Ninh B. H., Tu N. B., Titok V. V. Gerontoprotective principles in herbs of *Hyssopus officinalis* L. and *Agastache rugosa* Fisch. et Mey. *Vestnik BRFFI* [Bull. of the Belarus Rep. Fond of Fund. Res.], 2016, no. 4, pp. 21–31 (In Russian).

Информация об авторах

Кручонок Алеся Владимировна – заведующий сектором сохранения и восстановления растительных ресурсов. Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси (220012, г. Минск, ул. Сурганова, 2в, Республика Беларусь). E-mail: kruchonak@gmail.com

Попов Евгений Германович – кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории биоразнообразия растительных ресурсов. Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси (220012, г. Минск, ул. Сурганова, 2в, Республика Беларусь). E-mail: E.Popoff@cbg.org.by

Скаковский Евгений Доминикович – кандидат химических наук, доцент. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Тычинская Людмила Юльевна – кандидат химических наук, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Ламоткин Сергей Александрович – кандидат химических наук, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: jossby@rambler.ru

Титок Владимир Владимирович – доктор биологических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, заведующий лабораторией биоразнообразия растительных ресурсов. Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси (220012, г. Минск, ул. Сурганова, 2в, Республика Беларусь). E-mail: V.Titok@cbg.org.by

Information about the authors

Kruchonok Alesya Vladimirovna – Head of the Sector for the Conservation and Restoration of Plant Resources. Central Botanical Garden of National Academy of Sciences of Belarus (2v, Surganova str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kruchonak@gmail.com

Popoff Eugene Hermanovich – PhD (Biology), Leading Researcher of the Laboratory of Plant Resources Biodiversity. Central Botanical Garden of National Academy of Sciences of Belarus (2v, Surganova str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: E.Popoff@cbg.org.by

Skakovski Eugene Dominikovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory of Physical-Chemical Methods of Research. Institute of Physical Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Tychinskaya Lyudmila Yul'evna – PhD (Chemistry), Head of the Laboratory of Physical-Chemical Methods of Research. Institute of Physical Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Lamotkin Sergey Aleksandrovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

Titok Vladimir Vladimirovich – DSc (Biology), Corresponding Member of National Academy of Sciences of Belarus, Head of the Laboratory of Plant Resources Biodiversity. Central Botanical Garden of National Academy of Sciences of Belarus (2v, Surganova str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: V.Titok@cbg.org.by

Поступила 01.11.2019

УДК 678.7-036

**Л. А. Ленартович, Н. Р. Прокопчук, О. М. Касперович,
А. Ф. Петрушеня, А. Г. Любимов**

Белорусский государственный технологический университет

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 6.6 И ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Исследовано влияние термоэластопластов (ТЭП) различной химической природы на деформационно-прочностные свойства полиамида 6.6 (ПА 6.6) и их изменение в процессе теплового старения. В работе использованы термоэластопласты: DuPont hytrel 3078, ТРЕсом 805.901.А30Р Natural, а также вторичный полиуретан (ПУвт). Содержание термоэластопластов варьировали в пределах 5–10 мас. %. Определение деформационно-прочностных свойств композиций производили согласно ГОСТ 11262–80 до и после старения в течение 48 ч при температуре 150°C в воздушной среде. Установлено, что введение всех типов ТЭП в интервале концентраций 5–10 мас. % приводит к увеличению показателя текучести расплава (ПТР) в композициях на основе ПА 6.6. Резкое повышение ПТР после термического старения в 2,9 раз наблюдается у чистого ПА 6.6. В зависимости от содержания ТЭП в полиамиде и его типа ПТР композиций увеличивается в 1,1–1,6 раз, что является косвенным свидетельством замедления процессов деструкции по сравнению с чистым полимером. Установлено, что для чистого ПА 6.6 в результате теплового старения происходит падение значений относительного удлинения при разрыве (ϵ) на 86%. При использовании ТЭП Du Pont hytrel 3078 в концентрации 10 мас. % наблюдается снижение значений удлинения только на 35%, что значительно меньше, чем для чистого ПА 6.6.

Ключевые слова: полиамид, термоэластопласт, термостойкость, показатель текучести расплава, относительное удлинение при разрыве, прочность при разрыве.

**L. A. Lenartovich, N. R. Prokopchuk, V. M. Kasperovich,
A. F. Petrushenya, A. G. Liubimau**

Belarusian State Technological University

THERMAL STABILITY OF MIXED COMPOSITIONS BASED ON POLYAMIDE AND THERMOPLASTIC ELASTOMERS

The influence of thermoelastoplasts of different chemical nature on the deformation and strength properties of polyamide 6.6 before and after thermal aging is investigated. The following thermoelastic layers were used: DuPont hytrel 3078, Tresom 805.901.A30P Natural and Tresom 811.901.A65p Black, as well as secondary polyurethane. The content of thermoplastic elastomers varied within 5–10% by weight. Determination of deformation and strength properties of the compositions was made according to GOST 11262–80 before and after aging during 48 h at a temperature of 150°C in the air. It was found that the introduction of all types of TEP in the concentration range of 5–10% by weight. leads to an increase in PTR in compositions based on PA 6.6. A sharp increase in the melt flow rate after thermal aging of 2.9 p is observed in pure PA 6.6 depending on the content of TEP in polyamide and its type, the PTR of compositions increases by 1.1–1.6 times, which is an indirect evidence of slowing down the destruction processes in comparison with pure polymer. It is established that for pure PA 6.6 as a result of thermal aging there is a drop in the values of elongation at break (ϵ) by 86%. When using TEP Du Pont hytrel 3078 at a concentration of 10%, there is a decrease in elongation values by only 35%, which is significantly less than for pure PA 6.6.

Key words: polyamide, thermoplastic elastomer, heat resistance, density, melt yield strength, elongation at break, tensile strength at break.

Введение. Полимерные материалы занимают все большую долю в промышленном производстве, так как они просты в переработке, имеют более низкую стоимость, чем традиционные материалы (сталь, дерево, керамика), поэтому целесообразно расширять области их применения. На сегодняшний день полиамид является востребованным материалом во множестве отраслей промышленности и сельского хозяйства. Наличие большого комплекса предлагаемых

свойств материала позволяет изготавливать из него изделия различной сложности и назначения. Однако данный полимер имеет ряд недостатков, которые ограничивают его применение: низкая стойкость к термоокислительной деструкции и, как результат, снижение эксплуатационных свойств и невозможность применения вторично переработанного полиамида в производстве изделий технического назначения, а также высокая гигроскопичность, что вызывает

трудности при переработке и отрицательно влияет на свойства получаемых изделий.

В реальных условиях эксплуатации изделия подвержены влиянию различных агрессивных факторов, таких как повышенная температура, кислород воздуха, УФ-излучение и механические нагрузки, которые способствуют протеканию в полимере деструктивных процессов. Для защиты полимеров от негативных воздействий внешних факторов используют специальные стабилизирующие добавки, замедляющие или предотвращающие развитие таких процессов. Одним из наименее затратных способов улучшения эксплуатационных свойств материалов является модификация уже существующих полимеров. Перспективным направлением в развитии полимерного материаловедения является применение модифицирующих добавок, способных выполнять одновременно несколько технологических задач [1].

Термоэластопласты (ТЭП) в последнее время находят широкое применение в промышленности. ТЭП – это полимеры с механическими свойствами эластомеров, однако по способу переработки они являются термопластами. В целом структура ТЭП состоит из двух микроскопических фаз: одна низкомолекулярная и легко деформируемая, а вторая – жесткая, выполняющая функции связи между упруго-эластичными зонами. При нагревании ТЭП выше температуры плавления жесткая фаза расплавляется, что позволяет легко перерабатывать материал методом литья под давлением. При более низких температурах ТЭП имеет свойства эластомера и быстро восстанавливает форму после растяжения или сжатия.

В литературных источниках [2] описано положительное влияние ТЭП на свойства полимеров. Поэтому проведение исследований в данном направлении имеет научный и практический интерес.

Основная часть. Целью данной работы являлось изучение устойчивости композиций полиамида, содержащего ТЭП, к термической деструкции в присутствии кислорода воздуха. Интерес представляло изучение влияния природы и концентрации термоэластопластов на эффективность термостабилизирующего действия в композициях на основе ПА 6.6, определение зависимостей изменения свойств композиций в результате теплового старения.

В качестве объектов исследования были использованы ПА6.6-Л1 ТУ ВУ 500048054.076-2008 и термоэластопласты DuPont hytrel 3078 (полиэфирного типа), ТРЕcom 805.901.А30Р Natural (С-ЭБ-С), вторичный полиуретан.

Образцы для испытаний получали методом литья под давлением на термопластавтома-

те ВΟΥ 22А (Dr. Voу, Германия). Изменение деформационно-прочностных характеристик образцов типа 2 (лопатка, ГОСТ 11262–80) до и после термического старения в среде воздуха при температуре $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение (48 ± 1) ч определяли с помощью разрывной машины Тензометр Т2020 DC10 SH (Alpha Technologies UK, США) согласно ГОСТ 11262–80. Перед определением деформационно-прочностных характеристик проводили кондиционирование образцов по ГОСТ 12423–66 в течение 6 ч при температуре $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$. Количество образцов в каждом испытании 5 шт. Плотность образцов определяли на приборе Balance SX 105 Mettler Toledo (ГОСТ 15139–69), а также измеряли водопоглощение полученных композиций в соответствии с ГОСТ 4650–2014.

На рис. 1 представлены значения плотности композиций ПА 6.6 с различными ТЭП. Из данных диаграмм видно, что для композиций на основе ПА 6.6 с повышением концентрации всех ТЭП происходит снижение плотности.

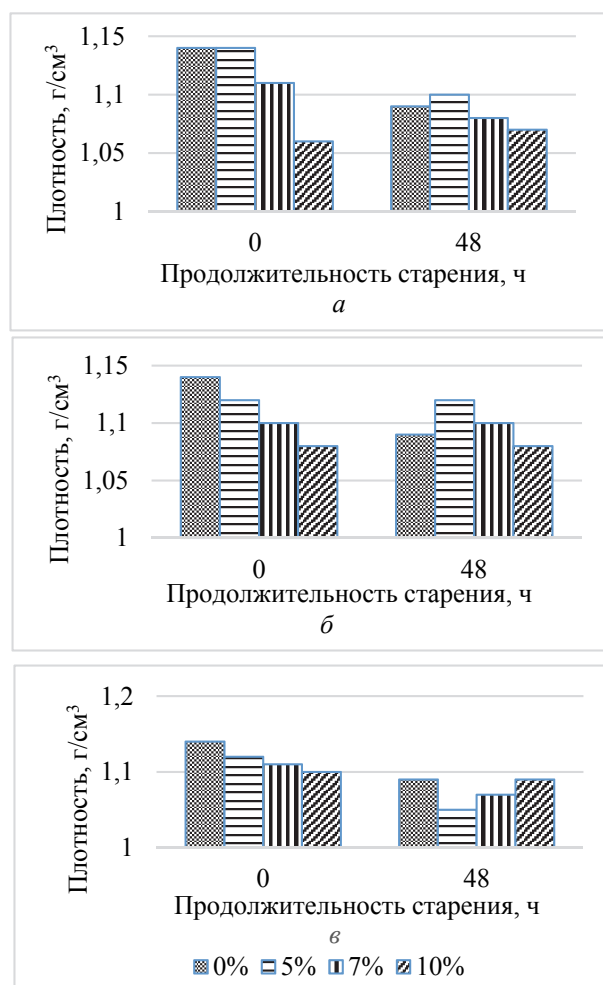


Рис. 1. Значения изменения плотности композиций ПА 6.6 в зависимости от продолжительности старения, а также типа и содержания ТЭП: а – ТРЕ natural; б – DuPont; в – ПУvt

Это происходит ввиду того, что термоэластопласты оказывают пластифицирующее действие на полиамидную матрицу, так как полиамид обладает более высокой плотностью по сравнению с ТЭП. Термоэластопласты обладают более низкой молекулярной массой, поэтому при смешении их с полиамидом происходит некоторое снижение плотности последнего. С увеличением содержания ТЭП от 5 до 10 мас. % происходит закономерное понижение плотности. Так, для композиций на основе ПА 6.6 и ТРЕсом с увеличением содержания ТЭП с 5 до 10% происходит снижение значений плотности с 1,14 до 1,06 г/см³, т. е. на 7%. В результате теплового старения ПА 6.6 наблюдается уменьшение плотности с 1,14 до 1,09 г/см³, вызванное протеканием деструктивных процессов в полимере, приводящих к снижению молекулярной массы, а следовательно, к понижению плотности. Для композиций с ТЭП DuPont и ТРЕсом плотность уменьшается на меньшую величину, что свидетельствует о некотором стабилизирующем эффекте.

Влияние введения ТЭП на изменение ПТР исследуемых композиций представлено на рис. 2.

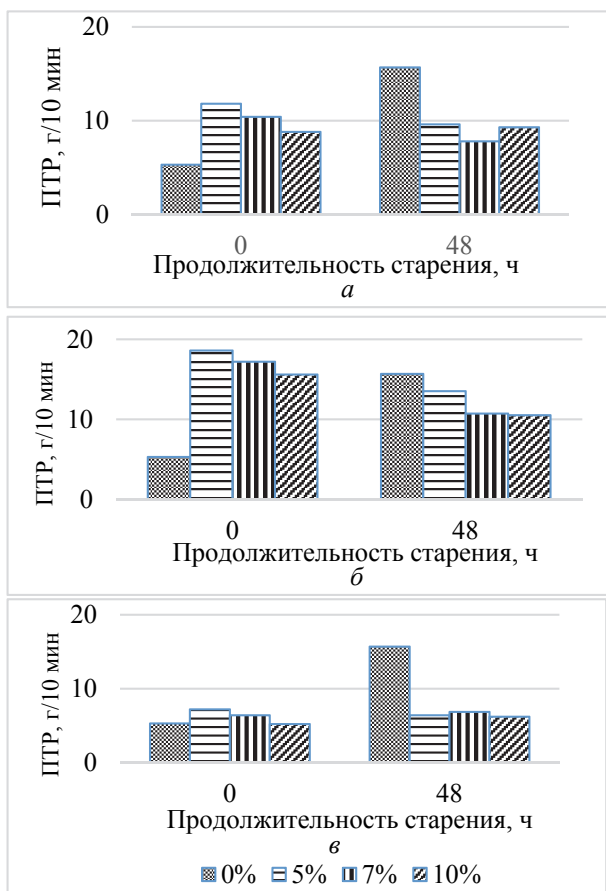


Рис. 2. Значения ПТР композиций ПА 6.6 в зависимости от продолжительности старения, а также типа и содержания ТЭП: а – ТРЕ natural; б – DuPont; в – ПУВТ

Введение всех типов ТЭП в интервале концентраций 5–10 мас. % приводит к увеличению ПТР в композициях на основе ПА 6.6. Это объясняется пластифицирующим действием термоэластопластов, которые увеличивают подвижность крупных элементов надмолекулярной структуры ПА 6.6, способствуют лучшей деформируемости и эластификации полимерной матрицы. При введении в ПА 6.6 ТЭП DuPont значения ПТР возрастают в 2,9–3,5 раза по сравнению с чистым ПА 6.6. Резкое повышение показателя текучести расплава после термического старения в 2,9 раз наблюдается у чистого ПА 6.6 и обусловлено развитием процессов деструкции макромолекул полимера и, следовательно, снижением молекулярной массы полимера. В свою очередь, композиции с термоэластопластами показывают снижение значений ПТР после старения в гораздо меньшей степени. В зависимости от содержания ТЭП и его типа ПТР композиций уменьшается в 1,1–1,6 раз, что является косвенным свидетельством замедления процессов деструкции по сравнению с чистым ПА 6.6.

Под влиянием кислорода воздуха и температуры в пластмассах протекают процессы окисления, являющиеся главной причиной теплового старения. Изменение молекулярной структуры приводит к изменениям в эксплуатационных свойствах полимерного материала: теряется эластичность, повышается жесткость и хрупкость, снижается механическая прочность, ухудшаются диэлектрические показатели, изменяется цвет, гладкая поверхность становится шероховатой, а иногда в ней появляется налет порошкообразного вещества [3]. На рис. 3 представлены значения прочности при разрыве σ_r исследуемых композиций до и после старения. При введении всех видов ТЭП в ПА 6.6 наблюдается увеличение показателей прочности при разрыве композиций на 8–70% в зависимости от природы и содержания термоэластопласта. Возможно, имеет место более равномерное распределение частиц ТРЕ natural или лучшая их совместимость с полимерной матрицей, в этом случае наблюдается армирование системы равномерно распределенными агрегатами дисперсной фазы, которые представляют собой препятствия на пути развития растущей трещины при нагружении материала. Также для композиций ПА 6.6 и ТРЕ natural наблюдается значительное повышение прочности после старения в течение 48 ч. При этом в зависимости от содержания ТЭП значения прочности увеличиваются на 40–70%. Возможно, это связано с тем, что ТРЕ natural относится к термоэластопластам типа С-ЭБ-С, которые состоят из концевых жестких стирольных блоков и центральных эластичных этилен-бутадиеновых блоков. В твердом состоянии ароматические

блоки стирола выполняют роль частиц наполнителя, которые связаны химическими связями с бутадиеновыми блоками в единую сетку. Наличие бутадиенового блока отвечает за повышенную склонность к сшиванию с образованием поперечных химических связей при повышении температуры за счет разрыва двойных связей [4].

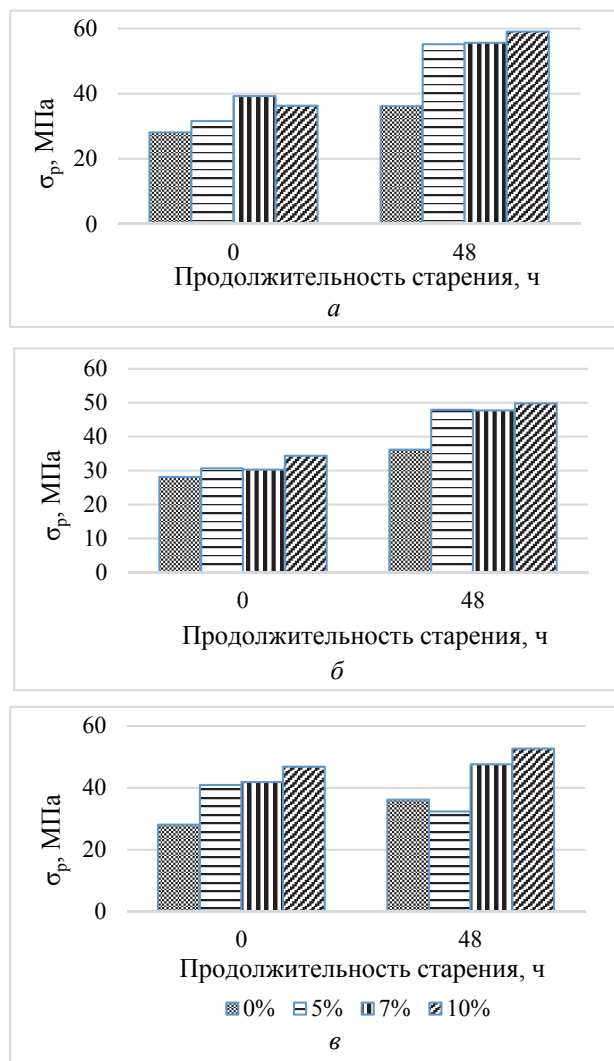


Рис. 3. Значения прочности при растяжении композиций ПА 6.6 в зависимости от продолжительности старения, а также типа и содержания ТЭП: а – TPE natural; б – DuPont; в – ПУвт

Из литературных источников известно, что для оценки степени деструкции при старении в термостабах в условиях повышенной температуры определяются изменения одного или нескольких показателей свойств полимера. Выбранный показатель должен быть характерным для данного полимера и чувствительным к процессу старения. Для полимеров такими показателями могут служить ПТР и относительное удлинение при разрыве.

В таблице представлены зависимости изменения показателя относительного удлинения при разрыве до и после старения в течение 48 ч.

Значения относительного удлинения при разрыве композиций ПА 6.6

Содержание ТЭП, мас. %	Значения относительного удлинения при разрыве в зависимости от продолжительности старения, %	
	0 ч	48 ч
Без ТЭП	23,02	3,2
TPE natural		
5%	183,94	6,2
7%	317,2	13,5
10%	289,2	11
DuPont		
5%	43	6,1
7%	99,6	15,3
10%	71,3	46,6
ПУвт		
5%	365,9	12,9
7%	471,5	8,8
10%	434,1	15

Из полученных данных видно, что введение ТЭП в полиамидную матрицу приводит к значительному увеличению относительного удлинения при разрыве. Так, добавление к ПА 6.6 ТЭП TPE natural в количестве 5 мас. % приводит к повышению значений относительного удлинения при разрыве в 8 раз. При увеличении содержания ТЭП до 7% удлинение возрастает в 14 раз по сравнению с чистым ПА 6.6. При дальнейшем увеличении содержания ТЭП наблюдается обратный процесс снижения показателя, однако удлинение остается на высоком уровне и превышает первоначальное для чистого ПА 6.6 в 12 раз.

Очевидно, введение ТЭП, обладающего меньшей молекулярной массой, чем полимер, выполняет роль пластификатора, уменьшает взаимодействие между сегментами макромолекул, облегчая их движение относительно друг друга. Конформационные переходы макромолекул из свернутого в вытянутое состояние под действием приложенной внешней нагрузки происходят гораздо легче и, как результат, наблюдается увеличение относительного удлинения при разрыве. Увеличение содержания всех используемых ТЭП до 10 мас. % приводит к снижению удлинения по сравнению с композициями, в которых концентрации ТЭП составляют 5 и 7 мас. %. Это происходит потому, что перепластификация снижает долю высокоэластической деформации за счет пластической: молекулы, меньше распрямляясь, начинают проскальзывать друг относительно друга из-за резкого снижения межмолекулярных взаимодействий,

зацепления макромолекул исчезают, цельность образца нарушается, он раньше разрывается. Таким образом, дальнейшее увеличение содержания ТЭП для ПА 6.6 нецелесообразно, так как наблюдается ухудшение эластических свойств.

Из таблицы видно, что в результате воздействия повышенной температуры происходит интенсивное развитие деструктивных процессов и процессов структурирования в полиамиде, о чем свидетельствует сильное падение показателя относительного удлинения при разрыве после 48 ч воздействия. Для чистого ПА 6.6, не подвергнутого старению, удлинение составляло 23%, после старения его значение значительно уменьшилось и составило 3,2%, таким образом, ϵ уменьшилось на 86%. Возможно, учитывая повышение значений прочности при разрыве, можно предположить, что наряду с деструкцией макромолекул происходит интенсивное развитие процессов сшивания, образования пространственной сетки за счет поперечных связей между макромолекулами, что затрудняет их перемещение относительно друг друга и приводит к падению деформационных свойств. Для композиций с ТЭП также наблюдается уменьшение значений относительного удлинения после старения в течение 48 ч. Если сравнить значения ϵ композиций с ТЭП TPE natural и ПУвт до и после старения, то выражено стабилизирующего эффекта не обнаруживается, происходит значительное снижение удлинения. Однако следует отметить, что после 48 ч старения значения ϵ для композиций, содержащих TPE natural, превышают значения ϵ чистого ПА 6.6 в 2,0–4,2 раза в зависимости от содержания ТЭП. Для композиций ПА 6.6 с вторичным полиуретаном значения ϵ превышают удлинение чистого ПА 6.6 в 2,7–4,7 раза. Из полученных данных видно, что при введении в ПА 6.6 ТЭП DuPont происходит наименьшее снижение значений относительного удлинения в результате теплового старения в течение 48 ч. Наиболее характерно данное явление при содержании ТЭП в количестве 10 мас. %. Так, при содержании ТЭП DuPont в количестве 5 мас. % в результате старения происходит снижение значений ϵ на 86%, при увеличении концентрации до 7 мас. % – на 78%. При использовании ТЭП в концентрации 10% наблюдается снижение значений удлинения только на 35%, что значительно меньше, чем для

чистого ПА 6.6, что свидетельствует о некотором стабилизирующем эффекте. Возможно, это связано с химическим строением ТЭП. Он относится к термоэластопластам полиэфирного типа, представляющим собой блок-сополимер, состоящий из чередующихся мягких блоков (аморфная фаза) на основе эластичных сегментов политетраметиленгликоля и жестких блоков политетраметилентерефталата (кристаллическая фаза). Такие материалы обладают хорошим сопротивлением многократному изгибу, истиранию, высокой степенью влагонепроницаемости, более стойки к гидролизу, чем уретановые эластомеры. Содержание жестких блоков в ТЭП DuPont составляет более 30%, благодаря чему такие ТЭП обладают высокими деформационно-прочностными свойствами. Также они имеют высокую теплостойкость и способность сохранять свойства до 150°C и выше [4]. Поэтому при температуре старения 150°C использование ТЭП DuPont оказывает стабилизирующий эффект.

Заключение. Исследование влияния различных типов ТЭП на деформационно-прочностные свойства и на устойчивость композиций к тепловому старению показало зависимость свойств от содержания ТЭП и их химической природы. Установлено, что введение всех типов ТЭП в интервале концентраций 5–10 мас. % приводит к увеличению ПТР в композициях на основе ПА 6.6. Резкое повышение ПТР после термического старения в 2,9 раз наблюдается у чистого ПА 6.6. В зависимости от содержания ТЭП в полиамиде и его типа ПТР композиций уменьшается в 1,1–1,6 раз, что, возможно, является косвенным свидетельством замедления процессов деструкции или сшивания макромолекул полимера. Установлено, что для чистого ПА 6.6 в результате теплового старения происходит падение значений ϵ на 86%. Наименьшую устойчивость к термической деструкции продемонстрировали композиции на основе вторичного полиуретана, что связано с меньшей устойчивостью уретановых групп к воздействию повышенных температур. При использовании ТЭП Du Pont hytrel 3078 в концентрации 10 мас. % наблюдается стабилизирующий эффект, так как происходит сохранение значений удлинения на 65% по сравнению с 14% у чистого ПА 6.6.

Литература

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер [и др.]; под общ. ред. А. А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
2. Холден Д., Крихельдорф Х. Р., Куирх Р. П. Термоэластопласты. СПб.: Профессия, 2011. 720 с.
3. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972. 544 с.
4. Моисеев В. В. Термоэластопласты. М.: Химия, 1985. 184 с.

References

1. Kerber M. L., Vinogradov V. M., Golovkin G. S. *Polimernye kompozitsionnye materialy: struktura, svoystva, tehnologiya* [Polymeric composites: structure, properties and technology]. St. Petersburg, Profesiya Publ., 2008. 560 p.
2. Kholden D., Krikhel'dorf Kh. R., Kuirkh R. P. *Termoelastoplasty* [Thermoelastoplasts]. St. Petersburg, Profesiya Publ., 2011. 720 p.
3. Foygt I. *Stabilizatsiya sinteticheskikh polimerov protiv deystviya sveta i tepla* [Stabilization of synthetic polymers against light and heat action]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972. 544 p.
4. Moiseev V. V. *Termoelastoplasty* [Thermoelastoplasts]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 184 p.

Информация об авторах

Ленартович Лилия Алексеевна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lenartovich@belstu.by.

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com.

Касперович Ольга Михайловна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by.

Петрушеня Александр Федорович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: petraf@belstu.by.

Любимов Александр Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lubimov@belstu.by.

Information about the authors

Lenartovich Liliya Alekseevna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lenartovich@belstu.by.

Prokopchuk Nikolai Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com.

Kasperovich Volha Michailovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by.

Petrushenya Aleksandr Fedorovich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petraf@belstu.by.

Liubimau Aleksandr Gennadievich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lubimov@belstu.by.

Поступила 04.11.2019

УДК 676.044:665.947.2

В. Л. Флейшер, Я. В. Боркина

Белорусский государственный технологический университет

**КАНИФОЛЬНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИМ
И УПРОЧНЯЮЩИМ ДЕЙСТВИЕМ НА БУМАГУ**

В настоящее время перспективным направлением развития технологии производства бумаги и картона является создание функциональных веществ, обладающих одновременно и гидрофобизирующим, и упрочняющим действием на бумагу.

Синтезированы композиции на основе малеинизированной канифоли, адипиновой кислоты, диэтиленetriамина и гидроксида натрия, содержащие в составе азотсодержащие группы, способные образовывать прочные водородные связи с волокнами целлюлозы, а также смоляные кислоты, придающие бумаге гидрофобные свойства. Изготовлены образцы бумаги с использованием синтезированных канифольных композиций. Для сравнения изготовлены образцы бумаги без введения химических веществ и с добавлением импортной канифольной дисперсии FennoSize KD 225 YP. Проведены физико-механические испытания полученных образцов бумаги.

Установлено, что перспективным гидрофобизирующим и упрочняющим веществом является композиция с кислотным числом 10,53 мг КОН/г и содержанием сухих веществ и свободных смоляных кислот 26,84 и 36,65% соответственно, использование которой позволяет увеличить разрушающие усилия бумаги в сухом и влажном состояниях, снизить впитываемость на 28,30–60,71%, увеличить влагопрочность на 24,48–38,64% по сравнению с импортной канифольной дисперсией FennoSize KD 225 YP, при этом разрывная длина остается на том же уровне. Введение в бумажную массу канифольной композиции в количестве 0,25% от а. с. в. позволяет получить образцы бумаги с такими же физико-механическими показателями, как у образцов, изготовленных с использованием клея FennoSize в количестве 0,25% от а. с. в.

Ключевые слова: канифольная композиция, бумага, гидрофобизация, упрочнение, разрывная длина.

V. L. Fleisher, Ya. V. Borkina

Belarusian State Technological University

**ROSIN COMPOSITION WITH HYDROPHOBIC
AND HARDENING EFFECT ON PAPER**

Currently, a promising direction in the development of technology for paper production is the creation of a functional substances that have both hydrophobic and hardening effects on paper.

Compositions based on maleinated rosin, adipic acid and Diethylenetriamine and sodium hydroxide containing nitrogen-containing groups capable of forming strong hydrogen bonds with cellulose fibers, as well as resin acids, giving hydrophobic properties to paper. Paper samples were made using synthesized rosin compositions. For comparison, samples of paper without the introduction of chemicals and with the addition of imported rosin dispersion FennoSize KD 225 YP were used. Physical and mechanical tests of the obtained paper samples were carried out. It was found that a promising hydrophobizing and strengthening agent is a composition with an acid number of 10.53 mg KOH/g and a content of dry substances and free resin acids of 26.84 and 36.65%, respectively, the use of which allows to increase the destructive forces of paper in dry and wet conditions, reduce the absorbance by 28.30–60.71%, increase the moisture strength by 24.48–38.64% compared to imported rosin dispersion FennoSize KD 225 YP, while the breaking length remains at the same level. Introduction to the paper mass of rosin komposition in an amount of 0.25% of absolutely dry fiber allows to obtain paper samples with the same physical and mechanical characteristics as those produced using fennoSize glue in an amount of 0.25% of absolutely dry fiber.

Key words: rosin composition, paper, hydrophobization, hardening, breaking length.

Введение. В настоящее время для получения широкого ассортимента бумаги и картона высокого качества широко используются различные функциональные вещества.

Проклейка бумаги и картона чаще всего осуществляется с использованием димеров

алкилкетенов (АКД) различных марок (например, Aguapel, Думар, UltraSaiz, Hydrores), которые обладают рядом преимуществ: возможность проведения процесса проклейки в кислой, нейтральной и щелочной средах, относительно низкий расход (0,1–0,5%), снижение образования

отложений, снижение нежелательного эффекта скольжения, обеспечение высоких показателей качества бумаги и картона. Несмотря на все достоинства, они имеют и недостатки: низкая устойчивость при хранении, разрушение при низких температурах, проблемы при утилизации, высокая температура сушки бумаги (для ускорения реакции взаимодействия между АКД и целлюлозой) [1]. Для замены дорогостоящих импортных проклеивающих материалов могут использоваться материалы на канифольной основе [2]. Интерес представляют продукты на основе модифицированной канифоли, применение которых возможно и в кислой, и в нейтральной среде, а также позволяет снизить температуру сушки бумаги на 10–15°C. Кроме того, такие проклеивающие материалы имеют больший срок хранения и большую эффективность действия.

Вместе с тем актуальным направлением исследований остается упрочнение бумаги. Традиционно для этой цели используются карбамидо- и меламиноформальдегидные смолы, различные полимерные материалы. Данные соединения имеют в своем составе азотсодержащие группы –NH₂ и –NH–, образующие дополнительные межволоконные связи [3–5].

В настоящее время для получения высококачественных видов бумаги и картона используют бинарные системы, состоящие из упрочняющего и гидрофобизирующего веществ.

В связи с этим существует необходимость разработки продуктов, обладающих одновременно гидрофобизирующими и упрочняющими свойствами на бумагу.

Основная часть. Цель работы – разработка методики синтеза канифольной композиции, обладающей проклеивающими и упрочняющими свойствами на бумагу.

Было выдвинуто предположение, что такое бифункциональное вещество в своей структуре должно сочетать одновременно амино- и амидо-группы, способные электростатически взаимодействовать с активными гидроксильными группами целлюлозы, образуя дополнительные межволоконные водородные связи, что приводит к повышению прочности бумаги и картона, и смоляные кислоты, которые способствуют улучшению гидрофобных свойств бумаги [6].

В качестве исходного сырья для получения канифольной композиции использовали канифоль живичную высшего сорта (ГОСТ 19113–84), малеиновый ангидрид (ГОСТ 11153–75), диэтилентриамин (98%; Acros Organics), адипиновую кислоту (ГОСТ 10558–80), гидроксид натрия (ТУ ВУ 100122846.004–2013).

Схема получения канифольной композиции представлена на рис. 1.

Синтез канифольной композиции осуществляли в несколько стадий.

Стадия 1. Получение малеинизированной канифоли. Малеинизированную канифоль получали конденсацией живичной канифоли с малеиновым ангидридом, который брали в количестве 5 мас. % от массы канифоли. Процесс проводили при температуре 180–190°C в течение 3 ч. Малеинизированная канифоль содержала в своем составе малеопимаровую кислоту – продукт взаимодействия левопимаровой кислоты с малеиновым ангидридом.

Стадия 2. Поликонденсация адипиновой кислоты с диэтилентриамином. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, ловушкой Дина – Старка и прямым холодильником, помещали необходимое количество диэтилентриамин и при постоянном перемешивании порциями загружали адипиновую кислоту. Реакцию проводили при температуре 145–160°C в течение 3 ч.

Стадия 3. Взаимодействие полиамида адипиновой кислоты и диэтилентриамин с малеинизированной канифолью. К полученному полимеру при постоянном перемешивании добавляли малеинизированную канифоль. Продолжительность второй стадии составляла 3 ч при температуре 160°C.

Стадия 4. Взаимодействие полученного продукта с 5%-ным раствором щелочи. Температуру реакционной массы снижали до 130–140°C и добавляли расчетное количество 5%-ного раствора гидроксида натрия. Продолжительность третьей стадии составляла около 1,0–1,5 ч при температуре 90–100°C. В соответствии с разработанной методикой было получено 5 образцов с различными мольными соотношениями диэтилентриамин, адипиновой кислоты, малеинизированной канифоли и гидроксида натрия, которые представлены в табл. 1.

Образцы канифольной композиции представляли собой вещества коричневого цвета, вязкой консистенции, хорошо растворимые в воде. Для всех продуктов были определены физико-химические показатели (табл. 2). Наблюдаемое образование пены при растворении в воде свидетельствовало о наличии в составе полученных продуктов резинатов натрия (канифольное мыло), образующихся на третьей стадии синтеза (при добавлении 5%-ного раствора гидроксида натрия) при взаимодействии свободных смоляных кислот и гидроксида натрия.

Для оценки эффективности действия полученных продуктов были изготовлены образцы бумаги массемкостью 60 г/м².

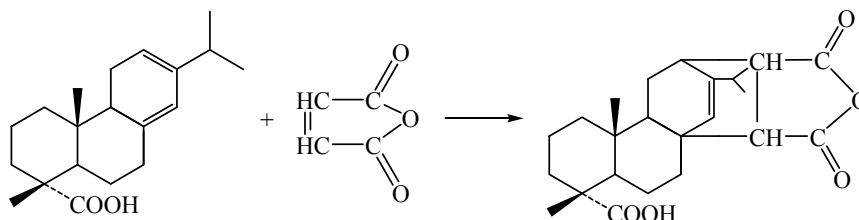
В качестве волокнистого сырья использовали целлюлозу сульфатную беленую из листовых пород древесины (ГОСТ 28172–89).

Подготовку 1%-ной волокнистой суспензии осуществляли путем роспуска и размола модельной целлюлозы. Роспуск целлюлозы производили в дезинтеграторе марки БМ-3, куда помещали 1500 см³ воды и 15 г а. с. в. Продолжительность процесса роспуска составляла 10 мин.

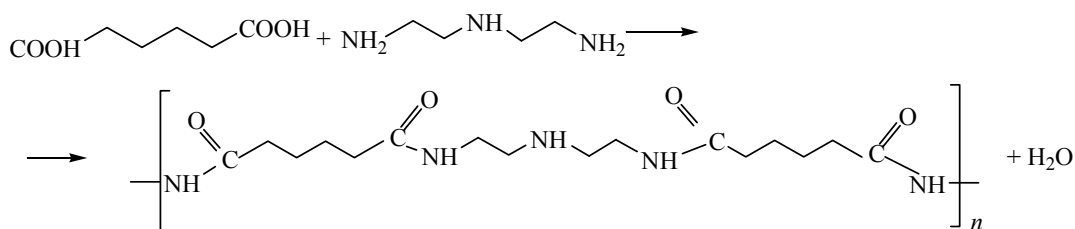
Размол распущенной целлюлозы проводили в лабораторном ролле до степени помола $(36 \pm 2)^\circ\text{ШР}$.

Для введения в волокнистую суспензию использовали 0,1%-ные водные растворы клеевых композиций. Расход изменяли от 0,136 до 1,5% от а. с. в.

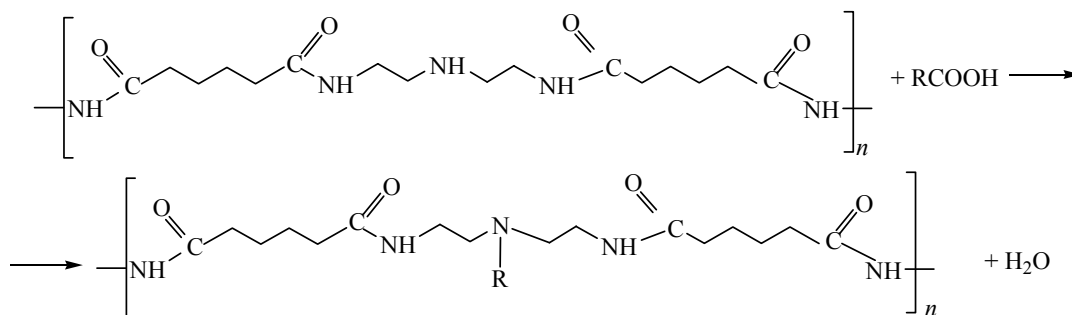
Стадия 1. Получение малеинизированной канифоли



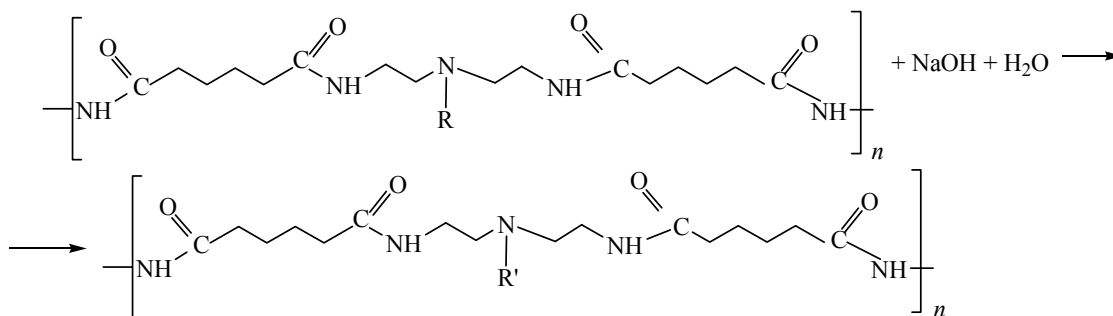
Стадия 2. Поликонденсация адипиновой кислоты с диэтилентриамином



Стадия 3. Взаимодействие полиамида адипиновой кислоты и диэтилентриамин с малеинизированной канифолью



Стадия 4. Взаимодействие полученного продукта с 5%-ным раствором щелочи



где

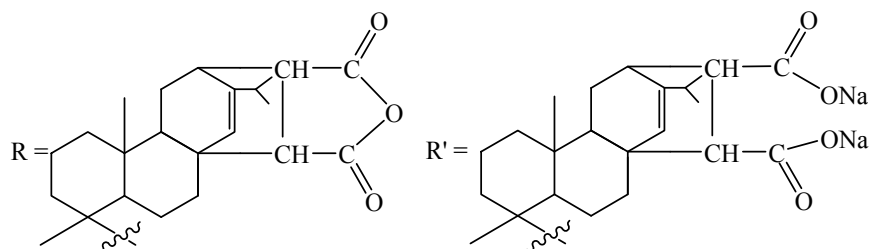


Рис. 1. Химизм процесса получения канифольной композиции

Таблица 1

Соотношение реагентов для получения канифольных композиций

Номер образца	Расход реагентов, моль			
	Диэтилентриамин	Адипиновая кислота	Малеинизированная канифоль	Гидроксид натрия в пересчете на сухое вещество
1	0,065	0,065	0,013	0,025
2	0,195	0,195	0,038	0,030
3	0,195	0,195	0,038	0,023
4	0,195	0,195	0,076	0,048
5	0,195	0,195	0,076	0,055

Таблица 2

Физико-химические свойства полученных образцов канифольной композиции

Номер образца	Содержание сухих веществ, мас. %	Содержание свободных смоляных кислот, мас. %	Кислотное число, мг КОН/г	pH (0,1%-ного водного раствора)	Растворимость в воде
1	56,25	21,96	25,75	9,68	Полная
2	68,97	7,92	8,29	8,99	Полная
3	85,00	15,96	9,01	8,68	Полная
4	26,49	76,06	13,59	8,42	Полная
5	26,84	36,65	10,53	9,07	Полная

Согласно коллоидно-химической теории проклейки бумаги (придания гидрофобности) процесс осаждения канифольного клея на волокнах целлюлозы рассматривается как процесс адгезии частиц клеевого осадка под действием электролита [7]. В качестве электролита использовали полиоксихлорид алюминия $Al_2(OH)_nCl_{6-n}$, при гидролизе которого образуются гидратированные полимерные формы, положительно влияющие на процесс проклейки бумаги, а также увеличивающие разрывную длину бумаги и способствующие увеличению механической прочности бумаги [1]. Полиоксихлорид алюминия в виде 1%-ного водного раствора вводили в бумажную массу после полного перемешивания канифольной композиции с волокнами бумажной массы. Добавление полиэлектролита осуществляли до значений pH бумажной массы 6,5–7,2.

Образцы бумаги получали по стандартной методике на листоливном аппарате Rapid-Ketten (фирма ErnstHaage, Германия). Для сравнения использовали образцы бумаги без введения химических веществ и с добавлением 0,1% водного раствора импортного клея Fennosize KD 225 UP (канифольная дисперсия с содержанием сухих веществ 29,4%) и электролита (полиоксихлорид алюминия).

Далее производили физико-механические испытания полученных образцов бумаги. Гидрофобные свойства характеризовались впитываемостью при одностороннем смачивании (метод Кобба) [8]. Продолжительность испытания составляла 30 с. Прочность образцов бумаги характеризовалась разрушающими усилиями в сухом и влажном состояниях. Сопротивление

разрыву измеряли на универсальной испытательной машине вертикального типа Testometric M 350-5 СТ. Для испытания образцов устанавливали расстояние между зажимами 100 мм. Длина полосок, используемых для испытания, с учетом припуска на закрепление в зажимах составляла 140–150 мм, ширина полосок во всех случаях – $(15 \pm 0,15)$ мм. Для определения разрушающего усилия во влажном состоянии полоски бумаги предварительно выдерживали в воде в течение 30 с. На основании полученных результатов рассчитывали такие показатели, как разрывная длина и влагопрочность [9, 10]. На рис. 2 представлены зависимости разрушающего усилия в сухом и влажном состояниях, впитываемости при одностороннем смачивании, влагопрочности и разрывной длины от расхода канифольной композиции.

Анализ полученных зависимостей показал, что образцы бумаги, изготовленные с использованием канифольных композиций, имеют разрушающее усилие в сухом состоянии выше, чем образцы, изготовленные с использованием клея Fennosize KD 225 UP. Однако образцы бумаги с композициями № 1 и 4 имеют разрушающее усилие в сухом состоянии на 32–48% ниже, чем образцы с клеем Fennosize KD 225 UP (при расходах композиций до 1% от а. с. в.).

Разрушающее усилие во влажном состоянии (рис. 2, б) повышается с увеличением расхода канифольной композиции, причем разрушающее усилие образцов бумаги, содержащих канифольную композицию № 5, на 24,6–68,0% выше, чем у образцов бумаги с импортным клеем (при расходах выше 0,25% от а. с. в.).

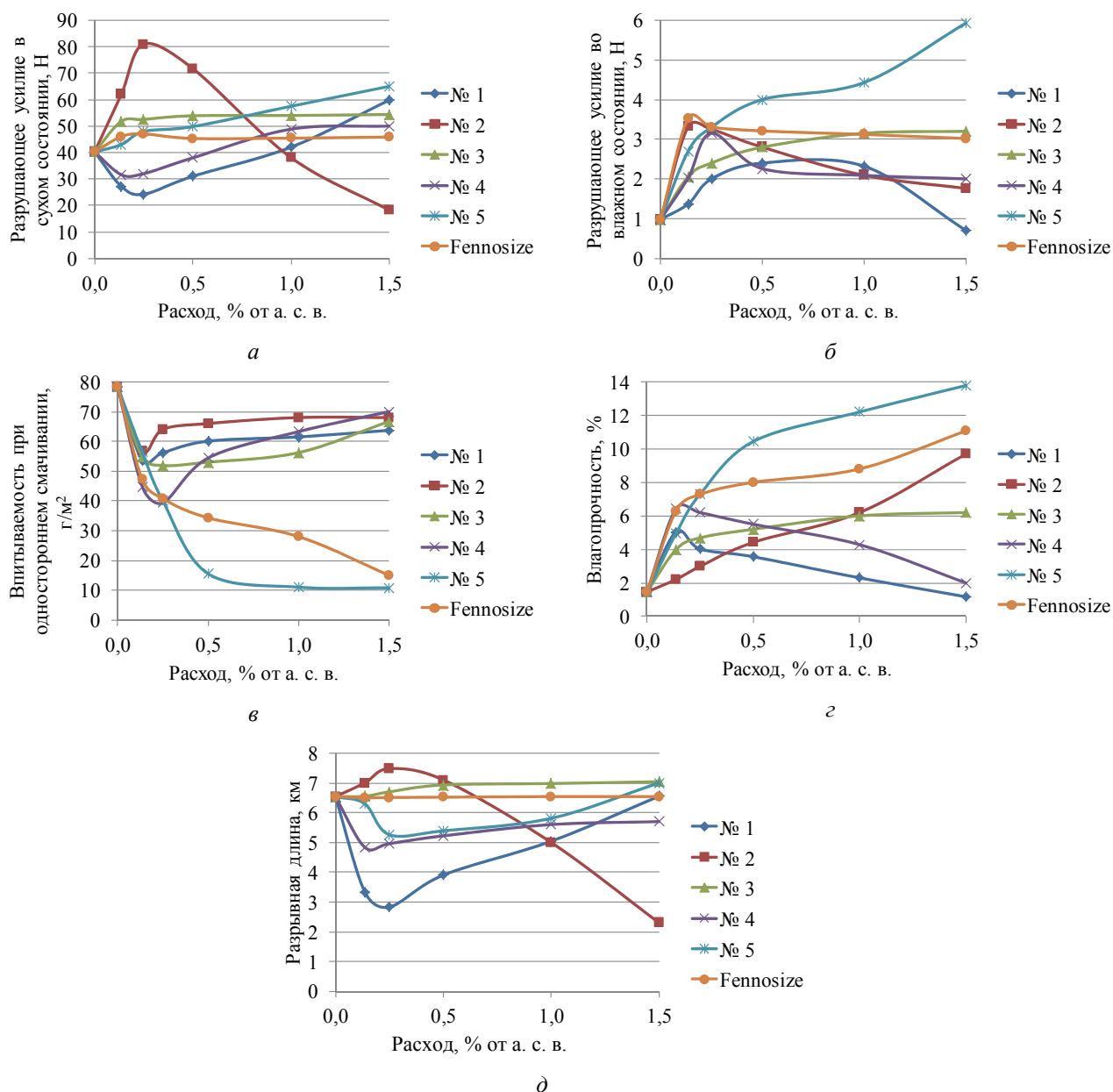


Рис. 2. Разрушающее усилие в сухом состоянии (а), разрушающее усилие во влажном состоянии (б), влагопрочность (в), впитываемость при одностороннем смачивании (г) и разрывная длина (д) в зависимости от расхода (% от а. с. в.) канифольных композиций № 1–5 и клея Fennosize KD 225 UP

Впитываемость образцов бумаги (рис. 2, в) уменьшается при добавлении в ее состав канифольной композиции в количестве 0,136% от а. с. в., дальнейшее добавление канифольной композиции вызывает ее рост. Увеличение расхода композиции № 5 уменьшает впитываемость бумаги на 28,3% по сравнению с клеем Fennosize KD 225 UP.

Образцы бумаги, изготовленные с использованием канифольных композиций, имеют большую влагопрочность (рис. 2, г) по сравнению с чистой целлюлозой, при этом при использовании композиции № 5 влагопрочность бумаги повышается на 24,5–52,5% по сравнению с образцами

бумаги с клеем Fennosize KD 225 UP. Следует отметить, что влагопрочность образцов бумаги, изготовленных с использованием композиций № 1 и 4, падает с увеличением расхода канифольной композиции.

Разрывная длина образцов бумаги, содержащих канифольную композицию, ниже разрывной длины образцов бумаги с клеем Fennosize KD 225 UP либо близка к ней (рис. 2, д).

Таким образом, и гидрофобизирующим, и упрочняющим действием обладает канифольная композиция № 5. Введение ее в бумажную массу в количестве 0,25% от а. с. в. позволяет получить образцы бумаги с такими же физико-механическими

показателями, как у образцов, изготовленных с использованием Fennosize KD 225 UP в количестве 0,25% от а. с. в. При этом увеличение расхода синтетизированной композиции № 5 до 0,5% от а. с. в. позволяет уменьшить впитываемость на 55,0% и увеличить влагопрочность на 30,5%. Разрывная длина остается на прежнем уровне.

Заключение. Проанализировав полученные результаты, можно считать целесообразным дальнейшее исследование композиции № 5 с кислотным

числом 10,53 мг КОН/г и содержанием сухих веществ и свободных смоляных кислот 26,84 и 36,65% соответственно. Использование данной композиции при изготовлении бумаги позволяет увеличить разрушающие усилия в сухом и влажном состояниях, снизить впитываемость на 28,30–60,71%, увеличить влагопрочность на 24,48–38,64% по сравнению с импортной канифольной дисперсией Fennosize KD 225 UP, при этом разрывная длина остается на том же уровне.

Литература

1. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
2. Флейшер В. Л., Ламоткин А. И., Черная Н. В. Разработка рецептуры клеевой канифольной композиции для проклейки бумаги в нейтральной среде // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия органических веществ. 2005. Вып. XIII. С. 106–110.
3. Изучение стабильности гидрофобности и прочности опытно-промышленных партий бумаги и картона / Н. В. Черная [и др.] // Химия и химическая технология переработки растительного сырья: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 10–12 окт. 2018. Минск, 2018. С. 160–166.
4. Синтез новых полимеров на основе амидов смоляных кислот для упрочнения макулатурных видов бумаги / В. Л. Флейшер [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 134–136.
5. Особенности применения в технологии бумаги продуктов поликонденсации адипиновой кислоты с диэтиленамином и смоляными кислотами / С. А. Гордейко [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 130–133.
6. Андрухова М. В., Флейшер В. Л., Черная Н. В. Новый азотсодержащий полимер с упрочняющим и гидрофобизирующим действием на бумагу и картон // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2019. Т. 55, № 1. С. 99–106.
7. Фляте Д. М. Технология бумаги: учебник для ВУЗов. М.: Лесная промышленность, 1988. 440 с.
8. Бумага и картон. Метод определения поверхностной впитываемости воды при одностороннем смачивании (метод Кобба): ГОСТ 12605–97. Введ. 01.07.2001. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2001. 8 с.
9. Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Методы определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении: ГОСТ 13525.1–79. Введ. 01.07.1980. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. 5 с.
10. Бумага и картон. Методы определения влагопрочности: ГОСТ 13525.7–68. Введ. 01.01.1970. М.: Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров Союза ССР, 1970. 5 с.

References

1. Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Prokleyka bumagi i kartona v kisloy i nejtral'noy sredakh* [Sizing of paper and cardboard in acidic and neutral media]. Minsk, BSTU Publ., 2003. 345 p.
2. Fleisher V. L., Lamotkin A. I., Chernaya N. V. Formulation of a gum rosin composition for sizing paper in a neutral environment. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], Series 4, Chemistry and technology of organic substances, 2005, Issue 13, pp. 106–110 (In Russian).
3. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Shishakov Ye. P., Andrukova M. V., Misyurov O. A. The study of the stability of hydrophobicity and strength of experimental industrial batches of paper and cardboard. *Himiya i himicheskaya tehnologiya pererabotki rastitel'nogo syr'ya: materialy dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii* [Chemistry and chemical technology of processing of plant raw materials: proceedings of the International scientific and technical conference], Minsk, 2018. Pp. 160–166 (In Russian).
4. Fleisher V. L., Chernaya N. V., Makarova D. S., Gordeyko S. A., Germas' A. V. The synthesis of new polymers based on resin amides for hardening waste paper. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4: Chemistry, technology of organic substances and biotechnology, pp. 134–136 (In Russian).
5. Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Zholnerovich N. V., Fleisher V. L., Makarova D. S. Features of the use in paper technology of polycondensation products of adipic acid with diethylenetriamine and resin acids. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4: Chemistry, technology of organic substances and biotechnology, pp. 130–133 (In Russian).

6. Anrukhova M. V., Fleisher V. L., Chernaya N. V. New nitrogen-containing polymer with strengthening and hydrophobizing effect on paper and cardboard. *Vestsi Natsyanal'nay akademii navuk Belarusi. Seryya himichnykh navuk* [Bulletin of the Academy of Sciences of Belarus. Chemical science series], 2019, vol. 55, no. 1, pp. 99–106 (In Russian). DOI: 10.29235/1561-8831-2019-55-1-99-106.

7. Flyate D. M. *Tehnologiya bumagi: uchebnik dlya VUZov* [Paper technology. Textbook for Universities]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 440 p.

8. GOST 12605–97. Paper and cardboard. Method for determining the surface absorbency of water with unilateral wetting (Cobb method). Minsk, Interstate Council for standardization, metrology and certification; Belarusian state Institute of standardization and certification, 2001. 8 p. (In Russian)

9. GOST 13525.1–79. Semi-finished products fibrous, paper and cardboard. Methods for determining tensile strength and elongation. Moscow, USSR State Committee on standards, 1988. 5 p. (In Russian)

10. GOST 13525.7–68. Paper and cardboard. Methods for determining moisture strength. Moscow, Committee of standards, measures and measuring devices at the Council of Ministers of the USSR, 1970. 5 p. (In Russian)

Информация об авторах

Флейшер Вячеслав Леонидович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь) E-mail: v_fleisher@list.ru

Боркина Яна Валерьевна – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yanaborkina@mail.ru

Information about the authors

Fleisher Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Wood Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

Borkina Yana Valer'evna – PhD student, the Department of Chemical Wood Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yanaborkina@mail.ru

Поступила 04.11.2019

УДК 676.046

В. Л. Флейшер, Н. А. Герман, Я. В. Боркина
Белорусский государственный технологический университет

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН И КАНИФОЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БУМАГИ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

В настоящее время для получения широкого ассортимента бумаги применяется большое количество видов сырья и вспомогательных химических веществ, позволяющих получить бумагу с рядом ценных свойств. В то же время актуальной задачей современного производства остается обеспечение высокого качества бумаги.

В данной работе проведены исследования по влиянию на качество бумаги синтетических волокон и связующего на основе канифоли. Синтетические волокна, состоящие из полиэтилентерефталата и полипропилена, добавляли к натуральному волокнистому сырью (целлюлоза сульфатная беленая из лиственных пород древесины) в количестве от 10 до 20 мас. %. Количество канифольной композиции варьировали от 0,25 до 0,50% от а. с. в.

Определены физико-механические свойства образцов бумаги: поверхностная впитываемость при одностороннем смачивании, разрушающее усилие в сухом и влажном состояниях; рассчитаны такие показатели, как разрывная длина и влагопрочность. Установлено, что присутствие в композиции бумаги синтетических волокон неоднозначно влияет на ее свойства: впитываемость снижается на 48,7%, влагопрочность увеличивается на 9,0%, зафиксировано незначительное снижение показателя разрывной длины, которое увеличивается за счет добавления в такую бумагу разработанной канифольной композиции в количестве 0,25% от а. с. в. В результате этого достигается увеличение разрывной длины в 2,0 раза, а влагопрочности – в 5,8 раз, при этом наблюдается дополнительное снижение впитываемости при одностороннем смачивании в 1,6 раза.

Ключевые слова: бумага, синтетические волокна, канифольная композиция, впитываемость при одностороннем смачивании, разрывная длина, влагопрочность.

V. L. Fleisher, N. A. German, Ya. V. Borkina
Belarusian State Technological University

THE USE OF SYNTHETIC FIBERS AND ROSIN COMPOSITION TO OBTAIN PAPER WITH IMPROVED PROPERTIES

Currently, to obtain a wide range of paper, a large number of types of raw materials and auxiliary chemicals are used to produce paper with a number of valuable properties. At the same time, ensuring the high quality of paper remains an urgent task of modern production.

This study conducted on the impact on the quality of paper synthetic fibers and a rosin-based binder. Synthetic fibers consisting of polyethylene terephthalate and polypropylene were added to natural fibrous raw materials (bleached sulfate pulp) in an amount of 10 to 20 mass. %. The amount of rosin composition ranged from 0.25 to 0.50% of a. d. f.

The physicochemical properties of paper samples were determined: surface absorption with unilateral wetting, destructive force in dry and wet conditions; Indicators such as breaking length and moisture resistance are calculated. It was established that the presence of synthetic fibers in the paper composition has an ambiguous effect on its properties: absorbency decreases by 48.7%, moisture resistance increases by 9.0%, a slight decrease in the breaking length is recorded, which increases due to the addition of developed rosin composition in such paper in an amount of 0.25% of a. d. f. As a result of this, a 2.0-fold increase in the breaking length is achieved, and a 5.8-fold increase in water resistance, with an additional 1.6-fold decrease in absorbency with unilateral wetting.

Key words: paper, synthetic fibers, rosin composition, absorption with unilateral wetting, breaking length, moisture resistance.

Введение. Особенностью современного производства бумаги и картона является многокомпонентность применяемых систем и использование широкого спектра вспомогательных синтетических материалов, что требует разработки

новых технологических решений по эффективному их применению с целью получения бумаги и картона с требуемым комплексом свойств.

Ускоренное развитие науки и техники требует создание новых видов бумаги, обладающих

рядом ценных свойств. К таким свойствам относятся: стойкость в агрессивных средах, термостойкость, высокая механическая прочность, низкая степень деформации, биостойкость и т. д. Все перечисленные свойства бумаги могут быть достигнуты в результате применения различных синтетических волокон для ее изготовления. Такая бумага необходима для многих целей, в особенности для современной ракетной и авиационной техники, атомной, электротехнической, химической и полиграфической промышленности [1, 2].

Введение в композицию бумаги синтетических волокон при условии частичной замены растительных (целлюлозных) волокон дает возможность придать материалу новые технические свойства, не достижимые при использовании только растительных волокон. Видом этих волокон, содержанием их в бумажной массе, типом связующего и его количеством обусловлены физико-механические свойства, которые приобретает бумага [3]. Одним из качеств бумаги, содержащей синтетические волокна, является ее влажностная прочность, которая может достигать до 100%. В соответствии с прочностью волокон наибольшей прочностью обладает бумага, изготовленная из полиамидных волокон, наименьшей – из полиакрилонитрильных. Промежуточное положение занимает бумага из полиэфирных волокон.

В рамках настоящих исследований для получения образцов бумаги использовали целлюлозу сульфатную беленую из лиственных пород древесины и синтетические волокна, являющиеся вторичным продуктом от производства химических волокон. Их композиционный состав представлен такими высокомолекулярными соединениями, как полиэтилентерефталат и полипропилен в количестве 88 и 12% соответственно. Способ получения синтетических волокон – смешение полиэтилентерефталата и полипропилена в расплаве.

Полиэтилентерефталат относится к группе полиэфирных волокон, бумага из которых прочная, незначительно деформируется при увлажнении, устойчива к действию тепла и кислот. Пониженная деформация при смачивании важна при изготовлении таких бумаг, как печатные, калька, обойная, рисовальные, картографические, фотографические и др.

В то же время полипропиленовые волокна благодаря высоким диэлектрическим свойствам и низкой гигроскопичности используются при изготовлении электроизоляционных видов бумаги.

Следует отметить, что технология получения бумаги с применением данного вида синтетических волокон принципиально не отличается от производства обычной бумаги.

Однако производство бумаги с использованием синтетических волокон связано с рядом затруднений, которые вызваны применением длинных и по своей природе гидрофобных синтетических волокон, не обладающих межволоконными связями. Поэтому качество бумаги в большой степени зависит от условий формования и свойств связующего материала. Известно, что наибольшую прочность и стойкость придают бумаге полимерные связующие на органических растворителях. Но рассчитывать на широкое использование этих связующих нельзя, так как они в большинстве своем токсичны и их применение повышает стоимость бумаги. Поэтому необходима разработка полимерных связующих в виде водных дисперсий, например на основе канифоли, которые по свойствам не уступали бы связующим на органических растворителях.

Цель работы – разработка технологии изготовления бумаги с улучшенными свойствами путем включения в волокнистую массу синтетических волокон и канифольной композиции без модификации действующего оборудования.

Основная часть. Для оценки влияния на физико-механические свойства бумаги синтетических волокон, а также полученного связующего были изготовлены лабораторные образцы бумаги: «Образец 1» – из 100% натуральных растительных волокон (контрольный образец), «Образец 2» – из растительных волокон и синтетических волокон (без введения связующего), «Образец 3» – из растительных и синтетических волокон с добавлением связующего на основе канифоли.

В качестве натурального волокнистого сырья использовали целлюлозу сульфатную беленую из лиственных пород древесины (ГОСТ 28172–89), которую подвергали роспуску (дезигратор марки БМ-3) и размолу (лабораторный ролл) до степени помола 35°ШР.

Синтетические волокна, имеющие гидрофобную природу, не размалывали в воде, а измельчали до длины 6–13 мм. Содержание волокон в композиции бумаги варьировали от 10 до 20%.

Исходным сырьем для получения канифольной композиции служили канифоль живичная высшего сорта (ГОСТ 19113–84), малеиновый ангидрид (ГОСТ 11153–75), диэтилентриамин (98%; Acros Organics), адипиновая кислота (ГОСТ 10558–80), гидроксид натрия (ТУ ВУ 100122846.004–2013).

Блок-схема получения канифольной композиции представлена на рис. 1 и включает несколько основных стадий: получение малеинизированной канифоли; поликонденсация адипиновой кислоты с диэтилентриамином; взаимодействие полимера с малеинизированной канифолью; частичная нейтрализация полученного продукта гидроксидом натрия. Полученная

композиция представляла собой вещество коричневого цвета, вязкой консистенции, хорошо растворимое в воде. Содержание сухих веществ и свободных смоляных кислот в полученном продукте составляло 26,84 и 36,65% соответственно, кислотное число – 10,53 мг КОН/г.

Канифольную композицию вводили в бумажную массу в виде 0,1%-ного водного раствора в количестве 0,25 и 0,5% от а. с. в., в качестве коагулянта (электролита) использовали сульфат алюминия в виде 5%-ного раствора с $\text{pH} = 3,2$.

Из приготовленных волокнистых масс на листооливном аппарате Rapid-Ketten (фирма ErnstHaage, Германия) получены образцы бумаги массой 60–70 г/м². Процесс проводили при нейтральных значениях pH среды (6,5–7,2), так как это способствует улучшению физико-механических свойств бумаги, уменьшению коррозии оборудования, увеличению долговечности бумаги [4].

Физико-механические свойства полученных образцов бумаги оценивали следующими показателями: поверхностной впитываемостью при одностороннем смачивании (продолжительность испытания составляла 30 с, ГОСТ 12605–97), разрушающим усилием в сухом и влажном состояниях (ГОСТ 13525.1–79). На основании полученных результатов рассчитаны значения показателей разрывной длины (ГОСТ 13525.7–67 [5]) и влагопрочности (ГОСТ 13525.7–68 [6]).

Установлено, что наличие синтетических волокон в композиции бумаги уменьшает ее впитываемость (рис. 2) по сравнению с впитываемостью чистой целлюлозы, что можно объяснить высокой кристалличностью, упорядоченностью строения и плотной структурой полиэфирных волокон. В частности, полиэтилентерефталат сорбирует влагу только концевыми группами макромолекул [7]. Добавление в состав бумаги канифольной композиции позволяет снизить ее впитываемость в 1,6 раза.

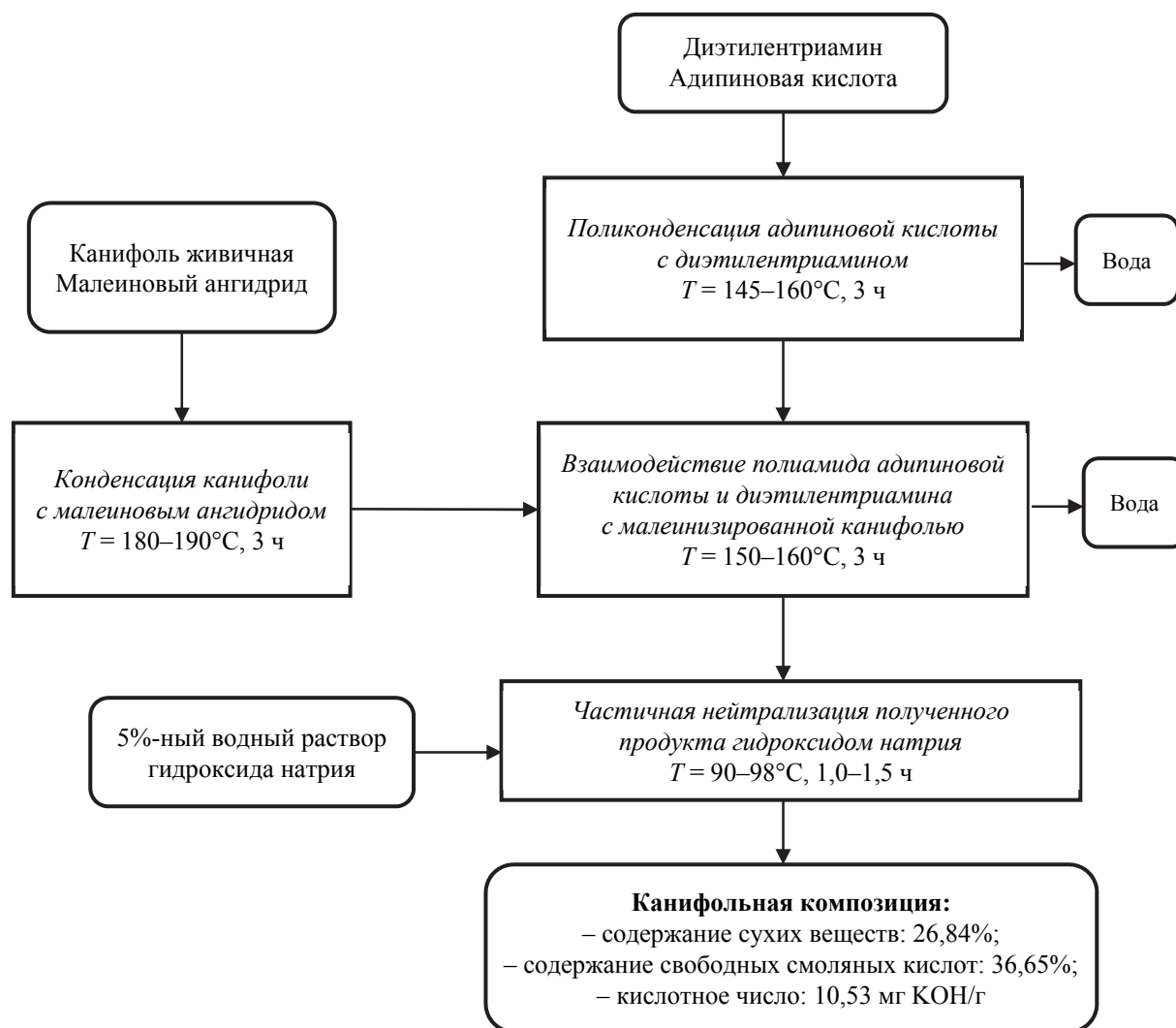


Рис. 1. Блок-схема получения канифольной композиции

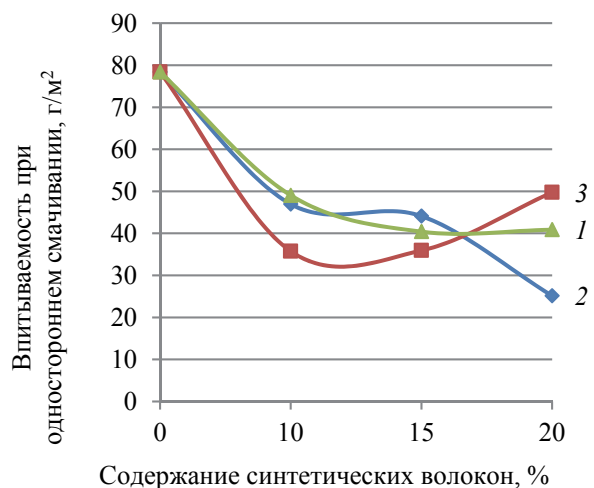


Рис. 2. Впитываемость при одностороннем смачивании бумаги в зависимости от содержания синтетических волокон и расхода канифольной композиции: 1 – без канифольной композиции; 2 – с расходом канифольной композиции 0,25% от а. с. в.; 3 – с расходом канифольной композиции 0,50% от а. с. в.

На рис. 3 представлена зависимость влагопрочности образцов бумаги от содержания в ней синтетических волокон, которая показывает, что применение канифольной композиции в количестве 0,25% от а. с. в. значительно улучшает влагопрочность такой бумаги, причем она растет с увеличением содержания в композиции бумаги синтетических волокон.

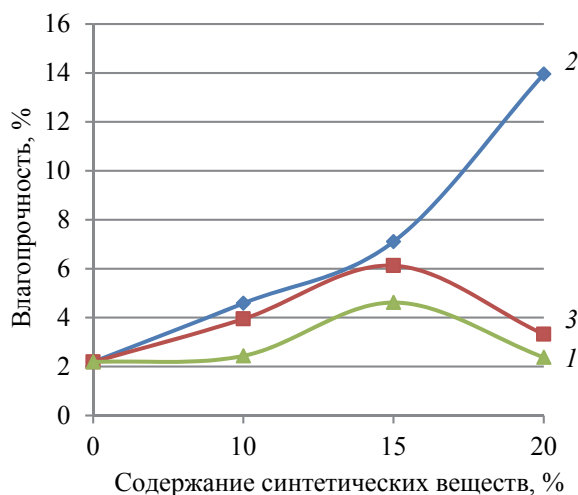


Рис. 3. Влагопрочность бумаги в зависимости от содержания синтетических веществ и расхода канифольной композиции: 1 – без канифольной композиции; 2 – с расходом канифольной композиции 0,25% от а. с. в.; 3 – с расходом канифольной композиции 0,50% от а. с. в.

Видно, что влагопрочность бумаги, изготовленной с использованием синтетических волокон, увеличивается до определенного значения, а затем начинает снижаться, что можно объяснить

значительным ослаблением межволоконной связи в бумаге.

При увеличении содержания в композиции бумаги синтетических волокон разрывная длина (рис. 4) уменьшается, что объясняется отсутствием фибриллирования синтетических волокон. Однако добавление в состав бумаги канифольной композиции в количестве 0,25% от а. с. в. позволяет увеличить ее практически в 2,0 раза.

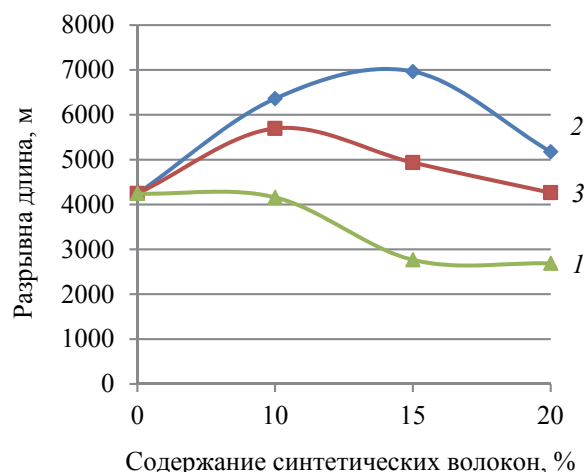


Рис. 4. Разрывная длина бумаги в зависимости от содержания синтетических волокон и расхода канифольной композиции: 1 – без канифольной композиции; 2 – с расходом канифольной композиции 0,25% от а. с. в.; 3 – с расходом канифольной композиции 0,50% от а. с. в.

Таким образом, введение в бумажную массу синтетических волокон неоднозначно влияет на ее физико-механические свойства. Добавление в такую бумагу разработанной канифольной композиции в целом позволяет улучшить эти показатели. Известно, что возможно использование синтетических волокон для изготовления обоевой бумаги (ГОСТ 6749–2005). В таблице представлены результаты физико-механических испытаний полученных образцов бумаги в сравнении с бумагой-основой для обоев марки Н 1.

Из таблицы видно, что «Образец 3» не уступает по показателям качества бумаге для обоев марки Н 1: поверхностная впитываемость при одностороннем смачивании соответствует требованиям ГОСТ 6749–2005; разрушающее усилие в сухом состоянии увеличилось в 1,3 раза, во влажном состоянии – в 1,4 раза. При этом такие важные прочностные характеристики бумаги, как разрывная длина и влагопрочность, превысили свои значения в 1,2 и 6,3 раза соответственно по сравнению с бумагой, полученной из 100% целлюлозы сульфатной белевой из лиственных пород древесины («Образец 1»). Следует отметить, что обеспечение таких высоких показателей качества достигается за счет введения в состав бумаги канифольной композиции.

Гидрофобность и прочность бумаги

Показатели качества	Бумага-основа для обоев марки Н 1 (ГОСТ 6749–2005)	Состав бумаги		
		Образец 1: целлюлоза сульфатная беленая из листовых пород древесины (100%)*	Образец 2: целлюлоза (80%) + синтетические волокна (20%)	Образец 3: целлюлоза (80%) + синтетические волокна (20%) + канифольная композиция (0,25% от а. с. в.)
Поверхностная впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	18,0–25,0	78,0	40,0	25,0
Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н, не менее	50,0	40,0	27,0	64,5
Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н, не менее	6,5	1,0	0,5	9,0
Разрывная длина, м	Не нормируется	4250,0	2700,0	5175,0
Влагопрочность, %	Не нормируется	2,2	2,4	14,0

* Допускается изготавливать бумагу марки Н 1 не только из целлюлозы сульфатной беленой из хвойных пород, но и с применением других волокнистых полуфабрикатов при условии соответствия бумаги требованиям стандарта ГОСТ 6749–2005.

Заключение. Синтетические волокна, являющиеся вторичным продуктом производства химических волокон, которые не находят значительного практического применения и не подлежат реализации, целесообразно использовать в композиции бумаги (допускающей использование подоб-

ного типа волокон) в количестве до 20% без потери свойств с целью обеспечения ресурсосбережения и снижения ее себестоимости. Обеспечение высокого качества такой бумаги возможно с помощью добавления в ее состав разработанной канифольной композиции в количестве 0,25% от а. с. в.

Литература

1. Гутман Б. Б., Янченко Л. Н., Гуревич Л. И. Бумага из синтетических волокон. М.: Лесная промышленность, 1971. 184 с.
2. Использование синтетических волокон для изготовления специальных видов бумаги / О. С. Мартыанова [и др.] // Лесной вестник. 2018. Т. 22, № 5. С. 113–120.
3. Черная Н. В., Жолнерович Н. В., Чубис П. А. Синтетические материалы в бумажных и картонных производствах: учеб.-метод. пособие. Минск: БГТУ, 2014. 137 с.
4. Фляте Д. М. Свойства бумаги. 2-е изд., испр. и доп. М.: Лесная промышленность, 1976. 648 с.
5. Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Методы определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении: ГОСТ 13525.1–79. Введ. 01.07.1980. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. 5 с.
6. Бумага и картон. Методы определения влагопрочности: ГОСТ 13525.7–68. Введ. 01.01.1970. М.: Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, 1970. 5 с.
7. Осовская И. И. Комплексное использование древесины: природные и химические волокна: учеб. пособие. СПб.: СПбГТУРП, 2015. 96 с.

References

1. Gutman B. B., Yanchenko L. N., Gurevich L. I. *Bumaga iz sinteticheskikh volokon* [Synthetic fiber paper]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1971. 184 p.
2. Mart'yanova O. S., Khommutinnikov N. V., Kurkova E. V., Ivanov G. E., Govjazin I. O., Kononov G. N. The use of synthetic fibers for the manufacture of special types of paper. *Lesnoy vestnik* [Forestry Bulletin], 2018, vol. 22, no. 5, pp. 113–120. DOI: 10.18698/2542-1468-2018-5-113-120 (In Russian).
3. Chernaya N. V., Zholnerovich N. V., Chubis P. A. *Sinteticheskie materialy v bumazhnykh i kartonnykh proizvodstvakh: ucheb.-metod. posobie* [Synthetic materials in paper and cardboard production: educational and methodical manual]. Minsk, BSTU Publ., 2014. 137 p.
4. Fljate D. M. *Svoystva bumagi* [Properties of paper]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1976. 648 p.
5. GOST 13525.1–79. Semi-finished products fibrous, paper and cardboard. Methods for determining tensile strength and elongation. Moscow, USSR State Committee on standards, 1988. 5 p. (In Russian).

6. GOST 13525.7–68. Paper and cardboard. Methods for determining moisture strength. Moscow, Committee of standards, measures and measuring devices at the Council of Ministers of the USSR, 1970. 5 p. (In Russian)

7. Osovskaya I. I. *Kompleksnoe ispol'zovanie drevesiny: prirodnye i khimicheskie volokna: uchebnoe posobie* [Integrated use of wood: natural and chemical fibers: tutorial]. St. Petersburg, SPbSTUPP Publ., 2015. 96 p.

Информация об авторах

Флейшер Вячеслав Леонидович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь) E-mail: v_fleisher@list.ru

Герман Наталия Александровна – кандидат технических наук, ассистент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь) E-mail: natalka_wow@mail.ru

Боркина Яна Валерьевна – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yanaborkina@mail.ru

Information about the authors

Fleisher Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Wood Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

German Nataliya Aleksandrovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Chemical Wood Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natalka_wow@mail.ru

Borkina Yana Valer'evna – PhD student, the Department of Chemical Wood Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yanaborkina@mail.ru

Поступила 11.11.2019

УДК 665.947

**Т. В. Чернышева, Н. В. Черная, С. А. Гордейко, С. В. Карпова,
О. А. Мисюров, С. А. Дашкевич**

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ
СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ
МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ**

Исследован процесс термоокисления смоляных кислот живичной канифоли в присутствии кислорода воздуха, металлов переменной валентности (Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+}) и без них.

Установлено, что воздействие температуры 250°C в течение 5 ч в сочетании с пропусканием кислорода воздуха (скорость подачи кислорода воздуха $650\text{ см}^3/\text{мин}$) приводит к изменению физико-химических показателей канифоли. Об этом свидетельствует снижение кислотного и йодного чисел на $10,8\text{ мг KOH/г}$ и $9,8\text{ г I}_2/100$ соответственно, увеличение температуры размягчения на $6,8^\circ\text{C}$, усиление интенсивности окраски полученных образцов на 3–4 эталона цветности, увеличение содержания окисленных веществ в 3,6 раза в сравнении с показателями исходной канифоли.

Показано, что присутствие катионов металлов переменной валентности при окислении кислородом воздуха приводит к увеличению скорости протекающих процессов.

Так, наличие в реакционной смеси каждого из катионов при температуре термоокисления 200°C в том же временном интервале приводит к увеличению концентрации окисленных веществ в сравнении с термоокислением без них в тех же условиях.

Увеличение концентрации катионов металлов переменной валентности (на примере катионов Co^{2+}) в условиях термоокисления кислородом воздуха способствует повышению скорости образования окисленных смоляных кислот канифоли, однако увеличение продолжительности окисления не оказывает заметного влияния на этот процесс.

Окисленные смоляные кислоты канифоли имеют различную степень окисления. Повышение температуры нагрева, наличие в реакционной смеси катионов металлов переменной валентности, присутствие кислорода и следов влаги – все это способствует повышению содержания окисленных веществ и переходу их в высшую стадию продуктов окисления, что отражается на качественном и количественном составе продуктов окисления смоляных кислот канифоли.

Ключевые слова: термоокисление, смоляные кислоты канифоли, катионы металлов переменной валентности, кислотное число, йодное число, окисленная канифоль.

**T. V. Chernysheva, N. V. Chernaya, S. A. Gordeyko, S. V. Karpova,
O. A. Misyurov, S. A. Dashkevich**

Belarusian State Technological University

**THE ANALYSIS OF THERMAL OXIDATION PROCESSES OF RESIN ACID
WITH METAL CATIONS OF VARIABLE VALENCE**

The process of thermal oxidation of gum rosin resin acids in the presence of air oxygen, metals of variable valences (Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+}) and without them was investigated.

It was found that exposure to a temperature of 250°C for 5 hours in combination with transmission of atmospheric oxygen (air oxygen supply rate of $650\text{ cm}^3/\text{min}$) leads to a change in the physicochemical parameters of rosin.

This is evidenced by a decrease in acid and iodine numbers by 10.8 mg KOH/g and $9.8\text{ g I}_2/100$, respectively, an increase in softening temperature by 6.8°C , an increase in the colour intensity of the obtained samples by 3–4 colour standards, an increase in the content of oxidized substances by 3.6 times in comparison with the initial rosin parameters.

It has been shown that the presence of cations of metals of variable valences during oxidation by atmospheric oxygen leads to an increase in the ongoing process rate.

Thus, the presence of each of the cations in the reaction mixture at a temperature of thermal oxidation of 200°C in the same time interval leads to an increase in the concentration of oxidized substances in comparison with thermal oxidation without them under the same conditions.

An increase in the concentration of metal cations of variable valences (for example, Co^{2+} cations) under conditions of thermal oxidation with atmospheric oxygen contributes to an increase in the rate of formation of oxidized rosin resin acids. However, an increase in the oxidation duration does not significantly affect this process.

Oxidized rosin resin acids have varying degrees of oxidation. An increase in the heating temperature, the presence in the reaction mixture of metal cations of variable valences, the presence of oxygen and moisture traces – all this contributes to an increase in the content of oxidized substances and their transition to the higher stage of oxidation products, which affects the qualitative and quantitative composition of the oxidation products of rosin resin acids.

Key words: thermo oxidation, rosin resin acids, cations of metals of variable valences, acid number, iodine number, oxidized rosin.

Введение. Возрастающая потребность многих отраслей промышленности в продукции лесохимических производств, особенно в канифоли, несомненна. Одним из наиболее перспективных направлений использования канифоли и продуктов ее модификации является целлюлозно-бумажная промышленность. Выпуск массовых видов бумаги и картона с улучшенными показателями качества (в особенности с высокой степенью гидрофобности) позволяет повысить их конкурентоспособность и экспортоориентированность [1, 2].

Улучшение цвета канифольных продуктов, которое достигается за счет снижения в них продуктов термоокислительных превращений смоляных кислот канифоли, позволяет использовать их не только для получения технических видов бумаги и картона, но и для писчих и печатных видов продукции и полиграфического картона.

В Республике Беларусь востребованность в канифольных продуктах является достаточно высокой, поскольку производимая бумажная и картонная продукция реализуется на внутреннем рынке и экспортируется в страны ближнего и дальнего зарубежья, что имеет важное практическое значение.

Известные методы модификации канифоли основаны на взаимодействии ее смоляных кислот с требуемыми реагентами при достаточно высоких температурах (150–250°C) в присутствии кислорода воздуха в оборудовании, изготовленном из легированной стали. В состав этой стали входят соединения, содержащие катионы металлов переменной валентности, в особенности кобальта, никеля, хрома, железа и марганца. Поэтому в составе стали присутствуют катионы двухвалентных (Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+}) и трехвалентных (Co^{3+} , Ni^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+}) металлов [3].

В то же время присутствующие в смоляных кислотах сопряженные двойные связи способны быстро окисляться при их термической обработке из-за присутствующего кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности, находящихся на контактирующей с ними поверхности оборудования. Все это приводит к появлению и накоплению окисленных смоляных кислот канифоли, что оказывает существенное негативное влияние на физико-химические

свойства продуктов модификации смоляных кислот канифоли и область применения. Неконтролируемые процессы окисления смоляных кислот приводят также к нежелательному ухудшению свойств канифоли из-за снижения показателей ее цветности и растворимости, а также повышения температуры размягчения [4, 5].

Основной нерешенной научной проблемой является отсутствие закономерностей влияния кислорода воздуха, вида и содержания катионов металлов переменной валентности, присутствующих в реакционной смеси, на физико-химические свойства продуктов окисления смоляных кислот канифоли.

Цель исследования – изучение влияния температуры, расхода кислорода воздуха, вида и содержания катионов металлов переменной валентности на физико-химические свойства полученных продуктов окисления смоляных кислот канифоли.

Основная часть. Предметом исследования являлся процесс термоокисления смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха и металлов переменной валентности – кобальта Co^{2+} , никеля Ni^{2+} , железа Fe^{2+} , марганца Mn^{2+} и хрома Cr^{3+} .

Объектом исследования являлись окисленные смоляные кислоты живичной канифоли.

Исходная живичная канифоль имела следующие физико-химические характеристики:

- внешний вид – прозрачная стекловидная масса янтарного цвета;
- кислотное число KOH/g – 174,5 мг;
- йодное число $\text{I}_2/100$ – 118,5 г;
- температура размягчения – 70,0°C;
- массовая доля неомыляемых веществ – 6,1 %;
- содержание окисленных веществ – 5,45 %;
- интенсивность окраски – X, Wg.

Для достижения поставленной цели решены следующие основные задачи:

- разработана методика термоокисления смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха;
- разработана методика термоокисления смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности;
- изучено влияние температуры, расхода кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности на физико-химические

свойства продуктов окисления смоляных кислот канифоли;

– определено содержание окисленных продуктов смоляных кислот канифоли после ее термоокисления в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности.

Процесс термоокисления смоляных кислот канифоли проводили в трехгорлой колбе, снабженной механическим перемешивающим устройством, контактном термометром с терморегулятором для создания и поддержания определенной заданной температуры. Продувку воздуха в расплавленную канифоль осуществляли с помощью специального устройства Air-румп AC-1000.

Скорость подачи кислорода воздуха составляла 650 см³/мин.

Исследования проводили в течение 5 ч при заданных температурах (150, 200 и 250°C) с продувкой кислорода воздуха и для сравнения без продувки кислородом воздуха.

Через каждый час отбирали пробы окисленной канифоли и для них определяли физико-химические характеристики по стандартным методикам, описанным в [6, 7].

Результаты исследования приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что термическая обработка канифоли в течение 5 ч при температуре 150°C не влияет на ее физико-химические свойства. При увеличении температуры от 150 до 250°C наблюдается снижение кислотного и йодного чисел от 174,2 до 168,3 мг КОН/г и от 118,1 до 115,6 г I₂/100 соответственно. Получено, что термическое воздействие на канифоль при температуре, например, 250°C приводит к возрастанию концентрации окисленных веществ по сравнению с исходной канифолью почти в 2 раза; при этом интенсивность окраски соответствует эталонам F, E, что в соответствии с эталонной шкалой интенсивности цвета позволяет отнести

исследуемый образец канифоли к канифоли II сорта.

Следует отметить, что воздействие высоких температур при одновременном пропускании кислорода воздуха через расплавленную канифоль приводит к существенному изменению качественного и количественного состава смоляных кислот канифоли.

Определено, что термоокисление в этих условиях исследуемых образцов уже при температуре 150°C сопровождается снижением кислотного и йодного чисел по сравнению с исходной канифолью на 5,1 мг КОН/г и 2,4 г I₂/100. При этом содержание окисленных веществ повышается в 2,9 раза.

Установлено, что в аналогичных условиях термоокисления при температуре 250°C происходит дальнейшее снижение кислотного и йодного чисел. При этом температура размягчения окисленной канифоли возрастает на 6,8°C. Содержание окисленных веществ увеличивается до 18,35%, что по сравнению с исходной канифолью больше в 3,3 раза.

Необходимо отметить, что цветность окисленной канифоли ухудшается с возрастанием температуры. Если после нагрева канифоли в течение 5 ч при температуре 150°C ее цветность определялась эталонами H, G, что соответствовало показателям I сорта, то термическое воздействие при 200 и 250°C в том же временном интервале позволяет снизить цветность канифоли на 2 и 4 эталона соответственно, что позволяет отнести ее к канифоли только II сорта.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в продуктах термоокисления смоляных кислот канифоли накапливаются окисленные смоляные кислоты, что приводит к снижению кислотного и йодного чисел. Пропускание воздуха и возрастание температуры способствуют ускорению процесса окисления.

Таблица 1

Физико-химические показатели продуктов термоокисления смоляных кислот канифоли в зависимости от температуры

Условия процесса термоокисления		Физико-химические показатели				
Температура, °C	Продолжительность, ч	Кислотное число, мг КОН/г	Йодное число, г I ₂ /100	Температура размягчения, °C	Интенсивность окраски (эталон цветности)	Содержание окисленных веществ, %
Без подачи кислорода воздуха						
150	5	174,2	118,1	70,5	X, Wg	5,95
200		170,5	116,3	72,1	H, G	7,83
250		168,3	115,6	73,6	F, E	10,12
В присутствии кислорода воздуха						
150	5	170,6	116,3	73,2	H, G	15,96
200		166,5	114,5	75,4	F, E	17,84
250		163,7	108,7	76,8	E, D	18,35

Из литературных источников [8] известно, что присходящие процессы окисления и самоокисления можно объяснить существующей научно обоснованной перекисной теорией окислительных процессов Баха – Энглера, которая хорошо согласуется с новыми данными цепной теории [9], согласно которой первичными продуктами окисления канифоли являются неустойчивые перекисные соединения различных типов. При окислении ненасыщенных смоляных кислот образуются ненасыщенные гидропероксиды. Их отличительной особенностью является повышенная неустойчивость. Они разлагаются с образованием соединений, содержащих спиртовые и кетонные группы, и превращаются во вторичные продукты окисления – окисоединения.

Механизм окисления смоляных кислот канифоли сводится к внедрению атомов кислорода между углеродом и водородом в альфа-положении к двойной связи с образованием гидроксильных групп, что приводит к образованию окисислот [9].

Окисленные вещества смоляных кислот канифоли имеют различную степень окисления и являются в основном продуктами альфа-сапиновой кислоты.

Установлено, что в процессе окисления смоляных кислот канифоли образуются промежуточные продукты окисления – окисислоты, содержащие пять и менее атомов кислорода и имеющие одну или несколько гидроксильных групп. Для них характерна низкая степень окисления. Они могут иметь, как известно [10], общие эмпирические формулы $C_{20}H_{26}O_4$, $C_{20}H_{26}O_5$ и $C_{20}H_{28}O_5$.

Повышение температуры, увеличение продолжительности нагрева и присутствие следов влаги – все это способствует повышению содержания окисленных веществ и переходу их в высшую степень продуктов окисления. Этот переход сопровождается образованием новых гидроксильных полярных групп, чем можно объяснить снижение показателей кислотного и йодного

чисел. Высшие продукты окисления смоляных кислот канифоли могут иметь общие эмпирические формулы $C_{20}H_{30}O_5$ и $C_{20}H_{30}O_6$ [11].

Установлено, что в условиях окисления смоляных кислот канифоли образуется хромоформная *n*-хиноидная группировка, благодаря которой продукты окисления имеют интенсивную окраску, что согласуется с данными авторов работы [9]. Этим обстоятельством можно объяснить установленный нами тот факт, что, во-первых, с возрастанием температуры и, во-вторых, в присутствии кислорода воздуха при термоокислении изменяется цветность канифоли от светлых тонов к темноокрашенным. Содержание окисислот, имеющих *n*-хиноидную группировку, может достигать 60%.

Изучение процессов термоокисления смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности проводили по той же методике. Отличие состояло в том, что в реакционную систему дополнительно вводили реагенты, содержащие катионы металлов переменной валентности – кобальта Co^{2+} , никеля Ni^{2+} , железа Fe^{2+} , марганца Mn^{2+} и хрома Cr^{3+} .

Исследования проводили для каждого реагента отдельно путем введения его в реакционную смесь в количествах, соответствующих концентрации катионов металлов переменной валентности, равной 0,1%. Эксперимент проводили при температуре 200°C в том же временном интервале (5 ч) с отбором проб для исследования качественного и количественного состава окисленных смоляных кислот. В качестве реагентов, содержащих катионы металлов переменной валентности Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Cr^{3+} , были использованы амидоаммониевые соли малеопимаровой кислоты таких металлов переменной валентности, как кобальт, никель, железо, марганец и хром. Эти соли были синтезированы ранее на кафедре химической переработки древесины БГТУ [12].

Результаты исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические показатели продуктов термоокисления смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Cr^{3+}

Условия процесса термоокисления			Физико-химические показатели				
Катион металла	Температура, °C	Продолжительность, ч	Кислотное число, мг КОН/г	Йодное число, г $I_2/100$	Температура размягчения, °C	Интенсивность окраски (эталон цветности)	Содержание окисленных веществ, %
Co^{2+}	200	5	154,7	137,1	77,0	D	19,17
Ni^{2+}			163,4	122,2	75,9	E, D	18,82
Fe^{2+}			159,6	139,4	76,8	E, D	19,74
Mn^{2+}			162,9	132,3	75,7	D	18,56
Cr^{3+}			163,4	124,0	77,1	E, D	19,05

Наличие катионов металлов переменной валентности Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Cr^{3+} при термоокислении смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха интенсифицирует процесс образования хромоформной *n*-хиноидной группировки. Этим можно объяснить причину ухудшения цветности всех полученных образцов окисленной канифоли, интенсивность окраски которых соответствует показателям канифоли только II сорта. Одной из основных причин является, по нашему предположению, возрастание скорости всех протекающих процессов окисления.

Установлено, что наличие в реакционной смеси каждого из исследуемых катионов при температуре термоокисления 200°C в том же временном интервале (5 ч), как видно из табл. 2, приводит к увеличению концентрации окисленных веществ в сравнении с термоокислением без них в аналогичных условиях (табл. 1).

Установлено, что наибольшей каталитической активностью в изучаемых нами процессах обладают катионы Co^{2+} и Fe^{2+} , а наименьшей – катионы Cr^{3+} .

Необходимо отметить, что в продуктах окисления смоляных кислот канифоли, полученных при термоокислении в присутствии отдельно каждого из исследуемых катионов, наблюдается увеличение йодного числа (табл. 2) в отличие от значений этого показателя, полученных в предыдущем эксперименте (табл. 1). Это может быть связано, на наш взгляд, с тем, что дополнительное присутствие в реакционной смеси исследуемых катионов металлов переменной валентности (Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Cr^{3+}) может оказывать влияние на структуру образовавшихся аминокислот, имеющих более ненасыщенный характер, количество двойных связей в которых больше двух. В продуктах окисления смоляных кислот канифоли, полученных при термоокислении в присутствии катионов металлов переменной валентности, таких ненасыщенных оксикислот может быть преобладающее количество [13]

Для изучения влияния концентрации и продолжительности воздействия катионов металлов переменной валентности на физико-химические свойства продуктов окисления смоляных кислот канифоли на примере катиона кобальта Co^{2+} процесс термоокисления проводили при его концентрациях 0,1, 0,3 и 0,5% в течение 5 и 10 ч и температуре 200°C .

Полученные данные представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что увеличение концентрации катионов металлов переменной валентности (на примере катионов Co^{2+}) в условиях термоокисления смоляных кислот канифоли способствует повышению скорости образования продуктов окисления. Однако увеличение продолжительности процесса окисления от 5 до 10 ч (в 2 раза) не оказывает заметного влияния на этот процесс.

Таким образом, присутствие катионов металлов переменной валентности при термоокислении смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха не только приводит к возрастанию скорости реакций окисления, но и способствует накоплению в образовавшихся продуктах в преобладающих количествах оксикислот, отличающихся от обычных ненасыщенностью структуры.

Закключение. Разработаны две методики термоокисления смоляных кислот канифоли в зависимости от условий протекающего процесса. Первая методика основана на применении кислорода воздуха, а вторая – на одновременном использовании кислорода воздуха и таких катионов металлов переменной валентности, как кобальт Co^{2+} , никель Ni^{2+} , железо Fe^{2+} , марганец Mn^{2+} и хром Cr^{3+} . Они использованы для изучения влияния температуры, кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности на процесс термоокисления смоляных кислот канифоли и физико-химические свойства полученных продуктов. Результаты исследования позволили сделать четыре важных вывода.

Таблица 3

Влияние концентрации катионов кобальта Co^{2+} и продолжительности термоокисления на физико-химические свойства окисленной канифоли

Условия процесса термоокисления			Физико-химические показатели			
Концентрация катионов Co^{2+} , %	Температура, $^\circ\text{C}$	Продолжительность, ч	Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	Интенсивность окраски (эталон цветности)	Содержание окисленных веществ, %
0,1	200	5	164,7	77,0	D	19,17
		10	153,9	77,3	D	19,96
0,3	200	5	152,4	78,2	D, B	21,15
		10	151,8	79,1	B	22,05
0,5	200	5	150,6	80,4	D, B	23,19
		10	149,7	80,9	B	23,54

Во-первых, кислород воздуха, участвующий в процессе термоокисления смоляных кислот канифоли, когда температура увеличивается от 150 до 250°C, способствует повышению содержания окисленных веществ. Установлено, что повышение температуры от 150 до 250°C приводит к снижению кислотного числа от 170,6 до 163,7 мг КОН/г, уменьшению йодного числа от 116,3 до 108,7 г I₂/100 и увеличению температуры размягчения от 73,2 до 76,8°C. Содержание окисленных веществ при температуре термоокисления 250°C составило 18,35%, что в 3,3 раза превышает этот показатель, характерный для исходной канифоли. Это приводит к изменению качественного и количественного состава окисленной канифоли, имеющей в своем составе продукты окисления смоляных кислот – оксикислоты, содержащие гидроксильные группы, наличие которых приводит к изменению физико-химических свойств окисленной канифоли.

Во-вторых, катионы металлов переменной валентности Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ и Cr³⁺ в присутствии кислорода воздуха ускоряют процесс термоокисления смоляных кислот канифоли. Установлено, что дополнительное присутствие в реакционной смеси каждого из исследуемых катионов способствует увеличению скорости протекающих окислительных процессов, так как в одном и том же временном интервале, составляющем 5 ч, даже при более низкой темпе-

ратуре (200°C) приводит к повышению содержания окисленных веществ на 3–5%. При этом заметно ухудшается цветность канифоли. В присутствии каждого из исследуемых катионов цветность всех полученных образцов окисленной канифоли соответствует показателям только II сорта. Обнаружено, что наибольшей каталитической активностью в изученных нами процессах обладают катионы кобальта Co²⁺ и железа Fe²⁺, а наименьшей – катионы хрома Cr³⁺.

В-третьих, присутствие катионов металлов переменной валентности Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ и Cr³⁺ при термоокислении смоляных кислот канифоли кислородом воздуха не только приводит к возрастанию скорости протекающих реакций окисления, но и способствует накоплению в образовавшихся продуктах окисления в преобладающих количествах оксикислот, отличающихся от обычных более ненасыщенной структурой.

В четвертых, увеличение концентрации катионов металлов переменной валентности (например, катионов кобальта Co²⁺) от 0,1 до 0,5% при термоокислении смоляных кислот канифоли при температуре 200°C в присутствии кислорода воздуха способствует повышению содержания окисленных веществ от 19,17 до 23,19%. Важно, что увеличение продолжительности термоокисления от 5 до 10 ч (в 2 раза) не оказывает заметного влияния на характер протекающего процесса.

Литература

1. Черная Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 1. С. 76–90.
2. Черная Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона: монография. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.
3. Шляшинский Р. Г., Клюев А. Ю., Ударов Б. Г. О диспропорционировании талловой канифоли // Химия древесины. 1983. № 4. С. 25–29.
4. Бардышев И. И., Лебедев А. А. Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Минск, 1964. 86 с.
5. Смолистые вещества древесины и целлюлозы / Иванов Л. А. [и др.]. М.: Лесная промышленность, 1968. 339 с.
6. Вершук В. И., Гурич Н. А. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства. М.: Гослесбумиздат, 1960. 190 с.
7. Справочник химика / Чудинов С. В. [и др.]. М.: Лесная промышленность, 1987. 272 с.
8. Седов А. В. Роль окисления канифоли в производстве клееных видов бумаги // Бумажная промышленность. 1975. № 8. С. 11–14.
9. Малевская С. С. О самоокислении смоляных кислот кислородом воздуха // Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1960. № 7. С. 5–7.
10. Жильников В. И., Хлопотунов Г. Ф. Модифицированная канифоль. М.: Лесная промышленность, 1968. С. 28–29.
11. Алексеева И. А., Родина Л. Б., Потоков Н. П. О химических превращениях смоляных кислот под действием фтористого водорода // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1968. № 2. С. 11–13.
12. Получение кобальтовой соли амида малеипимаровой кислоты / К. П. Колногород [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. Вып. XVI. Йошкар-Ола: МарГТУ, 2009. С. 163–166.
13. Enoki A., Kitao K. Autoxidation of resin acids. Photooxidation of abietic acid // Mokuzai Gakkaishi. 1975. Vol. 21, No. 2. P. 101–106.

References

1. Chernaya N. V. Conceptual development of the theory and technology of sizing paper and cardboard with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptizirous particles. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymeric materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (In Russian).
2. Chernaya N. V. *Teoriya i tekhnologiya kleenyykh vidov bumagi i kartona: monografiya* [Theory and technology of glued types of paper and cardboard: monograph]. Minsk, BGTU Publ., 2009. 394 p.
3. Shlyashinsky R. G., Klyuev A. Y., Udarov B. G. On the disproportion of tallow resin. *Khimiya drevesiny* [Chemistry of wood], 1983, no. 4, pp. 25–29 (In Russian).
4. Bardyshev I. I., Lebedev A. A. *Sinteticheskiye produkty iz kanifoli i skipidara* [Synthetic products from rosin and turpentine]. Minsk, 1964. 86 p.
5. Ivanov L. A., Kosovich P. L., Malevskaya S. S. [et al.] *Smolistyye veshchestva drevesiny i tsellyulozy* [Resinous substances of wood and cellulose]. Moscow, Forest industry Publ., 1968. 339 p.
6. Vershuk V. I., Gurich N. A. *Metody analiza syria i produktov kanifolno-skipidarnogo proizvodstva* [Methods of analysis of raw materials and products of rosin-turpentine production]. Moscow, Goslesbumizdat Publ., 1960. 190 p.
7. Chudinov S. V., Trofimov A. N., Uzlov G. A. [et al.] *Spravochnik khimika* [Handbook of chemist]. Moscow, Forest industry Publ., 1987. 272 p.
8. Sedov A. V. The role of rosin oxidation in the production of glued types of paper. *Bumazhnaya promyshlennost* [Paper industry], 1975, no. 8, pp. 11–14 (In Russian).
9. Malevskaya S. S. On self-oxidation of resin acids by air oxygen. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost* [Hydrolysis and forest chemical industry], 1960, no. 7, pp. 5–7 (In Russian).
10. Zhilnikov V. I., Khlopotunov G. F. *Modifitsirovannaya kanifol'* [Modified rosin]. Moscow, Forest industry Publ., 1968. 129 p.
11. Alexeyeva I. A., Rodina L. B., Potokov N. P. On chemical transformations of resin acids under the action of hydrogen fluoride. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and forest chemical industry], 1968, no. 2, pp. 11–13 (In Russian).
12. Kolnogorov K. P. Preparation of cobalt salt of maleipimar acid amide. *Struktura i dinamika molekulyarnyykh sistem* [Structure and dynamics of molecular systems], issue XVI, Yoshkar-Ola, 2009, pp. 163–166 (In Russian).
13. Enoki A., Kitao K. Auto-oxidation of resin acids. Photooxidation of abietic acid. *Mokuzai Gakkaishi*, 1975, vol. 21, no. 2, pp. 101–106.

Информация об авторах

Чернышева Тамара Владимировна – старший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chernysheva@belstu.by

Черная Наталья Викторовна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chornaya@belstu.by

Гордейко Светлана Александровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sveta_gordeiko@mail.ru

Карпова Светлана Валерьевна – магистр технических наук, ассистент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: aspirantura.bgtu@tut.by

Мисюров Олег Александрович – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: omisurov@mail.ru

Дашкевич Светлана Аркадьевна – стажер младшего научного сотрудника кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dashkevich@belstu.by

Information about the authors

Chernysheva Tamara Vladimirovna – Senior Researcher, the Department of Chemical Wood Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chernysheva@belstu.by

Chernaya Natalia Viktorovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

Gordeyko Svetlana Aleksandrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Chemical Wood Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sveta_gordeiko@mail.ru

Karpova Svetlana Valerievna – Master of Engineering, assistant lecturer, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aspirantura.bgtu@tut.by

Misyurov Oleg Aleksandrovich – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: omisurov@mail.ru

Dashkevich Svetlana Arkadyevna – trainee Junior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashkevich@belstu.by

Поступила 04.11.2019

УДК 620.178.311:868

В. А. Ашуйко¹, Л. Н. Новикова¹, В. Г. Матыс¹, Н. И. Урбанович², К. Э. Барановский²¹Белорусский государственный технологический университет²Белорусский национальный технический университет**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ
ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ КРАСОК НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА
ГОРЯЧЕОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ**

В статье приведены результаты потенциометрических определений образцов стали, покрытых цинксодержащими красками. Экспериментальные составы цинксодержащих красок готовили на основе пленкообразователей: жидкого стекла, этилсиликатного и акрилового связующего, которые были предоставлены производителем красок ООО «Гальварекс». Оценку коррозионной стойкости покрытий проводили с использованием потенциодинамического метода. На основании полученных катодных и анодных потенциодинамических кривых определяли токи коррозии образцов и делали вывод о коррозионной устойчивости покрытий.

Ключевые слова: отходы, горячее цинкование, получение, цинксодержащие краски, поляризационные кривые, коррозионная стойкость.

V. A. Ashuyko¹, L. N. Novikova¹, V. G. Matys¹, N. I. Urbanovich², K. E. Baranovskiy²¹Belarusian State Technological University²Belarusian National Technical University**SYNTHESIS AND RESEARCH OF THE CORROSION PROPERTIES
OF ZINC-CONTAINING PAINTS BASED ON HOT-DIP GALVANIZED
STEEL PRODUCT WASTES**

The article presents the results of potentiometric determination of steel samples coated with zinc-containing paints. Experimental compositions of zinc-containing paints were prepared on the basis of film-forming agents: liquid glass, ethyl silicate and acrylic binder, which were provided by the paint manufacturer LLC "Galvarex". Assessment of corrosion resistance of coatings was carried out using the potentiodynamic method. Based on the obtained cathode and anode potentiodynamic curves, the corrosion currents of the samples were determined and the corrosion resistance of the coatings was concluded.

Key words: wastes, hot-dip galvanizing, synthesis, zinc-containing paints, polarization curves corrosion resistance.

Введение. Цинкование считается одним из самых надежных, экономичных и потому распространенных способов защиты железа и стали от коррозии [1]. Горячеоцинкованная сталь применяется в химической промышленности, для изготовления площадок, помостов, решетчатых настилов, лестничных ступеней, ограждений и т. д. Толщина цинкового слоя колеблется от 30 до 100 мкм, обычно – от 45 до 65 мкм.

Недостатками данного способа антикоррозионной защиты признаются такие факторы:

- сравнительно большой расход цинка на выполнение операции;
- определенная неравномерность цинкового слоя;
- возможность обрабатывать только те детали, чьи геометрические параметры не превышают размеров ванны, в которой производится цинкование;
- невозможность получить покрытия ультратонкой толщины (менее 2–3 микрон);

– сложности, возникающие при последующей обработке конструкций, прошедших цинкование по горячей схеме (в частности, они очень плохо поддаются сварке).

Среди способов защиты металлов от коррозии часто используют нанесение на защищаемую поверхность цинкнаполненных красок.

Согласно последним исследованиям ученых уже в ближайшие десятилетия возрастающий дефицит сырьевой базы многих базовых металлов (в том числе и цинка) приведет к резкому повышению их стоимости. В результате этого наблюдается устойчивая тенденция повышения использования лома и отходов цветных металлов. Особенно вышесказанное актуально для Республики Беларусь, которая не имеет своего цинксодержащего сырья, поэтому вынуждена закупать цинксодержащие краски или цинковый порошок для производства красок за рубежом. Однако в Республике Беларусь существуют производства горячего цинкования, в частности ОАО «Речицкий метизный завод». В процессе

горячего цинкования образуются около 100 т в год цинковой пыли, которую можно использовать для получения цинкнаполненных красок, грунтовок.

Цинкнаполненные краски содержат в составе до 96% цинка чистотой 98,00–99,99% и могут защищать сталь от коррозии так же надежно, как при «горячем» способе цинкования. Поэтому способ часто называют холодным цинкованием.

Цинкнаполненные краски отличаются долговечностью и используются, как правило, для защиты стальных сооружений, эксплуатируемых в жестких условиях коррозионного воздействия. Широкому использованию цинкнаполненных лакокрасочных покрытий способствует простая технология окраски, допускающая возможность их нанесения на крупногабаритные конструкции в полевых условиях.

Какое-то время после нанесения покрытие еще имеет пористую структуру, пропускающую минимальное количество влаги к железу, и цинксодержащее покрытие защищает железо активным, катодным способом. Но при взаимодействии цинка с влагой и воздухом на его поверхности образуются оксид и гидроксид, происходит уплотнение структуры покрытия, оно перестает пропускать влагу и воздух. Вступает в силу пассивная, барьерная защита. Однако если целостность покрытия будет нарушена (дефекты, царапины, трещины), в силу снова вступает катодная, активная защита [2–4].

При коррозии образуются соединения цинка, которые «залечивают» возникающие дефекты, останавливая процесс коррозии и предотвращая ее дальнейшее проявление.

Из литературных источников [5, 6] известно, что качество покрытия во многом зависит от основного компонента краски – мелкодисперсного порошка (пыли) цинка. Параметры частиц и количественное содержание цинка играют основную роль в качестве покрытия. Показано, что оптимальный размер частиц цинковой пыли, обеспечивающий достижение эффективной электрохимической защиты металла цинксодержащим покрытием и требуемых технологических свойств, составляет 3–15 мкм. Согласно ISO 3549, содержание металлического цинка в пигменте из цинковой пыли должно быть не менее 94%, а общее содержание цинка – не менее 98%. Допускается также присутствие таких примесей, как свинец ($\leq 0,2\%$); кадмий ($\leq 0,1\%$); железо ($\leq 0,05\%$); мышьяк ($\leq 0,0005\%$); хлор ($\leq 0,005\%$); оксид цинка – остальное.

Основная часть. Целью данной работы являются проведение оценки возможности использования отхода горячего цинкования – цинковой пыли – для получения цинкнаполненных

красок и изучение их антикоррозионных свойств.

В работе проведены определения морфологии и размера частиц отхода горячего цинкования – цинковой пыли – с использованием сканирующего электронного микроскопа Vega II LMU. Определение химического состава отхода осуществляли с применением рентгенофлуоресцентного микроанализатора INKA 350.

Результаты исследований показали, что отход (цинковая пыль) представляет собой частицы в основном круглой формы и размером от 3 до 200 мкм (рис. 1).

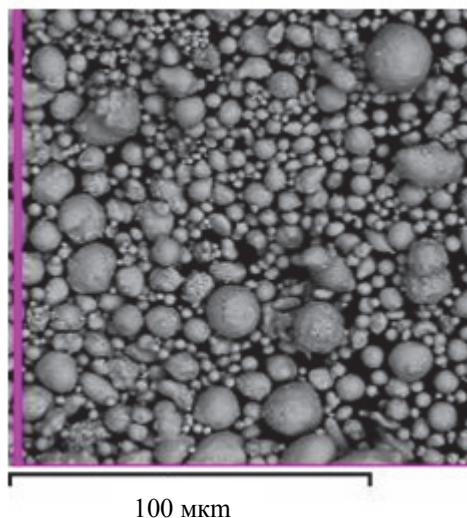


Рис. 1. Отход горячего цинкования – цинковая пыль (морфология и размер частиц)

Анализ состава цинковой пыли позволил установить, что по химическому составу она в основном соответствует требованиям ISO 3549. Присутствие в составе цинковой пыли свинца, содержание которого находится несколько выше допустимого уровня, будет учитываться при разработке окончательных составов цинкнаполненных красок.

Так как для изготовления краски рекомендуется использовать цинковый порошок с размером частиц в диапазоне 3–5 мкм, необходимо было провести рассев цинковой пыли по фракциям. Для отделения более крупной фракции проводили ситовый анализ ручным способом с использованием лабораторных сит. Результаты отсева выглядят следующим образом: 18% составила фракция размером ≥ 100 мкм; размер фракции от 63 до 100 мкм – 9% и 73% – фракция размером ≤ 63 мкм. Цинковую пыль с размером частиц ≤ 63 мкм подвергали дальнейшему отсева с использованием воздушно-центробежного классификатора фирмы «Ламел 777». Результаты отсева по фракциям исходной цинковой пыли представлены на рис. 2.

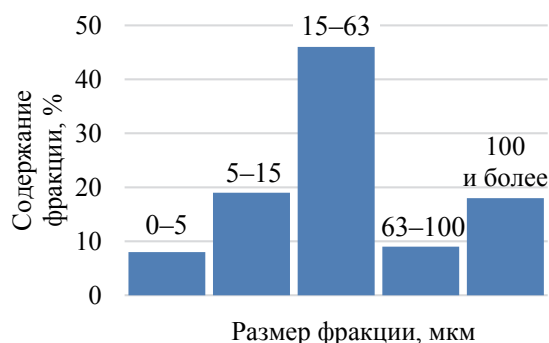


Рис. 2. Фракционный состав отхода горячего цинкования – цинковой пыли

Как видно из рис. 2, цинковая пыль содержит частицы размером ≤ 15 мкм (рис. 3), что составляет порядка 27% от ее фракционного состава. Ее можно рекомендовать для изготовления цинкнаполненных красок.

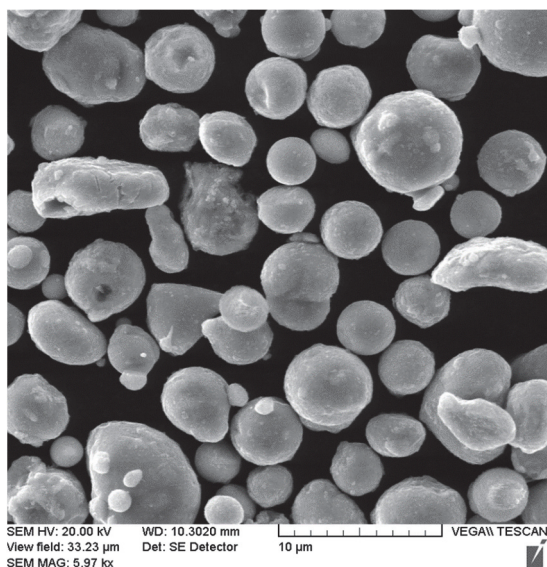


Рис. 3. Отход горячего цинкования – цинковая пыль размером 3–15 мкм

Перед использованием отходов горячего цинкования для получения красок отобранная фракция цинковой пыли подвергалась плющению.

Для оценки коррозионной стойкости покрытий использовался метод снятия катодных и анодных поляризационных кривых и метод импедансной спектроскопии. С целью проведения данных испытаний были получены электроды (20×20 мм), которые вырезались из стального листа толщиной 1,5 мм марки Ст3 с помощью гильотинных ножниц и установок лазерной резки. Поверхность образцов перед нанесением цинксодержащих красок предварительно обрабатывалась в пескоструйном аппарате. Затем образцы обезжиривались в ацетоне, промывались дистиллированной водой и высушивались на воздухе.

Стальные электроды покрывались цинксодержащими составами. Составы композиций и средняя толщина покрытий приведены в табл. 1.

Таблица 1
Состав и толщина покрытий образцов цинксодержащими композициями (условия изготовления – лабораторные; разные партии)

Номер образца и композиции	Форма частиц фракции, 3–15 и 5–15 мкм	Пленкообразователь (связующее)	Средняя толщина пленки, мкм
01; 0.1	Круглая, марка Inst 800, 3–15	Жидкое стекло	89; 92
02; 0.2	Круглая, марка Inst 800, 3–15	Этилсиликатный полимер	72; 50
03; 0.3	Круглая, марка Inst 800, 3–15	Полиакрилат	45; 48
11; 1.1	Отход горячего цинкования, круглая, 5–15	Жидкое стекло	72; 93
12; 1.2	Отход горячего цинкования, круглая, 5–15	Этилсиликатный полимер	48; 46
13; 1.3	Отход горячего цинкования, круглая, 5–15	Полиакрилат	48; 73

Для выявления защитного эффекта связующего на поверхности образца использовали капельный метод. Испытания защитных свойств методом капли проводились с применением раствора уксуснокислого свинца 50 г/дм^3 (ГОСТ 9.302–88). Для этого капля раствора помещалась на поверхность образца и отмечалось время до появления сплошного темного пятна в результате диффузии ионов свинца через связующее к поверхности цинка и протекания реакции контактного выделения свинца.

Время появления сплошного темного пятна характеризует пористость покрытия. Чем больше это время, тем меньше пористость связующего и больше его защитный эффект. Результаты трех измерений каждого образца приведены в табл. 2. Для определений выбирались образцы с одинаковой или близкой толщиной покрытия.

Таблица 2
Средние результаты опытов

Номер образца	Среднее время потемнения основания капли, с
0,1	126,33
0,2	13,4
0,3	9,25
1,1	137,28
1,2	15,11
1,3	10,21

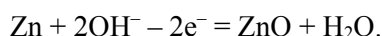
Большее значение среднего времени потемнения основания капли на образцах, покрытых цинксодержащим составом на основе жидкого стекла, по сравнению с красками на основе других связующих, возможно, связано с малой скоростью диффузии ионов Pb^{2+} к поверхности цинка. Пористость покрытия сильно влияет на доступность и смачивание частиц цинка.

Потенциостатическая поляризация применяется при исследованиях металла в пассивном состоянии. Продолжительность выдержки в этом случае определяется по моменту стабилизации анодного тока.

Коррозионные исследования проводили с использованием потенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT 302N в стандартной трехэлектродной ячейке с боковым креплением рабочего электрода (изучаемый образец), насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения (нхсэ) и вспомогательным платиновым электродом. Для расчетов использовалась программное обеспечение «IPC2000». Все потенциалы в работе пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода.

Электрохимическим методом поляризационных кривых определялись потенциалы и токи коррозии образцов в 3%-ном растворе NaCl. Перед снятием поляризационных кривых образец выдерживался в растворе ~25 мин до установления постоянного значения потенциала. Затем проводилась поляризация образца от стационарного потенциала в катодную область со скоростью 1 мВ/с до потенциала ~ -1,3 В (нхсэ). Далее направление развертки изменялось и электрод поляризовался в анодную область до достижения анодной плотности тока ~0,1 А/см², после чего направление развертки потенциала снова изменялось. Таким образом регистрировалось 2 цикла поляризационных кривых в диапазоне потенциалов от ~ -1,3 до ~ -0,9 В (нхсэ).

Поляризационные кривые изученных образцов в 3%-ном растворе NaCl представлены на рис. 4. Составы цинксодержащих покрытий приведены в табл. 1. На анодных ветвях кривых можно отметить нечетко выраженный максимум тока при потенциалах около -1,25 В (отн. нхсэ), который, вероятно, соответствует реакции образования оксида цинка [7, 8] на восстановленной поверхности цинка после катодной поляризации до -1,3 В:



Плотность тока коррозии и потенциал коррозии определяли методом экстраполяции [9] по пересечению экстраполированных прямолинейных участков тафелевских поляризационных кривых. Определенные таким образом значения потенциалов и тока коррозии усредняли по 2 параллельным опытам.

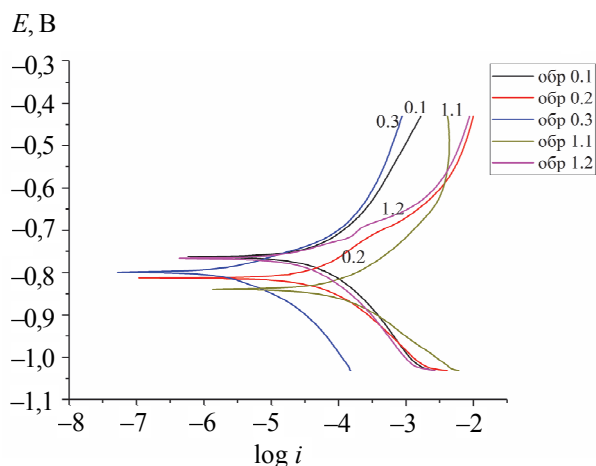


Рис. 4. Катодные и анодные поляризационные кривые, полученные в 3%-ном растворе NaCl, для образцов № 0.1; 0.2; 0.3; 1.1; 1.2, покрытых цинксодержащими составами

Плотности токов коррозии разных образцов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Потенциалы и плотности тока коррозии цинка в 3%-ном растворе NaCl

Номер образца	$E_{корр}$, В	$lg i_{корр}$	$i_{корр}$, А/м ²
0.1	-1,002	-5,8594	0,1382
0.2	-1,012	-6,0733	0,08444
0.3	-1,002	-6,2112	0,06014
1.1	-1,005	-5,9565	0,1105
1.2	-1,005	-6,0680	0,08551
1.3	-1,005	-6,1634	0,06863

Плотность тока коррозии и потенциал коррозии определяли методом экстраполяции [9] по пересечению экстраполированных прямолинейных участков тафелевских поляризационных кривых. Средние значения потенциалов и плотности тока коррозии определяли по 2 параллельным опытам.

При гальваностатическом методе потенциал становится постоянным в течение длительного времени (иногда более 1 сут). Поэтому для всех плотностей тока ограничивались выдержкой 1 ч.

На основании данных электрохимических исследований рассчитывали весовой и глубинный показатели коррозии по формулам [9]:

$$K_m = i_{корр} \cdot q_{Zn} = \frac{i \cdot v \cdot M}{z \cdot F};$$

$$\Pi = \frac{K_m}{\rho} \cdot 8,76,$$

где K_m – весовой показатель коррозии, г/м²·ч; $i_{корр}$ – плотность тока коррозии, А/м²; q_{Zn} – электрохимический эквивалент цинка, г/(А·ч); v – число

молей, моль; M – молярная масса цинка, г/моль; z – число электронов, моль; F – число Фарадея, $F = 26,8$ А·ч/моль; Π – глубинный показатель коррозии, мм/год; ρ – плотность цинка, $\rho = 7,133$ г/см³; 8,76 – коэффициент, учитывающий перевод единиц измерения.

По глубинному показателю коррозии оценивали коррозионную стойкость цинка, пользуясь десятибалльной шкалой (ГОСТ 131819–68). По десятибалльной шкале для оцинкованной стали глубинный показатель коррозии равен 8 баллам стойкости и относится к малостойким покрытиям.

Для цинка весовой и глубинный показатель равны:

$$K_m = 63 \cdot 10^{-2} \cdot 1,22 = \frac{63 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 65,4}{2 \cdot 26,8} = 1,537 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч);}$$

$$\Pi = \frac{1,537}{7,133} \cdot 8,76 = 1,88 \text{ мм/год.}$$

Метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) использовался для изучения коррозии образцов в контакте с 3,5%-ным NaCl [10]. Снятие импедансных спектров проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGNST 302N, оснащённом модулем импедансной спектроскопии FRA 32N. Спектры снимали при значении стационарного потенциала через 1 ч после погружения образцов в раствор, диапазон частот измерения составлял 10^6 – 10^{-2} Гц, амплитуда колебаний – 10 мВ, количество точек на декаду колебаний – 10. На рис. 5 приведены характерные спектры импеданса образцов 1.1, 1.2 и 1.3 в 3%-ном растворе NaCl. Метод основан на представлении, что металл с покрытием при погружении в электролит описывается эквивалентной электрической схемой, в которой емкость и сопротивление соединены параллельно, иными словами, в первый момент соприкосновения с электролитом система может рассматриваться как конденсатор с потерями, в котором металл и электролит являются обкладками, а диэлектрической прокладкой – пассивное покрытие.

Результаты расчетов весового K_m и глубинного Π показателя коррозии по полученным спектрам ЭИС для образцов, покрытых цинковыми красками на основе акрилового связующего, приведены в табл. 4. Для расчетов использовали также данные весовых определений.

По мере увеличения несплошности покрытия и появления участков с прямой проводимостью электролит достигает поверхности металла, и измеряемая емкость будет определяться суммой электрической и электрохимической составляющих. Электрическая емкость мала по величине и не зависит от частоты, а электрохимическая

емкость сильно зависит от частоты и возрастает по величине под воздействием электролита NaCl. Сопротивление зависит от частоты переменного тока в том случае, когда покрытие обладает высокими изоляционными свойствами, что характерно для начального момента воздействия электролита на лакокрасочное покрытие и для покрытий с высокими защитными свойствами.

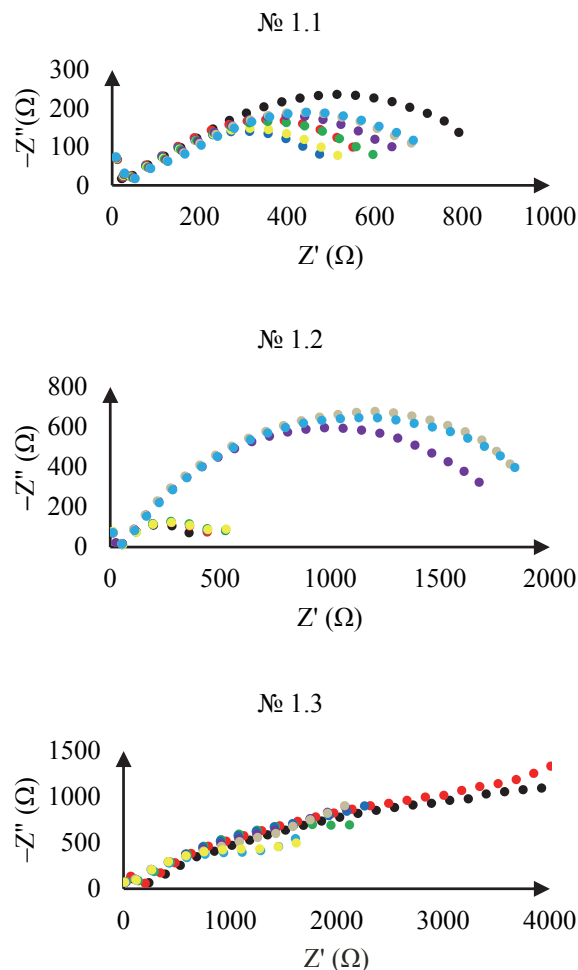


Рис. 5. Импеданс спектры (ЭИС) образцов 1.1, 1.2 и 1.3, полученные через каждый час выдержки в течение восьми часов

Для покрытий с низкими защитными свойствами характерно отсутствие или малая зависимость сопротивления от частоты.

На рис. 5 приведены импеданс спектры (ЭИС) образцов 1.1, 1.2 и 1.3, снятые через каждый час. Как видно из рис. 5, увеличение времени коррозионных испытаний приводит к изменению характера спектров ЭИС. На диаграммах Найквиста помимо первой появляется вторая и другие полуокружности и происходит постепенное увеличение во времени их диаметров, что объясняется увеличением степени экранирования частиц цинка продуктами коррозии.

Таблица 4

**Коррозионная стойкость нескольких образцов, покрытых цинксодержащими составами
в 3%-ном растворе NaCl**

Номер образца	Время опыта τ , ч	Плотность тока коррозии $i_{кор}$, А/м ²	Потеря массы образца Δm , г	Площадь образца S , м ²	Массовый показатель коррозии $K_{m.o}$, г/(м ² ·ч)	Глубинный показатель коррозии Π , мм/год
03	52	0,0615	0,0066	0,006566	0,01933	0,02771
0.3	52	0,0601	0,0088	0,008824	0,02256	0,02374
13	52	0,06218	0,0272	0,006901	0,07580	0,09312
1.3	52	0,06863	0,0307	0,007056	0,08367	0,10279

По результатам определений для данных образцов рассчитан глубинный показатель (табл. 5).

Таблица 5

Плотность тока и глубинный показатель коррозии образцов на основе акрилового связующего

Образец	Время выдержки, ч	Плотность тока коррозии, I , А/см ²	Средний глубинный показатель коррозии Π , мм/год
1.1	2	0,0001878	5,6332
1.1	6	0,0001369	4,1056
1.2	2	0,00007967	2,3895
1.2	6	0,00006989	2,0963
1.3	2	0,000022249	0,6673
1.3	6	0,00002417	0,7248

Заключение. Таким образом, анализ фракционного состава цинковой пыли позволил установить, что размер фракции, представляющий интерес для использования в цинкнаполненных красках, составляет 27% от общей массы отхода. Следует отметить, что отход горячего цинкования – цинковая пыль – является перспективным материалом для изготовления цинксодержащих лакокрасочных покрытий.

Результаты исследования защитных свойств электрохимическим методом показали, что все цинксодержащие составы проявляют высокие антикоррозионные свойства и могут использоваться для защиты стали от коррозии. На основании проведенных определений лучшие антикоррозионные защитные свойства проявили составы на основе акрилового связующего.

Для образцов, покрытых разными цинксодержащими составами, определены плотности токов коррозии, весовые ($K_{m.o}$, г/(м²·ч)) и глубинные показатели коррозии (Π , мм/год), приведенные в табл. 4 и 5.

Литература

1. Сравнение Цинкор-Барьер с другими видами защиты от коррозии [Электронный ресурс] // Сайт компании «Барьер-Цинк». URL: <http://barierzink.by/statie/anticor/sravnenie-s-zinkovaniem/> (дата обращения: 22.10.2019).
2. Forsgren A. Corrosion Control through Organic Coatings. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group LLC, 2006. 167 p.
3. Цинкор – защита металла от коррозии [Электронный ресурс] // Сайт компании «ЦИНКОР». URL: https://zincor-lkm.ru/articles/holodnoe-cinkovanie/obzor_sostavov_holodnogo_tsinkovaniya/#tsink (дата обращения: 22.10.2019).
4. Hare C. H. Zinc-rich primers I: design principles // Journal of Protective Coatings & Linings. 1998. P. 17–38.
5. Павлович А. В., Владенков В. В., Изюмский В. Н. Цинкнаполненные антикоррозионные грунтовки // Лакокрасочная промышленность. 2010. № 3. С. 38–46.
6. Дринберг А. С., Ицко Э. Ф., Калинская Т. В. Антикоррозионные грунтовки. М.: ООО «Пейнт-медиа», 2008. 168 с.
7. Flitt H. J., Schweinsberg D. P. Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, no. 6. P. 1905–1914.
8. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Жигалова К. А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987. С. 56–68.
9. Коррозия и защита металлов: лаб. практикум / сост.: Н. П. Иванова, И. М. Жарский. Минск: БГТУ, 2007. С. 94.
10. Schaefer K., Miszczyk A. Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc // Corrosion Science. 2013. Vol. 66. P. 380–391.

11. Bierwagen G., Hea L., Tallman D. Time-temperature effects in polymer coatings for corrosion protection as analyzed by EIS, Macromolecular Symposia, Special Issue: Coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2002. Vol. 187. P. 909–918.

12. EIS studies of coated metals in accelerated exposure / G. Bierwagen [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. 2003. Vol. 46. P. 148–157.

References

1. *Sravnienie Tsinkor-Bar'er s drugimi vidami zashchity ot korrozii* [Comparison of Zinc-Barrier with other types of corrosion protection]. Available at: <http://barierzink.by/statie/anticor/sravnienie-s-zinkovaniem> (accessed 22.10.2019).

2. Forsgren A. Corrosion Control through Organic Coatings. Boca Raton, FL, Taylor & Francis Group LLC, 2006. 167 p.

3. *Tsinkor – zashchita metalla ot korrozii* [Zinc-metal protection from corrosion]. Available at: https://zincor-lkm.ru/articles/holodnoe-cinkovanie/obzor_sostavov_holodnogo_tsinkovaniya/#tsink (accessed 22.10.2019).

4. Hare C. H. Zinc-rich primers I: design principles. *Journal of Protective Coatings & Linings*, 1998, pp. 17–38.

5. Pavlovich A. V., Ladenkov V. V., Izyumsky V. N. Cinnabarine anti-corrosive primer. *Lakokrashchnaya promyshlennost'* [Paint and varnish industry], 2010, no. 3, pp. 38–46 (In Russian).

6. Drinberg A. S., Itsko E. F., Kalinskaya T. V. *Antikorrozionnye gruntovki* [Anticorrosive primers]. Moscow, Paint-media LLC, 2008. 168 p.

7. Flitt H. J., Schweinsberg D. P. Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 6, pp. 1905–1914.

8. Rosenfel'd I. L., Rubinshtein F. I., Zhigalova K. A. *Zashchita metallov ot korrozii lakokrashchnymi pokryt'yami* [Protection of metals from corrosion by paint and varnish coatings]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. Pp. 56–68.

9. *Korroziya i zashchita metallov: laboratornyy praktikum* [Corrosion and protection of metals: workshop]. Comp. N. P. Ivanova, I. M. Zharsky. Minsk, BSTU Publ., 2007. P. 94.

10. Schaefer K., Miszczyk A. Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc. *Corrosion Science*, 2013, vol. 66, pp. 380–391.

11. Bierwagen G., Hea L., Tallman D. Time-temperature effects in polymer coatings for corrosion protection as analyzed by EIS, Macromolecular Symposia, Special Issue: Coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2002, vol. 187, pp. 909–918.

12. Bierwagen G., Tallman D., Li J., Hea L., Jeffcoate C. EIS studies of coated metals in accelerated exposure. *Progress in Organic Coatings*, 2003, vol. 46, pp. 148–157.

Информация об авторах

Ашуйко Валерий Аркадьевич – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ashuiko@belstu.by

Новикова Лариса Николаевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: novikova@belstu.by

Матыс Владимир Генрихович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vmatys@belstu.by

Урбанович Наталья Ивановна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Порошковая металлургия, сварка и технология материалов». Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: urbanovichbntu@tut.by

Барановский Константин Эдуардович – кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник. Научно-технологический парк Белорусского национального технического университета «Политехник» (220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: baranovsky_metolit@tut.by

Information about the authors

Ashuyko Valeriy Arkad'yevich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ashuiko@belstu.by

Novikova Larisa Nikolaevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: novikova@belstu.by

Matys Vladimir Genrikhovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vmatys@belstu.by

Urbanovich Natalia Ivanovna – PhD (Engineering), Associate Professor, the Department “Powder Metallurgy, Welding and Material Technology”. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosty Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: urbanovichbntu@tut.by

Baranovskiy Konstantin Eduardovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Leading Researcher. Science and Technology Park of Belarusian National Technical University “Polytechnic” (65, Nezavisimosty Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: baranovsky_metolit@tut.by

Поступила 11.11.2019

УДК 676.262.014

**Н. В. Черная, С. В. Карпова, О. А. Мисюров, С. А. Гордейко,
Т. В. Чернышева, С. А. Дашкевич**

Белорусский государственный технологический университет

**СВОЙСТВА МЕЛОВАННЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВИДА И СОДЕРЖАНИЯ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ
В НАНЕСЕННОМ ПОКРЫТИИ**

Установлено, что замена в рецептуре меловальных паст «комплекса» природных связующих веществ, в состав которого входят крахмал окисленный (1,0–3,0 мас. ч.), натрийкарбоксиметилцеллюлоза (0,5–1,0 мас. ч.) и казеиновый клей (1,0–3,0 мас. ч.), на одно синтетическое – карбамидоформальдегидный олигомер КФО, впервые синтезированный на кафедре химической переработки древесины БГТУ, позволяет улучшить свойства мелованных видов бумаги и картона на 3–8%. Об этом свидетельствуют улучшение их белизны на 1–4%, повышение гладкости на 4–13 с, увеличение стойкости поверхности к выщипыванию на 0,1–0,2 мм и возрастание прочности (разрывной длины и сопротивления излому на 50–130 м и 1–2 ч. д. п. соответственно). При этом гидрофобность мелованных видов бумаги и картона, характеризуемой впитываемостью при одностороннем смачивании, снижается на 2–3 г/м².

Показано, что количество КФО в рецептуре меловальной пасты не превышает содержания традиционно используемого природного «комплекса» и находится в пререлах 2,5–7,0 мас. ч. Применение КФО дополнительно позволяет исключить антисептик (0,10–0,20 мас. ч.) из рецептуры меловальной пасты, что обусловлено отсутствием в ней природного «комплекса». Меловальные пасты, содержащие КФО, имеют свойства, удовлетворяющие современным требованиям: вязкость по ВЗ-4 – 13–17 с, содержание сухих веществ – 50–54% и pH – 9,0–10,5.

Применение синтетических связующих веществ вместо природных позволяет развивать перспективное направление в технологии мелования бумаги и картона, основанное, во-первых, на снижении массоемкости нанесенного покрытия и, во-вторых, на экономии связующих веществ в рецептурах меловальных паст за счет повышения их функциональных свойств.

Ключевые слова: карбамидоформальдегидный олигомер, крахмал окисленный, натрийкарбоксиметилцеллюлоза, казеиновый клей, латекс, меловальная паста, бумага, картон, белизна, гладкость, стойкость поверхности к выщипыванию, прочность, гидрофобность.

**N. V. Chernaya, S. V. Karpova, O. A. Misyurov, S. A. Gordeyko,
T. V. Chernysheva, S. A. Dashkevich**

Belarusian State Technological University

**PROPERTIES OF COATED PAPER AND CARDBOARD DEPENDING
ON THE TYPE AND CONTENT OF BINDERS IN THE COATING**

It was found that the replacement of natural binders in the formulation of coating pastes “complex”, which includes oxidized starch (1.0–3.0 pts. wt.), sodium carboxymethyl cellulose (0.5–1.0 pts. wt.) and casein glue (1.0–3.0 pts. wt.) per one synthetic – urea-formaldehyde oligomer, newly synthesized at the Department of Chemical Processing of Wood BSTU, can improve the properties of coated paper and cardboard by 3–8%. This is evidenced by an improvement in their whiteness by 1–4%, an increase in smoothness by 4–13 s, an increase in the resistance of the surface to picking by 0.1–0.2 mm and an increase in strength (breaking length and fracture resistance by 50–130 m and 1–2 h. d. p., respectively). At the same time, the hydrophobicity of coated paper and cardboard, characterized by absorbency during unilateral wetting, is reduced by 2–3 g/m².

It is shown that the amount of urea-formaldehyde oligomer in the formulation of the coating paste does not exceed the content of the traditionally used natural “complex” and is within 2.5–7.0 pts. wt. The use of urea-formaldehyde oligomer additionally eliminates the antiseptic (0.10–0.20 pts. wt.) from the formulation of coating paste, due to the lack of natural “complex” in it. Coating pastes containing urea-formaldehyde oligomer have properties that meet modern requirements: viscosity according to VZ-4 13–17 s, content of dry substances 50–54% and pH 9.0–10.5.

The use of synthetic binders instead of natural allows to develop a promising direction in the technology of coating paper and cardboard, based, firstly, on reducing the mass intensity of the coating and, secondly, on the economy of binders in the formulations of coating pastes by increasing their functional properties.

Key words: urea-formaldehyde oligomer, oxidized starch, sodium carboxymethylcellulose, casein glue, latex, chalk paste, paper, cardboard, whiteness, smoothness, surface resistance to plucking, strength, hydrophobicity.

Введение. Бумага и картон с нанесенным на их поверхность мелованным покрытием относятся к высококачественным видам продукции, предназначенным для печати. Крупнотоннажными потребителями разнообразных видов такой продукции являются пищевая, косметическая, фармацевтическая и другие отрасли промышленности. Кроме того, их широко используют на полиграфических предприятиях при выпуске книжно-журнальной и рекламной продукции, а также в качестве основного материала для упаковки обуви, галантерейных изделий, мебели, бытовой техники и многих других промышленных товаров и изделий. Мировой объем производства мелованных видов картона ежегодно превышает 650 млн т и постоянно увеличивается [1].

Мелованное покрытие, нанесенное на поверхность бумаги и картона, позволяет улучшить эксплуатационные свойства производимой продукции и создать принципиально новые материалы, отличающиеся областью применения.

Эффективность печатных процессов зависит от многих факторов, среди которых основными являются свойства бумаги и картона [2–7] и нанесенного на их поверхность мелованного покрытия [8], а также способ печати [9–11]. Для печати используют различные печатные формы. Основные способы печати классифицируют следующим образом: печать высокая (типографская, флексографическая), плоская (офсетная, литографская, фототипия, ди-лито), глубокая (глубокая, металлографская, тампонная) и трафаретная (трафаретная, шелкотрафаретная, ротаторная – ризография). Дополнительно необходимо текстовую информацию можно наносить без использования печатных форм следующими способами: электрофотография (ксерография, лазерная технология), электрография (электростатика), ионография, магнитография, термография и фотография, печать струйная (непрерывная, капельная) и сублимация. Во всех случаях на качество печати существенное влияние оказывают состав и свойства мелованного покрытия.

При нанесении мелованных (пигментных) покрытий поверхность бумаги и картона из макропористой становится микропористой [12]. Это означает, что если до нанесения покрытия размер пор составлял 1–10 мкм, то после нанесения – 0,1–0,6 мкм. Поэтому мелованное покрытие увеличивает равномерность и красочность печати, а также повышает в десятки раз гладкость бумаги и картона. Пигментное покрытие снижает прозрачность бумаги и элементарных слоев картона (ЭСК), в связи с чем появляется возможность снизить на 15–20% массовую нагрузку бумаги и ЭСК, а также заменить часть целлюлозы макулатурой или

древесной массой без ущерба для качества выпускаемой продукции.

Мелованное покрытие является качественным в том случае, если оно обеспечивает комплекс требований, предъявляемых к конечной продукции – мелованным видам бумаги и картона. Особое значение имеют массовая нагрузка, толщина, стойкость поверхности к выщипыванию, шероховатость, гладкость, белизна, непрозрачность и влажность. Мелованное покрытие может быть одно-, двух- и трехслойным. Массовая нагрузка каждого слоя мелованного покрытия зависит от состава и свойств меловальной пасты, нанесенной на поверхность бумаги-основы и ЭСК.

Существующие требования к рецептурам и свойствам меловальных паст и получаемых из них покрытий основаны на совместимости используемых компонентов, каждый из которых играет требуемое значение – пигментирующее, связующее, диспергирующее, стабилизирующее, антисептическое, структурообразующее, реологическое и т. д.

Меловальную пасту получают путем смешивания отдельных компонентов, расход которых составляет, мас. ч.: пигменты – 100,0 (в том числе: каолин отбеленный фракционированный – 85,0, мел природный (или барий серноокислый) – 15,0 (15,0)), связующие – 20,5–39,0 (в том числе: латекс синтетический каучуковый – 16,0–32,0, крахмал и продукты его модификации – 1,0–3,0, натрийкарбоксиметилцеллюлоза – 0,5–1,0, казеиновый клей – 1,0–3,0), диспергатор (гексаметафосфат натрия) – 0,3–0,6, антисептик – 0,1–0,2, стабилизатор (стеарат кальция) – 1,0, пеногаситель (аэросил) – 0,005–0,006, оптический отбеливатель – 0,2–0,4, регулятор pH – 0,1–1,0 (натр едкий – 0,1–0,4, аммиачная вода – 1,0, карбамид – 0,1–0,5). Аналогичная рецептура меловальной пасты принята к внедрению в условиях филиала «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои». Это предприятие ориентировано на выпуск полиграфического картона марок SBB и FBB. Мелованный картон этих марок отличается от немелованного улучшенными печатными свойствами за счет присутствующего на его поверхности мелованного покрытия. Регламентируемыми показателями качества являются белизна (норма – не менее 85%), гладкость (не менее 250 с) и стойкость поверхности мелованного покрытия к выщипыванию (не менее 2,2 мм).

Полиграфический картон (далее – картон) относится к многотоннажным и высококачественным видам мелованной продукции, среди которой повышенным потребительским спросом пользуется трехслойный картон марок SBB и FBB. Картон получают путем нанесения на его поверхность мелованного покрытия. Для расширения области

применения картона практикуют изменять его массовую от 210 до 375 г/м². При этом на долю каждого ЭСК (покровного, среднего и основного) приходится третья часть от общей массовости картона.

Характерной особенностью составов ЭСК, имеющих массовую от 70 до 125 г/м², является то, что для их получения используют первичные волокнистые полуфабрикаты, к числу которых относятся беленые виды целлюлозы и химико-термомеханической массы (БХТММ). Для получения картона марок SBB и FBB покровный и основной слои изготавливают из целлюлозы беленой, а для средних слоев применяют разные волокнистые полуфабрикаты: для картона марки SBB используют целлюлозу беленую, а для картона марки FBB – БХТММ. Поэтому картоны марок FBB и SBB существенно отличаются, во-первых, видом используемого в среднем слое волокнистого сырья и, во-вторых, технологией мелования. Указанные две особенности позволяют производить на одном оборудовании картоны марок FBB и SBB, отличающиеся потребительскими свойствами и областью применения.

Процесс мелования может быть одно- или двухсторонним. Кратность нанесения меловальной пасты на каждую поверхность картона (со стороны покровного и/или основного слоев) можно увеличивать от одного до трех. Количество каждого нанесенного однократного мелованного покрытия можно уменьшать от 30 до 5 г/м² или увеличивать от 5 до 30 г/м².

Технология получения мелованного картона марок FBB и SBB состоит из двух основных технологических блоков.

Первый блок включает технологию изготовления немелованного трехслойного картона – используют первичные волокнистые полуфабрикаты (целлюлозу и БХТММ) и проклеивающие вещества. Второй блок обеспечивает получение целевого продукта в виде мелованного картона после нанесения меловальной пасты на поверхность немелованного картона. Поэтому свойства мелованного картона существенно зависят от рецептуры меловальной пасты и ее количества, нанесенного на поверхность бумаги и ЭСК в целом и картона марок SBB и FBB в частности.

Картон марки SBB применяют в пищевой промышленности для производства упаковочных материалов типа «Тетрапак». Он является трехслойным с односторонним мелованием. На поверхности покровного слоя, изготовленного из целлюлозы беленой, находится мелованное покрытие (30 г/м²), полученное путем последовательного трехкратного нанесения меловальной пасты в количестве 5, 10 и 15 г/м² в качестве первого, второго и третьего слоев соответственно.

Картон марки FBB используют в полиграфической, косметической и фармацевтической промышленности. Он является трехслойным с двухсторонним мелованием. Для получения покровного (верхнего) и основного (нижнего) слоев используют целлюлозу беленую, а для среднего слоя – БХТММ.

Процесс мелования при получении картона марки FBB аналогичен процессу мелования картона марки SBB. Отличие состоит в том, что в первом случае осуществляют двухстороннее мелование (со стороны покровного и основного слоев), а во втором случае – одностороннее (со стороны покровного слоя).

Целлюлозные суспензии покровного и основного слоев немелованного картона проклеиваются синтетическими эмульсиями АКД или АСА (расход 2–3 кг/т) в нейтральной среде. Это позволяет придать поверхности немелованного картона регламентируемую гидрофобность, которую характеризуют впитываемостью при одностороннем смачивании (норма не более 30 г/м²). Необходимую белизну (норма не менее 80%) покровному слою картона придает целлюлоза белая.

Адгезионные свойства мелованного покрытия характеризуют стойкостью поверхности покровного слоя к выщипыванию (норма не менее 2,2 мм). Этот показатель существенно зависит от рецептуры и свойств меловальной пасты, нанесенной на поверхность бумаги и ЭСК. Особую роль играют присутствующие минеральные пигменты (100 мас. ч.) и связующие вещества (20,5–39,0 мас. ч.). Остальные компоненты, суммарное количество которых является небольшим и составляет 1,7005–3,206 мас. ч., являются обязательными, поскольку они оказывают на меловальную пасту диспергирующее (0,3–0,6 мас. ч.), антисептическое (0,1–0,2 мас. ч.) и стабилизирующее (1,0 мас. ч.) действия.

Дополнительно меловальная паста содержит пеногаситель (0,005–0,006 мас. ч.), оптический отбеливатель (0,2–0,4 мас. ч.) и регулятор pH (0,1–1,0 мас. ч.).

Нерешенной проблемой в технологии мелования является проблема, связанная с увеличением адгезии мелованного покрытия к поверхности бумаги и ЭСК при одновременном повышении эффективности «связывания» всех присутствующих частиц и в особенности основных компонентов – минеральных пигментов. Эту роль выполняют различные соединения (природные и синтетические), которые условно называют связующими [1, 8].

Природными связующими являются различные соединения [13] – крахмал и продукты его модификации, натрийкарбоксиметилцеллюлоза и казеиновый клей. Они отличаются структурой,

степенями полимеризации и замещения, а также физико-химическими свойствами и эффективностью воздействия на компоненты меловальной пасты и адгезионную способность последней. К основным их недостаткам относятся ограниченный срок хранения и повышенная склонность к нежелательному развитию микроорганизмов, делающих меловальную пасту непригодной для использования.

Синтетическими связующими являются латексы синтетические каучуковые [8] – бутадиевстирольные, винилацетатные и акриловые. Введение в структуру этих соединений карбоксильных групп, как показано в работах [14–16], улучшает их стабильность, связующую и пленкообразующую способность, а также красковосприимчивость.

Отсутствие научно обоснованных технических решений по замене природных связующих на синтетические обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

К перспективным способам улучшения свойств меловальных паст относится, по нашему мнению [17–22], способ, основанный на использовании в их рецептуре нового связующего, представляющего собой карбамидоформальдегидный олигомер КФО и позволяющего частично или полностью заменить традиционно используемые природные и синтетические связующие.

Цель исследования – изучение свойств мелованных видов бумаги и картона в зависимости от вида и содержания связующих в нанесенном покрытии.

Для достижения поставленной цели решены следующие основные задачи:

– изучены свойства пигментов – каолина $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, карбоната кальция CaCO_3 и бария сернокислого BaSO_4 , что позволило определить особенности их использования в рецептурах меловальных паст;

– исследованы свойства приготовленных образцов меловальных паст, отличающихся рецептурой за счет замены традиционно используемых трех природных связующих (крахмала окисленного, натрийкарбоксиметилцеллюлозы и казеинового клея) на одно новое синтетическое КФО, что позволило улучшить свойства меловальной пасты;

– изучены свойства мелованных образцов бумаги и ЭСК в зависимости от вида и содержания связующих (природных и синтетических) в нанесенных на их поверхность меловальных пастах, что позволило рекомендовать к практическому использованию рецептуры меловальных паст, обеспечивающих улучшение свойств нанесенного мелованного покрытия.

Основная часть. Объектами исследования являлись меловальные пасты, отличающиеся

содержанием исследуемых связующих веществ (природных и синтетических), и полученные с их использованием образцы мелованной бумаги и элементарных слоев картона (ЭСК).

Предметами исследования выступали процессы когезии и аутогезии в меловальных пастах, а также процесс адгезии мелованного покрытия к поверхности бумаги и ЭСК.

Меловальные пасты готовили по стандартной методике [8] путем смешивания ее компонентов, мас. ч.: пигменты – 100,0 (в том числе: каолин – 85,0, карбонат кальция (или барий сернокислый) – 15,0 (15,0)), связующие – 20,5–39,0 (в том числе: а) традиционные: латекс синтетический каучуковый (далее – латекс) – 16,0–32,0, крахмал окисленный – 1,0–3,0, натрийкарбоксиметилцеллюлоза NaКМЦ – 0,5–1,0, казеиновый клей – 1,0–3,0; б) новое: карбамидоформальдегидный олигомер КФО – 2,5–7,0), диспергатор – 0,3–0,6, антисептик – 0,10–0,20, стабилизатор – 1,0, пеногаситель – 0,005–0,006, оптический отбеливатель – 0,2–0,4, регулятор pH – 0,1–0,4.

Минеральные пигменты, доля которых в рецептуре меловальной пасты составляла 100 мас. ч., применяли для повышения гладкости и непрозрачности бумаги и картона, а также для увеличения впитывающей способности печатных красок. Качество мелованного покрытия во многом зависит от степени дисперсности используемых пигментов. Поэтому в данной работе применяли такие высокодисперсные соединения, как каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 19607-74), карбонат кальция CaCO_3 (ГОСТ 4530-76) и барий сернокислый BaSO_4 (ГОСТ 3158-75). Содержание минеральных пигментов в рецептурах меловальных паст было постоянным и составляло 100 мас. ч. в т. ч.: каолин – 85,0, карбонат кальция (барий сернокислый) – 15,0 (15,0).

Связующие вещества, содержание которых в образцах меловальных паст увеличивали от 20,5 до 39,0 мас. ч., представляли собой полимерные соединения природного и синтетического происхождения.

В качестве природных связующих веществ использовали (существующая технология): крахмал окисленный (ГОСТ 54647-2011), NaКМЦ (ГОСТ 25130-82) и казеиновый клей ГОСТ 3056-90); их содержание в образцах меловальной пасты изменяли в пределах 1,0–3,0, 0,5–1,0 и 1,0–3,0 мас. ч. соответственно.

В качестве синтетических связующих применяли традиционно используемый латекс марки БС-50 (ГОСТ 15080-77) и новое соединение, разработанное на кафедре химической переработки древесины БГТУ и представляющее собой карбамидоформальдегидный олигомер КФО [22, 23]. Содержание латекса в исследуемых рецептурах меловальных паст составляло

16,0, 24,0 и 32,0 мас. ч. (существующая технология), а содержание КФО – 2,5, 4,5 и 7,0 мас. ч. (исследуемые технологии).

Связующие вводили в меловальную пасту после диспергирования пигментов.

Диспергатор, содержание которого в меловальной пасте составляло 0,3, 0,4 и 0,6 мас. ч., способствовал предотвращению агрегированию частиц пигментов, что обеспечивало стабильность свойств образцов меловальных паст. В качестве диспергатора использовали гексаметафосфат натрия (ГОСТ 20291-80).

Вспомогательные вещества обеспечивали образцам меловальных паст антисептические свойства, характеризующиеся отсутствием роста микроорганизмов из-за присутствия природных связующих, а также стабильность, белизну и вязкость. Для этого применяли 0,15 мас. ч. антисептического препарата ХМФ (ГОСТ 23787.9-2019), 1,0 мас. ч. стабилизатора (стеарат кальция по ТУ 2232-002-57149839-07), 0,2 и 0,4 мас. ч. оптического отбеливателя (ГОСТ 27404-87), а также 0,1 и 0,4 мас. ч. регулятора pH, в качестве которого брали натр едкий (ГОСТ 55064-2012). Дополнительно в состав меловальной пасты вводили 0,005 и 0,006 мас. ч. пеногасителя, в качестве которого использовали МАСС-3 (ГОСТ 22295).

Образцы мелованной бумаги и ЭСК изготавливали путем нанесения образцов меловальных паст на поверхность бумаги-основы (ГОСТ 9094-89), имеющей массовую нагрузку 70 г/м². Образцы меловальных паст отличались рецептурой за счет изменения содержания в них связующих: а) природных, используемых по существующей технологии и представляющих собой крахмал окисленный, натрийкарбоксиметилцеллюлозу NaКМЦ и казеиновый клей; б) синтетических, к числу которых относится традиционно используемый синтетический каучуковый латекс (далее – латекс) и новое соединение в виде карбамидоформальдегидного олигомера КФО, впервые полученного на кафедре химической переработки древесины БГТУ [22, 23].

Для нанесения образцов меловальных паст на поверхность бумаги-основы и ЭСК использовали моделирующее оборудование – лабораторную меловальную установку (Германия), оснащенную регулируемыми наносящей и высушивающей системами. Процесс мелования осуществляли в соответствии с инструкцией, прилагаемой к данному оборудованию. Массовая нагрузка нанесенного мелованного покрытия составляла 30 г/м².

Немелованные образцы бумаги-основы и ЭСК имели необходимую прочность, которую характеризовали разрывной длиной и сопротивлением излому. Эти показатели составляли 5400 м и 26 ч. д. п. соответственно, что удовлетворяло их

регламентируемым значениям: разрывная длина – не менее 5000 м и сопротивление излому – не менее 20 ч. д. п. Пористость анализируемых образцов находилась в пределах 10–11 г/м². Гидрофобность немелованных образцов бумаги-основы и ЭСК характеризовали таким показателем, как впитываемость при одностороннем смачивании: она составляла 20–22 г/м², что соответствовало нормируемым значениям 15–30 г/м².

Свойства мелованных образцов бумаги и ЭСК характеризовали стандартными показателями. Массовую нагрузку определяли по ISO 536-1995, толщину – на приборе ТБК-Т (Украина) по ISO 534-2005, белизну – на спектрофотометре «Колир» (Украина) по ISO 2470-1999, гладкость – на приборе для определения шероховатости по Бендсену (Швеция) по ISO 8791-4-1992 и стойкость поверхности к выщипыванию – на печатной машине (Великобритания) по ISO 3783-1980.

Результаты и их обсуждение. Исследования проводили в три этапа:

- на первом этапе изучали свойства пигментов – каолина $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, карбоната кальция $CaCO_3$ и бария сернокислого $BaSO_4$;

- на втором этапе исследовали свойства приготовленных образцов меловальных паст, отличающихся рецептурой за счет замены традиционно используемых природных связующих (крахмала окисленного (1,0–3,0 мас. ч.), NaКМЦ (0,5–1,0 мас. ч.) и казеинового клея (1,0–3,0 мас. ч.) на новое синтетическое КФО (2,5–7,0 мас. ч.) при одновременном уменьшении содержания латекса от 32,0 до 16,0 мас. ч.;

- на третьем этапе изучали свойства мелованных образцов бумаги и ЭСК в зависимости от рецептуры меловальных паст, отличающихся видом и содержанием связующих.

Ниже приведены результаты исследования по каждому выполненному этапу.

Первый этап. Выявлено, что исследуемые пигменты (каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, карбонат кальция $CaCO_3$ и барий сернокислый $BaSO_4$) имели кристаллическое строение, но различную форму.

Каолин состоял из гексагональных пластинок с соотношением толщина : длина 1 : 10. Карбонат кальция состоял из кристаллов игольчатой формы.

Частицы исследуемых пигментов отличались размером D_{cp} . Их средний диаметр составлял, мкм: $D_{cp} \leq 2$ для каолина, $D_{cp} \leq 1,8$ для карбоната кальция и $D_{cp} \leq 0,5$ для бария сернокислого.

Установлено, что частицы каолина и карбоната кальция не обладали одинаковыми «покрывными» свойствами и не давали одинаковые результаты при меловании.

Каолин по сравнению с другими пигментами (карбонатом кальция и барием сернокислым)

легче диспергируется благодаря высокой удельной поверхности и почти полному отсутствию растворимых солей. Минимальное количество химических солей или ионов, адсорбированных частицами каолина, наличие свободных валентных связей на поверхности частиц, появившихся в результате химического или механического разрушения минеральных кристаллов исходного каолина, обуславливают вязкость и тиксотропию каолиновых дисперсий, а также характер взаимодействия с дефлокулирующими реагентами и другими компонентами меловальных паст.

Исследуемые пигменты отличаются способностью к диспергированию. Установлено, что они располагаются в упорядоченной убывающей последовательности: каолин > барий серноокислый > карбонат кальция.

Следовательно, доля каолина в рецептурах меловальных паст должна быть максимальной. Поэтому обоснованным является его содержание 85 мас. ч. и более, в то время как доля второго пигмента (бария серноокислого или карбоната кальция) не должна превышать 15 мас. ч. Присутствие в рецептуре меловальных паст бария серноокислого (или карбоната кальция) снижает вязкость меловальной пасты, а также придает образцам мелованной бумаги и ЭСК не только улучшенную белизну и непрозрачность, но и хорошую впитывающую способность по отношению к печатным краскам.

Второй этап. Приготовленные в лабораторных условиях меловальные пасты, как видно из табл. 1, содержали традиционные (образцы 1–4) и новое КФО (образцы 5–10) связующие. Содержание пигментов было постоянным и составляло 100 мас. ч. Отличие приготовленных 10 образцов меловальных паст состояло в том, что 60%-ная пигментная суспензия содержала 85,0 мас. ч. каолина (образцы 1–10) и 15,0 мас. ч. карбоната кальция (образцы 1, 2, 5–7) или бария серноокислого (образцы 3, 4, 8–10).

Образцы 1–4 содержали минимальное (18,8 мас. ч.) и максимальное (39,6 мас. ч.) количество традиционно применяемых связующих:

– природных в виде крахмала окисленного (1,0 мас. ч. в образцах 1 и 3 и 3,0 мас. ч. – в образцах 2 и 4), NaKMЦ (0,5 мас. ч. в образцах 1 и 3 и 1,0 мас. ч. – в образцах 2 и 4) и казеинового клея (1,0 мас. ч. в образцах 1 и 3 и 3,0 мас. ч. – в образцах 2 и 4);

– синтетического в виде латекса, доля которого составляла, мас. ч.: 16,0 для образцов 1 и 3 и 32,0 для образцов 2 и 4.

Образцы 5–10 содержали новое синтетическое связующее КФО в количестве 2,5 мас. ч. (образцы 5 и 8), 4,5 мас. ч. (образцы 6 и 9) и 7,0 мас. ч. (образцы 8 и 10) вместо традиционно используемого «комплекса» природных соединений,

включающего крахмал окисленный, NaKMЦ и казеиновый клей, индивидуальное содержание которых находилось в установленных пределах 1,0–3,0, 0,5–1,0 и 1,0–3,0 мас. ч. соответственно.

Вторым связующим в образцах 5–10 являлся латекс. Его содержание составляло, мас. ч.: 16,0 для образцов 5 и 8, 24,0 для образцов 6 и 9 и 32,0 для образцов 7 и 10.

Поэтому суммарное содержание связующих в рецептуре исследуемых меловальных паст составляло, мас. ч.: 18,8 для образцов 5 и 8, 28,9 для образцов 6 и 9 и 39,6 для образцов 7 и 10.

Содержание диспергатора в рецептуре меловальных паст обычно находится в пределах 0,3–0,6 мас. ч. Поэтому в приготовленных меловальных пастах он присутствовал в следующих количествах, мас. ч.: 0,3 для образцов 1, 3, 5 и 8, 0,4 для образцов 6 и 9 и 0,6 для образцов 2, 4, 7 и 10.

Содержание вспомогательных веществ, к числу которых относятся антисептик, стабилизатор, пеногаситель, оптический отбеливатель и регулятор pH, было постоянным и соответствовало их минимальному и максимальному расходам, пропорциональным количествам присутствующих пигментов и связующих веществ. Поэтому содержание вспомогательных веществ в рецептурах меловальных паст составляло, мас. ч.: антисептик – 0,1 и 0,2, стабилизатор – 1,0, пеногаситель – 0,005 и 0,006, оптический отбеливатель – 0,2 и 0,4 и регулятор pH – 0,1 и 0,4.

Следует отметить, что традиционно используемый «комплекс» природных связующих веществ (крахмал окисленный, NaKMЦ и в особенности казеиновый клей), содержащийся в образцах 1–4, требуют присутствия в меловальной пасте антисептика (0,10–0,20 мас. ч.), что обусловлено необходимостью предотвращения роста микроорганизмов. Поэтому при замене этого природного «комплекса» на новое синтетическое связующее КФО исчезает необходимость применения антисептика.

Антипептик отсутствовал в рецептурах меловальных паст образцов 5–10. Поэтому исключение антисептика и коррекция содержания других соединений (стабилизатора, пеногасителя, оптического отбеливателя и регулятора pH) позволяет уменьшить содержание вспомогательных веществ в меловальных пастах от 1,705–2,006 до 1,305–1,806 мас. ч., что имеет важное практическое значение.

Из табл. 1 видно, что замена «комплекса» природных связующих на одно новое синтетическое КФО позволяет исключить из рецептуры меловальных паст антисептик. Поэтому суммарное содержание компонентов, необходимых для приготовления меловальной пасты, уменьшается от 120,505–141,606 до 120,105–141,406 мас. ч., т. е. на 0,2–0,4 мас. ч.

Суммарное содержание остальных компонентов (пигментов, диспергатора, антисептика, стабилизатора, пеногасителя, оптического отбеливателя и регулятора pH) может оставаться без изменения или уменьшаться от 120,505–141,606 до 120,105–141,406 мас. ч., что имеет важное практическое значение для предприятий, выпускающих мелованные виды бумажной и картонной продукции.

Третий этап. Меловальные пасты, полученные в лабораторных условиях по существующей (образцы 1–4) и исследуемым (образцы 5–10) технологиям, наносили на поверхность бумага-основы и ЭСК, массовую нагрузку которых 70 г/м². Немелованные образцы бумага-основы и ЭСК имели необходимые прочность и гидрофобность. Прочность характеризовали разрывной длиной (норма не менее 5000 м) и сопротивлением излому (норма не менее 20 ч. д. п.). Немелованные образцы бумага-основы и ЭСК имели разрывную длину 5400 м и сопротивление излому 26 ч. д. п. Гидрофобность исследуемых образцов оценивали по такому показателю, как впитываемость при одностороннем смачивании. Она находилась в пределах 20–22 г/м², что соответствовало требуемым значениям (норма 15–30 г/м²).

Массовую нагрузку нанесенных меловальных паст, отличающихся рецептурой, была постоянной и составляла $30 \pm 0,5$ г/м².

Мелованные образцы бумага и ЭСК имели массовую нагрузку $100 \pm 0,5$ г/м². Их свойства приведены в табл. 2. К регламентируемым показателям

качества относятся белизна (норма не менее 85%), гладкость (не менее 250 с) и стойкость поверхности к выщипыванию (не менее 2,2 мм). Дополнительно для них определяли прочность, которую характеризовали разрывной длиной и сопротивлением излому. Рецептуры существующих составов меловальных паст (образцы 1–4) основаны на том, что роль связующих выполняют одновременно природные (крахмал окисленный, NaКМЦ и казеиновый клей) и синтетические (латекс) соединения. Показатели качества полученных мелованных образцов бумага и ЭСК соответствовали установленным нормам (табл. 2).

Исследуемые рецептуры меловальных паст (образцы 5–10) включали связующие вещества только синтетического происхождения (нового КФО и традиционно используемого латекса), что позволяло полностью заменить «комплекс» природных (крахмал окисленный, NaКМЦ и казеиновый клей) и, следовательно, антисептик. Об этом свидетельствует сопоставительный анализ данных, представленных в табл. 1 и 2.

Из табл. 2 видно, что показатели качества мелованных образцов бумага и ЭСК (образцы 5*–10*), полученных по исследуемым технологиям с использованием образцов меловальных паст 5–10, представленных в табл. 1, имеют положительный «запас» по сравнению с образцами 1*–4*, меловальные пасты которых соответствовали, как показано в табл. 1, существующим технологиям (образцы 1–4).

Таблица 2

Свойства мелованных образцов* бумага и ЭСК в зависимости от рецептуры меловальных паст, изготовленных по существующей (образцы 1–4) и исследуемым (образцы 5–10) технологиям

Номер мелованных образцов* бумага и ЭСК	Белизна, %	Гладкость, с	Стойкость поверхности к выщипыванию, мм	Разрывная длина, м	Сопротивление излому, ч. д. п.	Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²
Существующая технология (в рецептуре меловальных паст использовали «комплекс» природных (крахмал окисленный, NaКМЦ и казеиновый клей) и синтетическое (латекс) связующие вещества)						
1*	85	250	2,3	5250	24	20
2*	86	252	2,2	5270	23	19
3*	87	251	2,3	5260	25	21
4*	88	253	2,2	5280	24	20
Исследуемые технологии (в рецептуре меловальных паст применяли новое соединение КФО вместо «комплекса» природных связующих веществ и использовали синтетическое (латекс))						
5*	86	254	2,4	5300	25	18
6*	87	256	2,3	5350	24	19
7*	88	258	2,2	5380	23	20
8*	87	256	2,4	5370	24	18
9*	88	260	2,3	5280	23	20
10*	89	263	2,2	5290	23	21

Обнаруженный положительный эффект относится к таким показателям, как белизна (улучшается на 1–4%), гладкость (повышается на 4–13 с), стойкость поверхности к выщипыванию (увеличивается на 0,1–0,2 мм), разрывная длина (возрастает на 50–130 м), сопротивление излому (повышается на 1–2 ч. д. п.) и впитываемость при одностороннем смачивании (снижается на 2–3 г/м²). Эти данные свидетельствуют о практической возможности замены «комплекса» природных связующих веществ (крахмал окисленный, NaКМЦ и казеиновый клей) на одно новое синтетическое КФО.

На данном этапе исследования показано, что присутствие в рецептурах меловальных паст нового синтетического связующего КФО в количестве 2,5–7,0 мас. ч. является альтернативной заменой сразу трех природных связующих веществ (существующая технология), мас. ч.: 1,0–3,0 крахмала окисленного, 0,5–1,0 NaКМЦ и 1,0–3,0 казеинового клея.

Полученные положительные эффекты по улучшению каждого показателя качества мелованных образцов бумаги и ЭСК с применением нового синтетического вещества КФО можно объяснить следующим образом.

Во-первых, в структуре молекулы КФО присутствуют положительно заряженные азотсодержащие группы [21, 22]. Это способствует не только повышению прочности «связывания» отрицательно заряженных частиц пигментов между собой за счет электростатического взаимодействия, но и формированию на поверхности бумаги и картона равномерного пигментного покрытия, частицы которых находятся на максимально близком расстоянии друг от друга. Это позволяет повысить белизну и гладкость мелованной бумаги и ЭСК.

Во-вторых, молекулы КФО в отличие от природных (как правило, высокомолекулярных) связующих веществ (крахмал окисленный, NaКМЦ и казеиновый клей) имеют пониженную молекулярную массу и, следовательно, меньшие размеры. Поэтому, соприкасаясь с микропористой структурой бумаги и картона, они способны глубже и в большем количестве проникать в имеющиеся у них поры и капилляры, равномерно заполняя поверхностные слои. Такое взаимодействие увеличивает адгезию мелованного покрытия к обработанной поверхности, поэтому повышается стойкость поверхности покровного слоя к выщипыванию, а также уменьшается впитываемость при одностороннем смачивании.

В-третьих, невысокие размеры молекул синтетического олигомера КФО по сравнению с природными, обладающих достаточно большой степенью полимеризации, способствуют максимальному сохранению в структуре обработанного

покровного слоя межволоконных связей благодаря предотвращению удаления волокон друг от друга в присутствии дисперсионной среды (воды). Это предотвращает частичную потерю прочности у мелованных видов бумаги и картона и, следовательно, способствует максимальному сохранению у них разрывной длины и сопротивления излому на уровне первоначальных значений (до мелования).

Следует дополнительно обратить внимание на особенности процесса мелования и влияния нанесенного покровного слоя на такие свойства мелованной бумаги и ЭСК, как белизна, гладкость, стойкость поверхности к выщипыванию, разрывная длина, сопротивление излому и впитываемость при одностороннем смачивании.

Белизна бумаги-основы имеет большое значение, так как она является определяющим свойством для готовой мелованной бумажной и картонной продукции. Это обусловлено тем, что масса наносимого мелованного покрытия, как правило, недостаточна для полного исключения влияния белизны бумаги-основы и поверхностного слоя картона. Нанесение покрытий массой 30 г/м² улучшает на 1–3% белизну мелованных образцов бумаги и ЭСК, в то время как массовость мелованного покрытия, не превышающая 5 г/м², является, как отмечают авторы работы [1], недостаточной для превышения этого показателя по сравнению с немелованной бумагой и ЭСК.

Гладкость немелованных видов бумаги-основы и ЭСК не должна превышать определенного предела (примерно 70 с), выше которого наблюдается ухудшение закрепления мелованного покрытия на их поверхности. Повышение гладкости мелованных видов бумаги и ЭСК можно объяснить полным устранением их первоначальной шероховатости за счет использования мелованного слоя.

Стойкость поверхности к выщипыванию зависит от адгезионных свойств мелованного покрытия к поверхности бумаги-основы и ЭСК. Одним из основных факторов является эффективность электростатического взаимодействия компонентов меловальной пасты с волокнами, из которых сформирована структура бумаги-основы и ЭСК.

Прочность мелованных видов бумаги и картона определяется глубиной проникновения компонентов меловальной пасты в структуру бумаги и картона и их физико-химическими свойствами. Прочность бумаги-основы и ЭСК определяется межволоконными связями, которые зависят от степени фибрилляции волокон.

Пористость немелованных видов бумаги и ЭСК характеризует возможность проникновения компонентов меловальной пасты в структуру материала. Значительное влияние на пористость

оказывает степень помола волокнистой суспензии. При увеличении степени помола уменьшаются пористость и средний диаметр внутренних пор.

Впитывающая способность материала зависит от его пористости и степени проклейки (гидрофобности). Бумага-основа и ЭСК должны иметь такую впитывающую способность, которая обеспечивала бы надежное закрепление мелованного покрытия на его поверхности, но в то же время не ограничивала бы проникновение жидкости со связующими веществами в поверхностные его слои. Это связано с тем, что смачивающая жидкость (вода) ослабляет силы сцепления пигмента с поверхностью обрабатываемого материала. Впитываемость при одностороннем смачивании для материала, на поверхность которого наносят меловальную пасту, должна находиться в пределах 15–30 г/м².

Результаты исследования свидетельствуют о реальной возможности дальнейшего развития перспективного направления в технологии мелования бумаги и картона. Это направление базируется на одновременном решении пяти актуальных проблем:

1) снижение массоемкости мелованного покрытия от 30 до 10–15 г/м² и более, но не менее 5 г/м² по данным авторов [1];

2) замена 2,5–7,0 мас. ч. «комплекса» природных связующих веществ (крахмал окисленный, натрийкарбоксиметилцеллюлоза и казеиновый клей и др.) на адекватное количество одного синтетического, к числу которых относится новое соединение в виде карбамидоформальдегидного олигомера КФО;

3) уменьшение содержания в меловальных пастах от 2,5–7,0 до 1,5–4,0 мас. ч. и более не только природных связующих веществ (существующая технология), но и их заменителей (новых синтетических, в том числе карбамидоформальдегидного олигомера КФО (разработанная технология));

4) исключение антисептика (0,1–0,2 мас. ч.) из рецептуры меловальной пасты, содержащей КФО, благодаря повышению ее устойчивости к росту микроорганизмов из-за отсутствия природного «комплекса»;

5) минимизация содержания традиционно используемого синтетического связующего вещества (латекса).

Заключение. Показана практическая возможность замены «комплекса» природных связующих веществ, в состав которого входят крахмал окисленный (1,0–3,0 мас. ч.), натрийкарбоксиметилцеллюлоза (0,5–1,0 мас. ч.) и казеиновый клей (1,0–3,0 мас. ч.), на одно синтетическое соединение – карбамидоформальдегидный олигомер КФО, впервые синтезированный на кафедре химической переработки древесины БГТУ. Его количество в рецептуре меловальной пасты не превышает содержания традиционно используемого природного «комплекса» и находится в пределах 2,5–7,0 мас. ч. Применение КФО дополнительно позволило исключить из рецептуры меловальных паст антисептик (0,10–0,20 мас. ч.), что обусловлено отсутствием в них природного «комплекса», способствующего нежелательному росту микроорганизмов.

Исследованные меловальные пасты имели свойства, удовлетворяющие современным требованиям: вязкость по ВЗ-4 – 13–17 с, содержание сухих веществ – 50–54% и pH – 9,0–10,5.

Свойства образцов бумаги и картона, в меловальном покрытии которых присутствует КФО вместо природного «комплекса», превышают регламентируемые значения в среднем на 3–8%. Об этом свидетельствуют улучшение белизны на 1–4%, повышение гладкости на 4–13 с, увеличение стойкости поверхности к выщипыванию на 0,1–0,2 мм и возрастание разрывной длины и сопротивления излому на 50–130 м и 1–2 ч. д. п. соответственно. При этом гидрофобность мелованных образцов бумаги и элементарных слоев картона, характеризующая впитываемостью при одностороннем смачивании, снижается на 2–3 г/м². Изменение вида и содержания связующих веществ позволяет развивать перспективное направление в технологии мелования бумаги и картона, основанное, во-первых, на снижении массоемкости нанесенного покрытия и, во-вторых, на экономии связующих веществ в рецептурах меловальных паст за счет замены природных связующих на синтетические.

Литература

1. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит / ВНИИБ; П. С. Осипов [и др.]. СПб.: Политехника, 2006. 499 с.
2. Черная Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона: монография. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.
3. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Химия и технология «СКИФ» для бумаги. М.: МГУЛ, 2010. 91 с.
4. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учеб. пособие. СПб.: СПб ГТУРП, 2013. 151 с.

5. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives Bicu I. // *Macromol. Mater. Eng.* 2000. No. 280/281. P. 47–53.
6. Шабиев Р. О., Смолин А. С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы: учеб. пособие. СПб.: СПб ГТУРП, 2012. 80 с.
7. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Межволоконные электростатические связи в бумаге // *Химия растительного сырья.* 2012. № 3. С. 197–202.
8. Бондарев А. И. Производство бумаги и картона с покрытием. М.: Лесная промышленность, 1985. 192 с.
9. Киппхан Г. Энциклопедия по печатным средствам информации. Технология и способы производства; пер. с нем. М.: МГУИ, 2003. 1280 с.
10. Kotitschke G. “Triple star” – The State of the Art and Most Efficient Production Line in the World for Woodfree Cjfted Papers. Voith, 2002. 186 p.
11. Остреров М. А., Курятников А. Б., Кудряшова Г. И. Факторы, определяющие качество прохождения бумаги через печатную машину // *Целлюлоза. Бумага. Картон.* 1993. № 1. С. 26–27.
12. Loretzen & Wetter. Paper Testing and Process Optimization. L & Handbook, 2000. 218 p.
13. Eklund. Die Vorgange unter dem Schaber beim Glattachaber-Streichen // *Wochenblatt für Papierfabrikation.* 1978. No. 18. S. 709–714.
14. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980. 295 с.
15. Блинкова Т. Ф., Бондарев А. И. Новые бутадиевстирольные латексы для покрытий мелованной бумаги // *Целлюлоза. Бумага. Картон.* 1987. № 2. С. 5–9.
16. Терехина И. Л. Использование сополимеров на основе винилацетата в качестве связующих покрытий мелованной бумаги: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. М., 1983. 18 с.
17. Влияние массеомкости и состава элементарных слоев полиграфического картона на его потребительские свойства / Н. В. Черная [и др.] // *Технология органических веществ: материалы 83-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), Минск, 4–15 февр. 2019 г.* Минск: БГТУ, 2019. С. 36–38.
18. Влияние рецептуры меловальной пасты на свойства полиграфического картона / Н. В. Черная [и др.] // *Технология органических веществ: материалы 83-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), Минск, 4–15 февр. 2019 г.* Минск: БГТУ, 2019. С. 39–41.
19. Жолнерович Н. В., Черная Н. В., Кот Ю. В. Влияние композиционного состава меловальной пасты на свойства мелованной бумаги // *Труды БГТУ. Сер. IV. Химия, технология орган. веществ и биотехнология,* 2010. Вып. XVIII. С. 193–196.
20. Влияние композиционного состава меловальной пасты на свойства полиграфических видов бумаги / Т. В. Попеня [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. IV. Химия, технология орган. веществ и биотехнология,* 2011. Вып. XIX. С. 152–154.
21. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical paper properties // *Proceeding of BSTU. No. 4. Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology.* 2014. P. 125–127.
22. Жолнерович Н. В., Николайчик И. В., Черная Н. В. Повышение эффективности применения карбамидоформальдегидных олигомеров в производстве технических видов бумаги из вторичного волокнистого сырья // *Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы III Междунар. науч.-техн. конф., Архангельск, 9–11 сент. 2015 г. / Северный Арктический федерат. ун-т имени М. В. Ломоносова.* Архангельск: ИД САФУ, 2015. С. 224–229.
23. Карпова С. В., Черная Н. В. Изучение свойств мелованной бумаги при замене природного связующего на новое синтетическое // *Химия и химическая технология переработки растительного сырья: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 10–15 окт. 2018 г.* Минск: БГТУ, 2018. С. 187–191.

References

1. Osipov P. S. *Tekhnologiya tselyulozno-bumazhnogo proizvodstva. V 3 t. T II. Proizvodstvo bumagi i kartona. Ch. 2. Osnovnyye vidy i svoystva bumagi, kartona, fibry i drevesnykh plit* [Technology of pulp and paper production. Vol. Production of paper and cardboard. Part 2. The main types and properties of paper, cardboard, fiber and wood boards]. St. Petersburg, Politekhnik Publ., 2006. 499 p.
2. Chernaya N. V. *Teoriya i tekhnologiya kleyenykh vidov bumagi i kartona* [Theory and technology of glued types of paper and cardboard]. Minsk, BGTU Publ., 2009. 394 p.
3. Kozhevnikov S. Yu., Koverninsky I. N. *Khimiya i tekhnologiya «SKIF» dlya bumagi* [Chemistry and technology “SKIF” for paper]. Moscow, MGUL Publ., 2010. 91 p.

4. Khovanskiy V. V., Dubovyy V. K., Keyzer P. M. *Primeneniye khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona* [Use of chemical excipients in the production of paper and cardboard]. St. Petersburg, St. Petersburg GTURP Publ., 2013. 151 p.
5. Bicu I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives. *Macromol. Mater. Eng.* 2000, no. 280/281, pp. 47–53.
6. Shabiev R. O., Smolin A. S. *Analiz elektrokineticheskikh parametrov* [Analysis of electrokinetic parameters of paper mass]. St. Petersburg, St. Petersburg GTURP Publ., 2012. 80 p.
7. Kozhevnikov S. Yu., Koverninskiy I. N. Inter-Fiber electrostatic bonds in paper. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 3, pp. 197–202 (In Russian).
8. Bondarev A. I. *Proizvodstvo bumagi i kartona s pokrytiyem* [Production of coated paper and cardboard]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1985. 192 p.
9. Kippkhan G. *Entsiklopediya po pechatnym sredstvam informatsii. Tekhnologiya i sposoby proizvodstva* [Encyclopedia of printed media. Technology and methods of production]. Moscow, MGUP Publ., 2003. 1280 p.
10. G. Kotitschke “Triple star” – *The State of the Art and Most Efficient Production Line in the World for Woodfree Papers Cjfted*. Voith, 2002. 186 p.
11. Ostrerov M. A., Kuryatnikov A. B., Kudryashova G. I. Factors determining the quality of paper passing through the printing machine. *Tselyuloza. Bumaga. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard], 2012, no. 3, pp. 26–27 (In Russian).
12. Loretzen & Wetter. *Paper Testing and Process Optimization. L & Handbook*, 2000. 218 p.
13. Eklund. Die Vorgange beim unter dem Schaber Glattachaber-Streiche. *Wochenblatt für Papierfabrikation*. 1978, no. 18, ss. 709–714.
14. Eliseeva V. I. *Polimernyye dispersii* [Polymer dispersions]. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 295 p.
15. Blinkova T. F., Bondarev A. I. New SBR deteksi the coating of art paper. *Tselyuloza. Bumaga. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard], 1987, no. 2, pp. 5–9 (In Russian).
16. Terekhina I. L. *Ispol'zovaniye sopolimerov na osnove vinilatsetata v kachestve svyazuyushchikh pokrytiy melovannoy bumagi. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [The use of copolymers based on vinyl acetate as binder of the coatings of coated paper. Abstract of thesis cand. of tech. sci.]. Moscow, 1983. 18 p.
17. Chernaya N. V., Fleischer, L. V., Chernysheva T. V., Misyurov O. A., Karpova S. V. [Influence of mass capacity and composition of elementary layers of printed cardboard on its consumer properties]. *Materialy 83-y nauch.-tekhn. konf. professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunar. uchastiyem) “Tekhnologiya organicheskikh veshchestv”* [Materials of the 83rd Scientific and Technical Conf. by the researchers and postgraduates (with international participation) “Technology of organic substances”]. Minsk, 2019, pp. 36–38 (In Russian).
18. Chernaya N. V., Fleischer, L. V., Chernysheva T. V., Karpova S. V., Misyurov O. A. [Influence of the formulation of chalk paste on the properties of printed cardboard]. *Materialy 83-y nauch.-tekhn. konf. professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunar. uchastiyem) “Tekhnologiya organicheskikh veshchestv”* [Materials of the 83rd Scientific and Technical Conf. by the researchers and postgraduates (with international participation) “Technology of organic substances”]. Minsk, 2019, pp. 39–41 (In Russian).
19. Zholnerovich N. V., Chernaya N. V., Kot Yu. V. The influence of the composition of the chalk paste on the properties of coated paper. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry, Organic Substances Technology and biotechnology, 2010, issue XVIII, pp. 193–196 (In Russian).
20. Papienia, T. V., Drapeza A. A., Chernaya N. V., Zholnerovich N. V. [The influence of the composition of the chalk paste on the properties of coated paper. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, 2010, issue XIX, pp. 152–154 (In Russian).
21. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical properties of paper. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. IV, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 125–127 (In Russian).
22. Zholnerovich N. V., Nikolaichik V. I., Chernaya N. V. Improving the efficiency of the use of urea-formaldehyde oligomers in the production of technical types of paper from secondary fibrous raw materials. *Materialy Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. “Problemy mekhaniki tsellyulozno-bymaznykh materialov”* [Materials of the International Scientific and Technical Conf. “Problems of mechanics of pulp and paper materials”], Arkhangel'sk, 2015, pp. 224–229 (In Russian).
23. Karpova S. V., Chernaya N. V. Studying the properties of coated paper when replacing a natural binder with a new synthetic. *Materialy dokladov Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. “Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya pererabotki rastitel'nogo syr'ya”* [Reports materials International Scientific and Technical Conference “Chemistry and chemical technology of processing of plant raw”]. Minsk, 2018, pp. 187–191 (In Russian).

Информация об авторах

Черная Наталья Викторовна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chornaya@belstu.by

Карпова Светлана Валерьевна – ассистент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: aspirantura.bgtu@tut.by

Мисюров Олег Александрович – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: omisurov@mail.ru

Гордейко Светлана Александровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sveta_gordeiko@mail.ru

Чернышева Тамара Владимировна – старший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chernysheva@belstu.by

Дашкевич Светлана Аркадьевна – стажер младшего научного сотрудника кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Dashkevich@belstu.by

Information about the authors

Chernaya Natalia Viktorovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chornaya@belstu.by

Karпова Svetlana Valerievna – assistant lecturer, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aspirantura.bgtu@tut.by

Misyurov Oleg Aleksandrovich – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: omisurov@mail.ru

Gordeyko Svetlana Aleksandrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sveta_gordeiko@mail.ru

Chernysheva Tamara Vladimirovna – Senior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chernysheva@belstu.by

Dashkevich Svetlana Arkad'yevna – trainee Junior researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashkevich@belstu.by

Поступила 04.11.2019

УДК 633.584.1(047.31)

Л. А. Сергеенко¹, А. С. Логвинова², В. С. Болтовский¹
¹Белорусский государственный технологический университет
²ООО «Фермент»

ПОДГОТОВКА СОЛОМЫ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР К БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

Приведены результаты исследований по предварительной обработке соломы зерновых культур (пшеницы яровой и тритикале) гидротермическим, термokatалитическим, автокаталитическим методами и под воздействием электромагнитного поля СВЧ. Полученные результаты свидетельствуют о возможности их применения для предварительной подготовки соломы перед дальнейшей биотехнологической переработкой.

Для практической реализации в кормопроизводстве и при микробиологической переработке соломы в этанол целесообразно использование предварительной гидротермической обработки пропариванием. При переработке с целью получения этилового спирта гидротермическая предобработка соломы может быть проведена аналогично стадии разваривания зернового сырья перед «осахариванием». Предварительная обработка соломы повышает ее перевариваемость и эффективность применения при силосовании, например, смесей зеленой массы растений и соломы.

Ключевые слова: солома зерновых культур, гидротермическая предобработка, термokatалитическая предобработка, автогидролиз, СВЧ-обработка.

L. A. Sergeenko¹, A. S. Logvinova², V. S. Boltovskiy¹
¹Belarusian State Technological University
²ООО “Ferment”

GRAIN CROPS STRAW PREPARING FOR BIOTECHNOLOGICAL PROCESSING

The results of studies on pretreatment of grain crops straw (spring wheat and triticale) by the following methods: hydrothermal, thermocatalytic, autocatalytic and under the influence of electromagnetic field of microwave are presented. The obtained results indicate the possibility of using these methods for the preliminary preparation of straw before further biotechnological processing.

For practical implementation in feed production and for microbiological processing of straw into ethanol, it is advisable to use hydrothermal treatment by evaporation. When processing to obtain ethyl alcohol, hydrothermal pretreatment of straw can be carried out similarly to the stage of boiling of grain raw materials before “saccharification”. Pretreatment of straw can improve the efficiency of its use in fodder production in silage, for example, mixtures of green mass of plants and straw.

Key words: grain straw, hydrothermal pretreatment, thermocatalytic pretreatment, autohydrolysis, microwave treatment.

Введение. В мировом земледелии зерновые и зернобобовые культуры занимают ведущее место среди сельскохозяйственной продукции. Ежегодно в мире в процессе сбора и переработки сельскохозяйственных культур образуется 4–5 млрд т растительных отходов, которые являются уникальным источником высокомолекулярных углеводов [1].

В Республике Беларусь после сбора урожая в среднем образуется 10,0–10,5 млн т отходов, значительную часть которых (около 7 млн т) составляет солома зерновых культур [2]. На подстилку и корм для животных, утепление ферм и укрытие буртов, на производство удобрений и топлива ориентировочно используется от 20 до 25% от всего объема производства соломы пшеницы [3, 4]. Таким образом, создается сырьевая база в объемах, достаточных для развития технологии

глубокой переработки биополимеров растительной биомассы для получения ценной продукции с высокой добавленной стоимостью [5].

Основными компонентами растительных клеток являются целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. Компонентный состав соломы обуславливает производство из нее разнообразных ценных продуктов, что в последние десятилетия стало одним из основных направлений интенсивных исследований и разработок [5–10].

Химический состав соломы неоднороден и изменяется в зависимости от вида культуры (пшеница, рожь, овес, рапс и т. д.), климатической зоны, времени посева (яровая, озимая, яровая, озимая-стерновка), способов уборки, обмолота, хранения и других факторов [9].

Солома является ценным сырьем для получения при ее биотехнологической переработке

белоксодержащих кормовых добавок, биоэтанола и других ценных продуктов.

Основная часть. Наиболее ценной для кормления животных является солома яровых культур благодаря высокому содержанию сырого протеина и жира. Однако прочный лигноуглеводный комплекс соломы и высокое содержание лигнина (13,9–14,8%) определяют ее низкую перевариваемость (целлюлоза переваривается менее чем на 50%, протеин – на 15–25% [11]) и реакционную способность [12–17].

Вследствие этого скармливание соломы в неподготовленном виде малоэффективно, а

переработка химическими и микробиологическими методами затруднена, поэтому для повышения их эффективности проводят предварительную обработку различными *методами*: физическими, химическими, биологическими и комбинированными. Они обеспечивают разрушение кристаллической структуры целлюлозы, гидролиз гемицеллюлозы и (или) удаление лигнина, увеличение поверхности целлюлозы [6, 18].

Сравнительная оценка наиболее эффективных способов предварительной обработки растительных отходов сельскохозяйственного производства представлена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика различных методов предварительной обработки соломы и других видов растительного сырья

Метод обработки, параметры	Эффективность	Преимущества	Недостатки	Источник
Ультразвуковое излучение (20 кГц, 40 с)	Разрушение надмолекулярной структуры целлюлозы, олигомеризация полисахаридов, частичное превращение олигомеров в мономеры (в зависимости от мощности воздействия)	Нет загрязнения окружающей среды, высокая эффективность, интенсификация процесса	Необходимо специальное оборудование	[19]
γ-Облучение (доза облучения, МГр: 0,6–2,0)	Повышение содержания легкогидролизуемых полисахаридов; превращение полисахаридов в олигомеры	Нет загрязнения окружающей среды, удовлетворительная эффективность	Необходимо специальное оборудование, энергоёмкость	[20, 21]
СВЧ-обработка (2450 ± 50 МГц, 3%-ный раствор H ₂ SO ₄)	Превращение полисахаридов в олигомеры; увеличение количества редуцирующих веществ в растворе	Высокая эффективность, интенсификация процесса	То же	[22, 23]
Термообработка (160–200°C; 5–9 ч)	Повышение реакционной поверхности целлюлозы	Доступность в реализации	Невысокая эффективность	[24, 25]
«Паровый взрыв», автогидролиз-взрыв (220–230°C; 2,5–3,0 мин; давление 6,6 МПа; быстрое снижение до атмосферного)	Изменение физической структуры сырья, гидролиз гемицеллюлозы и образование водорастворимых олиго- и моносахаридов, отделение лигнина	Высокая эффективность	Эффективен не ко всем видам лигноцеллюлозных материалов, необходимо специальное оборудование	[26–29]
Различные виды измельчения (сдвиговые деформации – размол в шаровых мельницах, молотковых дробилках, на вибромельнице; экструдирование; истирание – вальцевание)	Нарушение физической структуры растительной ткани	Удовлетворительные эффективность и производительность	Высокая энергоёмкость, рекристаллизация целлюлозы при увлажнении, недостаточная производительность	[30–34]
Измельчение и истирание в процессе ферментализации (с обработкой целлюлазами)	Повышение выхода моносахаридов при ферментативном гидролизе	Высокая эффективность	Недостаточно высокая производительность, инактивация ферментов	
Обработка концентрированными минеральными кислотами (20–60°C): H ₂ SO ₄ (65–75%) и HCl (40–42%)	Набухание и гидролитическое растворение целлюлозы	То же	Загрязнение среды, низкая плотность целлюлозы, ее деструкция, необходимость нейтрализации и регенерации кислот, коррозия оборудования	[34–40]

Окончание табл. 1

Характеристика различных методов предварительной обработки соломы и других видов растительного сырья

Метод обработки, параметры	Эффективность	Преимущества	Недостатки	Источник
Обработка разбавленными минеральными кислотами (60–150°C; 0,5%-ный раствор H ₂ SO ₄)	Гидролиз гемицеллюлоз	Не нужна регенерация, быстрота, высокая производительность	Недостаточная эффективность, коррозия оборудования	
Обработка кадоксеном (20–60°C) и другими растворителями	Растворение целлюлозы	Высокая эффективность	Высокая стоимость, вредность, загрязнение среды, необходимость регенерации, пожаро- и взрывоопасность	[41–44]
Щелочная обработка (20–23%-ный раствор щелочи; 0,5–23%-ный раствор щелочи; 120°C; 30 мин)	Набухание и увеличение поверхности целлюлозы. Разрыв лигноуглеводных связей, делигнификация	То же	Эффективна не ко всем видам лигноцеллюлозных материалов, загрязнение окружающей среды, необходимость нейтрализации	[41, 45]

Среди физических методов подготовки соломы широкое распространение получили измельчение, гранулирование, брикетирование, запаривание, которые привлекательны простотой в исполнении и не предполагают больших затрат.

Лучший эффект по сравнению с физическими достигается при химических способах обработки кислотами и щелочами различной концентрации, известью, кальцинированной содой, аммиаком и другими, а также органическими растворителями, что приводит к структурным изменениям целлюлозы и нарушению связей в лигноцеллюлозном комплексе, а также позволяет повысить гидролизуемость и усвояемость соломы в 1,5–2 раза.

Однако применяемые для осуществления этих способов химические реагенты, как правило, токсичны, взрывопожароопасны, требуют достаточно сложного аппаратного оформления, необходимости регенерации или нейтрализации реагентов, вызывают коррозию оборудования и имеют другие недостатки, затрудняющие их широкое использование.

Биологическую предобработку целесообразно применять для биодegradации лигнина ферментными препаратами, содержащими лакказы, или культурами микроорганизмов (мицелиальных грибов), продуцирующих лакказы и ксиланазы. Однако значительная длительность биологической обработки (10–14 сут) и отсутствие высокопроизводительного технологического оборудования ограничивает ее применение для промышленной реализации [46].

В то же время биологическая обработка соломы методами силосования, ферментации

и биоконверсии способствует улучшению вкусовых качеств соломы, а соответственно и повышению поедаемости и сопровождается обогащением полноценным белком и витаминами [9].

Комплексный подход по переработке соломы реализован в работе [48] и позволяет получить корм с высокой биологической ценностью благодаря сочетанию механического, барометрического и химического воздействия.

В данной статье приведены результаты выполненных нами исследований по подготовке соломы зерновых культур различными методами (гидротермическим, термokatалитическим, автокаталитическим и под воздействием электромагнитного поля СВЧ) к последующей биотехнологической переработке. Исследования проводили на образцах соломы пшеницы и тритикале. Содержание полисахаридов в соломе этих видов отличается несущественно (табл. 2).

Таблица 2

Компонентный состав исходной соломы

Наименование показателя	Содержание, % от массы а. с. с.	
	солома пшеницы	солома яровой тритикале
Сумма полисахаридов	56,6	54,0
В т. ч.:		
ЛГПС	25,4	17,0
ТГПС	31,2	37,0
целлюлоза	37,2	37,6
пентозаны	21,6	12,9
Лигнин	17,8	19,2
Зольность	3,1	5,5

В исходной соломе и после ее предобработки различными методами определяли содержание легко- и трудногидролизуемых полисахаридов (ЛГПС и ТГПС), в обработанной соломе – содержание редуцирующих веществ (РВ) общепринятыми методами анализа, применяемыми в химии и химической технологии растительного сырья [40].

Гидротермическую обработку осуществляли пропариванием соломы в течение 6–8 ч, термокаталитическую – с использованием 0,5%-ного раствора серной кислоты при 100, 120 и 140°C в течение 2–16 ч, обработку методом автогидролиза – при температуре 160, 170 и 180°C в течение 1 ч. Для интенсификации процесса термокаталитическую обработку проводили в присутствии 2,5%-ного раствора серной кислоты с использованием СВЧ-энергии (частота 2400 МГц) при продолжительности 6–9 с (температура соответственно 95–140°C).

Установлено, что при гидротермической обработке соломы пшеницы пропариванием в течение 6 и 8 ч содержание ЛГПС составило 19,5 и 17,1% от массы абсолютно сухого сырья (а. с. с.), ТГПС – 26,9 и 24,6%, соответственно. Произошло уменьшение содержания ЛГПС на 33% (с повышением количества моносахаридов) и ТГПС – на 21% по сравнению с исходной. Предварительная гидротермическая обработка соломы пропариванием не приводит к существенному изменению соотношения ЛГПС к ТГПС, однако уменьшение содержания ТГПС повышает эффективность ее последующей переработки.

Термокаталитическую предварительную обработку соломы на примере тритикале и пшеницы озимой проводили с использованием в качестве катализатора 0,5%-ного раствора серной кислоты при атмосферном давлении и температуре 100°C.

В фильтрате после термокаталитической обработки при продолжительности 2–16 ч определяли концентрацию РВ до и после инверсии. Повышение концентрации РВ в гидролизате после его инверсии только на 0,1% свидетельствует о том, что при указанных условиях происходит гидролитическая деструкция полисахаридов соломы с преимущественным содержанием

в растворе моносахаридов при незначительном образовании олигосахаридов.

Максимальный выход РВ (19,1%) достигается при продолжительности термокаталитической обработки соломы в течение 8 ч, при увеличении продолжительности процесса содержание РВ уменьшается вследствие вторичных превращений моносахаридов.

В то же время в соломе после термокаталитической обработки при оптимальных условиях содержание ЛГПС (16,9%), ТГПС (27,8%), суммарное содержание полисахаридов (44,7%) и относительное увеличение содержания ЛГПС по отношению к ТГПС после обработки свидетельствуют о возможности использования такого способа для повышения эффективности дальнейшей переработки.

Повышение реакционной способности соломы тритикале с одновременным увеличением выхода РВ происходит при повышении температуры термокаталитической предобработки под давлением. Например, при температуре процесса 120°C выход РВ составляет 12,5% от а. с. с. при продолжительности 120 мин, а максимальный выход моносахаридов достигается при температуре 140°C при такой же продолжительности (15,2%).

При увеличении продолжительности процесса происходит снижение выхода РВ вследствие вторичных превращений моносахаридов.

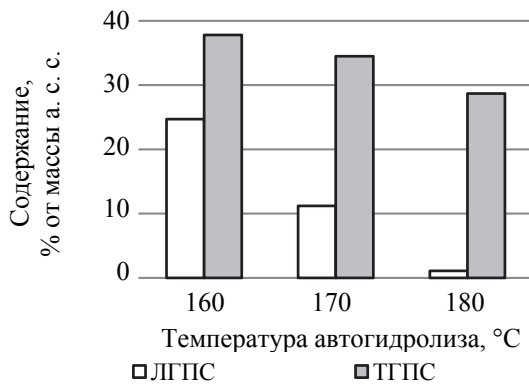
Термокаталитическая обработка соломы тритикале при повышенных температурах приводит к повышению эффективности процесса гидролиза полисахаридов с образованием максимального содержания РВ и уменьшению содержания ЛГПС и ТГПС по сравнению с исходным (табл. 3). При этом суммарное остаточное содержание полисахаридов после термокаталитической обработки достаточно для последующей переработки. Предварительную обработку соломы тритикале для гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов гемицеллюлоз и повышения реакционной способности целлюлозы проводили методом автогидролиза при продолжительности процесса 1 ч, варьируя значения температуры 160, 170, 180°C.

Таблица 3

Содержание полисахаридов соломы тритикале до и после термокаталитической обработки при температуре 120 и 140°C

Продолжительность, мин	Температура гидролиза, °C	Содержание, % от массы а. с. с.		
		ЛГПС	ТГПС	сумма полисахаридов
в исходном сырье				
30	120	17,0	37,0	54,0
60		16,4	31,2	47,6
120		10,3	28,7	39,0
30	140	4,5	29,5	34,0
60		10,3	27,2	37,5
120		5,3	25,3	30,6
		0,3	17,8	18,2

Содержания ЛГПС и ТГПС в целлюлигнине после автогидролиза соломы пшеницы приведено на диаграмме (рисунок). При температуре 180°C в наибольшей степени происходит гидролиз ЛГПС (гемицеллюлоз), что позволяет рассматривать его как метод предварительной обработки для деструкции гемицеллюлоз и последующего ферментативного гидролиза ТГПС целлюлигнина сырья.



Содержание ЛГПС и ТГПС в целлюлигнине соломы пшеницы после автогидролиза

Для интенсификации процесса гидролиза и повышения выхода РВ проводили СВЧ-обработку соломы тритикале в присутствии раствора серной кислоты. Предварительные эксперименты показали, что использование серной кислоты концентрацией 0,5% не обеспечивает получения высокого выхода редуцирующих веществ при применяемых условиях обработки, поэтому исследования проводили в присутствии 2,5%-ного раствора серной кислоты.

Результаты гидролиза соломы тритикале при различных условиях СВЧ-обработки приведены в табл. 4. Максимальный выход РВ (24,6% от массы а. с. с.) из соломы, пропитанной 2,5%-ным раствором серной кислоты, достигается при продолжительности СВЧ-обработки 9 с (температура 140°C). При этом в целлюлигнине сохраня-

ется достаточно высокое содержание полисахаридов (26,92%) для дальнейшей переработки. Применение СВЧ-нагрева для осуществления процесса гидролиза полисахаридов обеспечивает максимальный выход моносахаридов при существенной интенсификации процесса.

Таблица 4

Влияние СВЧ-обработки на гидролитическую деструкцию полисахаридов соломы тритикале

Условия СВЧ-гидролиза		Выход РВ, % от массы а. с. навески		Содержание углеводов в остатке после гидролиза, % от массы а. с. с.
		до инверсии	после инверсии	
продолжительность, с	температура, °C			
6	95	10,01	12,81	37,65
7	120	16,80	19,02	32,82
8	130	19,95	23,20	29,60
9	140	21,08	24,60	26,92

Заключение. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения исследованных методов предварительной подготовки соломы (гидротермического, термокаталитического, автокаталитического, под воздействием СВЧ-энергии) перед ее дальнейшей биотехнологической переработкой.

В то же время для практической реализации в кормопроизводстве и для микробиологической переработки соломы в этанол наиболее целесообразно использование гидротермической обработки пропариванием. При переработке с целью получения этилового спирта гидротермическая предобработка соломы может быть проведена аналогично стадии разваривания зернового сырья перед «осахариванием». Предварительная обработка соломы повышает ее перевариваемость и эффективность применения при силосовании, например, смесей зеленой массы растений и соломы.

Литература

1. Сеницын А. П., Гусакова А. В., Черноглазов В. М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов. М.: Изд. Моск. ун-та, 1995. 217 с.
2. Шишенок М. В. Высокмолекулярные соединения. Минск: Выш. шк., 2012. 535 с.
3. Заяц Е. М. Основы электротехнических методов обработки влажных кормов. Минск: Ураджай, 1977. 216 с.
4. Родькин О. И. Экологическая оценка и потенциал использования соломы зерновых культур в качестве биотоплива // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия Экономика и экологический менеджмент. 2013. № 3 (14). URL: <http://economics.ihbt.ifmo.ru/file/article/11347.pdf>. (дата обращения: 25.10.2019).
5. Новый справочник химика и технолога. В 12 томах. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ: в 2 ч. Ч. II / под ред. В. А. Столяровой. СПб.: АНОНПО «Профессионал», 2007. 1142 с.
6. Глубокая переработка биомассы и отходов сельскохозяйственного производства: научный аналитический обзор / В. С. Тихонравов [и др.]. М.: ФГБНУ «Росинформагротех», 2014. 252 с.

7. Перспективы использования биотехнологий в аграрной сфере Единого Экономического Пространства / Э. Ф. Мустафина [и др.]. М.: ООО «Угрешская типография», 2014. 136 с.
8. Lynd L. R., Wyman C. E., Gerngross T. U. Biocommodity Engineering // *Biotechnology Progress*. N. Y.: American Institute of Chemical Engineers. 1999. No. 15. P. 777–793.
9. The realm of cellulases in biorefinery development / A. K. Chandel [et al.] // *Critical Reviews in Biotechnology*. BPCA Raton, Fla.: CRC Press. 2012. No. 32 (3). P. 187–202.
10. Применение соломы зерновых культур на удобрение в Томской области / И. Б. Сорокин [и др.] // *Рекомендации / ГНУ СибНИИТ СО РАСХН. Департамент социально-экономического развития села Томской области*. Томск, 2004. 10 с.
11. Малков М. Солома – один из резервов в условиях недостатка кормов // *Белорусское сельское хозяйство*. 2015. № 8 (160). URL: <http://agriculture.by/articles/zivotnovodstvo/soloma-odin-iz-rezervov-v-usloviyah-nedostatka-kormov> (дата обращения: 25.10.2019).
12. Каткевич Р. Г., Каткевич Ю. Ю., Лиепиня Д. Э. Ферментативный гидролиз полисахаридов древесины и соломы. 5. Сравнение ферментативной гидролизуемости соломы, предварительно обработанной водяным паром и растворами щелочей // *Химия древесины*. 1980. № 4. С. 47–56.
13. Xylan derivatives from steam exploded lignocellulosic resources – structure and properties / N. Raushenberg [et al.] // *Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc.* 1990. Vol. 31, no. 1. P. 650–652.
14. Коваленко В. И. Кристаллическая целлюлоза: структура и водородные связи // *Успехи химии*. 2010. Т. 79, № 3. С. 261–272.
15. Enhanced enzymatic hydrolysis of poplar bark by combined use of gamma ray and dilute acid for bioethanol / Chung Byung Yeoup [et al.] // *Radiat. Phys. And Chem.* 2012. Vol. 81, no. 8. P. 1003–1007.
16. Ультрамикростроение и надмолекулярная структура древесной матрицы / К. Г. Боголицын [и др.] // *Химия растительного сырья*. 2012. № 3. С. 37–44.
17. Харина М. В., Терехова Л. М., Емельянов В. М. Состав, структура и перспективы энергоресурсосберегающей переработки соломы злаковых культур // *Вестник технологического университета*. 2014. № 12. С. 170.
18. Калунянц К. А., Шаненко Е. Ф., Зайцев Л. В. Современные способы ферментативного гидролиза целлюлозосодержащих материалов // *Итоги науки и техники*. 1981. Т. 1. 185 с.
19. SubhedarPreeti B., GogateParag R. Intensification of enzymatic hydrolysis of lignocellulose using ultrasound for efficient bioethanol production: a review // *Ind. and Eng. Chem. Res.* 2013. No. 34. P. 11816–11828.
20. Пономарев А. В., Ершов Б. Г. Фундаментальные аспекты радиационно-термических превращений целлюлозы и растительной биомассы // *Успехи химии*. 2012. № 10 (81). С. 918–935.
21. Коротченко К. А., Шарпатый В. А. Свободнорадикальные механизмы радиационной деструкции соломы // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2007. Т. 50, № 5. С. 97–102.
22. Bussemaker Madeleine J., Mu Xindong, Zhang Dongke. Ultrasonic pretreatment of wheat straw in oxidative and nonoxidative conditions aided with microwave heating // *Ind. and Eng. Chem. Res.* 2013. No. 35. P. 12514–12522.
23. Zhang Sheng-yan, Liu Guo-yin. Study on saccharification of cotton straw by dilute acid hydrolysis assisted with microwave // *Yingyong Huagong = Appl. Chem. Ind.* 2014. Vol. 43, no. 11. P. 2065–2068.
24. Wang X.-j., Feng H., Li Z.-y. Effects of Electrolyzed Water Pretreatment on Hydrolysis of Corn Stove and Switchgrass // *Journal Chem. Eng. Chin. Univ.* 2012. Vol. 26, no. 1. P. 169–174.
25. Optimization of hot-compressed water pretreatment of bagasse and characterization of extracted hemicelluloses / Sukhbaatar Badakhand [et al.] // *Carbohydr. Polym. Scientific and Technological aspects of industrially important Polysaccharides*. 2014. Vol. 101. P. 196–202.
26. Гравитис Я. А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы // *Химия древесины*. 1987. № 5. С. 3–21.
27. Ефремов А. А., Кротова И. В. Комплексная переработка древесных отходов с использованием метода взрывного автогидролиза // *Химия растительного сырья*. 1999. № 2. С. 19–39.
28. Putnina A., Kukle S., Gravitis J. Steam explosion as the pretreatment method of lignocellulosic biomass // *Sci. Journal RTU. Ser. Mater. Sci. Textand Cloth. Technol.* 2012. No. 7. P. 80–83.
29. Просвирников, Д. Б. Ахметшин И. Р., Гайнуллина Д. Ш. Способы получения порошковой целлюлозы с использованием паровзрывного метода: доклады Междунар. науч.-техн. конф. «Техника и технологии – мост в будущее», Воронеж 10–12 дек. 2014. № 5, ч. 4. С. 252–256.
30. Сеницын А. П., Ковалев В. Г., Месса-Манресса С. Р. Сравнительное изучение влияния различных видов предобработки на скорость ферментативного гидролиза природных целлюлозосодержащих материалов // *Химия древесины*. 1984. № 5. С. 60–71.
31. Методы подготовки растительного сырья к биоконверсии в кормовые продукты и биоэтанол / В. И. Сушкова [и др.] // *Химия растительного сырья*. 2016. № 1. С. 93–119.

32. Способ ферментативного осахаривания лигноцеллюлозных материалов: пат. 2514408 РФ, МПК 13К 1/02 (2006. 01) / А. Л. Бычков, О. И. Ломовский. Журнал ИХТТМ СО РАН. № 2012136770/13; заявл. 28. 08. 2012; опубл. 27. 04. 2014. Бюл. № 4. 8 с.
33. Key drivers influencing the commercialization of ethanol-based biorefineries / A. K. Chandel [et al.] // Journal Comm Biotechnol. 2010. No. 16. P. 239–257.
34. Харина М. В. Предобработка и ферментативный гидролиз лигноцеллюлозосодержащих отходов сельского хозяйства: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05. 21. 03. Казань, 2013. 20 с.
35. Предварительная обработка растительного сырья и отходов сельскохозяйственного производства с целью повышения выхода редуцирующих веществ / Р. М. Нуртдинов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 9. С. 264–267.
36. Низкотемпературный гидролиз растительного сырья / Р. М. Нуртдинов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 15. С. 150–153.
37. Enhancement of cellulose hydrolysis in sugarcane bagasse by the selective removal of lignin with sodium chlorite / Siqueira Germano [et al.] // Appl. Energy. 2013. Vol. 102. P. 399–402.
38. From biomass to feedstock: one-step fractionation of lignocelluloses components by selective organic acid-catalysed depolymerisation of hemicellulose in a biphasic system / Thorsten vom Stein [et al.] // Green Chem.: An International Journal and Green Chemistry Resource. 2011. Vol. 13, no. 7. P. 1772–1777.
39. Способ предварительной обработки целлюлозосодержащего сырья для ферментативного гидролиза: пат. 2533921, РФ, МПК С13К1/02 (2006. 01) / В. В. Буджаева, Е. И. Макарова, Е. А. Скиба, В. Н. Золотухин, Г. В. Сакович. ИПХЭТ СО РАН. № 2013140699 / 13; заявл. 03.09.2013; опубл. 27.11.2014. Бюл. № 5. 6 с.
40. Improved enzyme efficiency of rapeseeds straw through the two-stage fractionation process using sodium hydroxide and sulfuric acid / Choi Chang [et al.] // Appl. Energy. 2013. Vol. 102. P. 640–646.
41. Saccharification of wheat-straw cellulose by enzymatic hydrolysis following fermentative and chemical pretreatment / R. W. Detroy [et al.] // Biotechnol. and Bioeng. 1980. No. 10. P. 135–148.
42. Каткевич Р. Г., Вевере П. Я. Ферментативный гидролиз полисахаридов древесины и соломы // Химия древесины. 1984. № 5. С. 51–59.
43. Исследование влияния предобработки древесных опилок глицерином на их ферментативный гидролиз / Л. Х. Халимова [и др.] // Башкирский химический журнал. 2012. Т. 19, № 4. С. 10–12.
44. Pretreatment of wood by VCT-solvent for the enzymatic hydrolysis / H. Ooshima [et al.] // Appl. Biochem. and Biotechnol. 1992. Vol. 37, no. 2. P. 165–176.
45. Будаева В. В., Митрофанов Р. Ю., Золотухин В. Н. Исследование ферментативного гидролиза отходов переработки злаков // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 322–327.
46. Болтовский В. С. Теория и технология комплексной гидролитической переработки растительной биомассы. Минск: БГТУ, 2014. 267 с.
47. Тимофеев М. М., Козакевич С. В., Зарудняк И. Н. Перспективы широкомасштабной рециркуляции биофильных элементов // Аграрная наука. 2010. № 6. С. 12–14.
48. Солома – отход агропромышленного комплекса как перспективное сырье для получения кормовых и белковых препаратов / Р. Т. Валеева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 9. № 6. С. 137–140.
49. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.

References

1. Sinityn A. P., Gusakova A. V., Chernoglazov V. M. *Biokonversiya lignocellyuloznykh materialov*. [Bioconversion of lignocellulosic materials]. Moscow, Izd-vo Moskov. universiteta Publ., 1995. 217 p.
2. Shishonok M. V. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High molecular weight compounds]. Minsk, Vysshaya shkola Publ., 2012. 535 p.
3. Zayats E. M. *Osnovy elektrotekhnicheskikh metodov obrabotki vlazhnykh kormov* [Fundamentals of Electrotechnical Methods for Processing Wet Feed]. Minsk, Uradzhay Publ., 1977. 216 p.
4. Rod'kin O. I. Environmental Assessment and Potential Use of Cereal Straw as Biofuel. *Nauchnyy zhurnal NIU ITMO* [Science magazine NIU ITMO], ser. Economics and Ekological Management, 2013, no. 3 (14). Available at: <http://economics.ihbt.ifmo.ru/file/article/11347.pdf> (accessed 25.10.2019).
5. Stolyarova V. A. *Novyy spravochnik khimika i tekhnologa. Syr'yo i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh veshchestv* [New reference chemist and technologist. Raw materials and

products of the industry of organic and inorganic substances. Part II]. St. Petersburg, ANONPO "Professional" Publ., 2007. 1142 p.

6. Tikhonravov V. S., Fedorenko V. F., Buklagin D. S., Mishurov N. P. *Glubokaya pererabotka biomassy i otkhodov sel'skokhozyaystvennogo proizvodstva: nauchnyy analiticheskiy obzor* [Deep processing of biomass and agricultural waste: a scientific analytical review]. Moscow, FGBNU "Rosinformaagrotekh" Publ., 2014. 252 p.

7. Mustafina E. F., Ablav A. R., Tarasova E. V., Kharina M. V. *Perspektivy ispol'zovaniya biotekhnologii v agrarnoy sfere Edinogo Ekonomicheskogo Prostranstva* [Prospects for the use of biotechnology in the agricultural sector of the Common Economic Space]. Moscow, OOO "Ugreshskaya tipografiya" Publ., 2014. 136 p.

8. Lynd L. R., Wyman C. E., Gerngross T. U. Biocommodity Engineering. *Biotechnology Progress*, 1999, no. 15, pp. 777–793.

9. Chandel A. K., Chandrasekhar G., Silva M. B., S. da Silva The realm of cellulases in biorefinery development. *Critical Reviews in Biotechnology*. Boca Raton, Fla.: CRC Press Publ. 2012, no. 32 (3), pp. 187–202.

10. Sorokin I. B., Titova E. V., Kasimova L. V., Kravets A. V., Shchedrukhina N. A., Tereshchenko N. N. *Primeneniye solomy zernovykh kul'tur na udobreniye v Tomskoy oblasti. Rekomendatsii* [The use of straw crops for fertilizer in the Tomsk region. Recommendation]. Tomsk, GNU SibNIIT SO RASKhN. Departament sotsial'no-ekonomicheskogo razvitiya sela Tomskoy oblasti Publ., 2004. 10 p.

11. Malkov M. Straw – one of the reserves in conditions of lack of feed. *Belorusskoye sel'skoye khozyaystvo* [Belarusian agriculture], 2015, no. 8 (160). Available at: <http://agriculture.by/articles/zhivotnovodstvo/soloma-odin-iz-rezervov-v-usloviyah-nedostatka-kormov> (accessed 25.10.2019).

12. Katkevich R. G., Katkevich Yu. Yu., Liepinya D. E. Enzymatic hydrolysis of polysaccharides of wood and straw. 5. Comparison of the enzymatic hydrolysis of straw pre-treated with water vapor and alkali solutions. *Khimiya drevesiny* [Chemistry of Wood], 1980, no. 4, pp. 47–56 (In Russian).

13. Raushenberg N., Dhara K., Palmer J., Glasser W. Xylan derivatives from steam exploded lignocellulosic resources-structure and properties. *Polym. Prepr. (Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*. 1990, vol. 31, pp. 650–652.

14. Kovalenko V. I. Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds. *Uspekhi khimii* [Success of Chemistry], 2010, vol. 79, no. 3, pp. 261–272 (In Russian).

15. Byung Yeoup Chung, Jae Taek Leea, Hyoung-Woo Baia, Ung-Jin Kim, Hyeun-Jong Bae, Jae-Young Chod. Enhanced enzymatic hydrolysis of poplar bark by combined use of gamma ray and dilute acid for bioethanol. *Radiat. Phys. And Chem.* Netherlands: Elsevier Science Publishing Company, Inc. 2012, vol. 81, no. 8, pp. 1003–1007.

16. Bogolitsyn K. G., Chukhchin D. G., Zubov I. N., Gusakova M. A. Ultramicrostructure and supramolecular structure of wood matrix. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 3, pp. 37–44 (In Russian).

17. Kharina M. V., Terezova L. M., Emel'yanov V. M. Composition, structure and prospects of energy-efficient processing of straw of cereal crops. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2014, no. 12. P. 170 (In Russian).

18. Kalunyants K. A., Shanenko E. F., Zaytsev L. V. *Sovremennyye sposoby fermentativnogo gidroliza tsellyulozsoderzhashchikh materialov. Itogi nauki i tekhniki* [Modern methods of enzymatic hydrolysis of cellulose-containing materials. Results of science and technology], 1981, vol. 1. P. 185.

19. Subhedar Preeti B., Gogate Parag R. Intensification of enzymatic hydrolysis of lignocellulose using ultrasound for efficient bioethanol production: a review. *Ind. and Eng. Chem. Res.* 2013, no. 34, pp. 11816–11828.

20. Ponomarev A. V., Ershov B. G. Fundamental aspects of radiation-thermal transformations of cellulose and plant biomass. *Uspekhi khimii* [Success of Chemistry], 2012, no. 10 (81), pp. 918–935 (In Russian).

21. Korotchenko K. A., Sharpatyy V. A. Free radical mechanisms of radiation destruction of straw. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [University News. Chemistry and chemical technology], 2007, vol. 50, no. 5, pp. 97–102 (In Russian).

22. Bussemaker Madeleine J., Mu Xindong, Zhang Dongke. Ultrasonic pretreatment of wheat straw in oxidative and nonoxidative conditions aided with microwave heating. *Ind. and Eng. Chem. Res.* 2103, no. 35, pp. 12514–12522.

23. Zhang Sheng-yan, Liu Guo-yin. Study on saccharification of cotton straw by dilute acid hydrolysis assisted with microwave. *Yingyong Huagong* [Appl. Chem. Ind.], 2014, vol. 43, no. 11, pp. 2065–2068.

24. Wang Xiao-juan; FENG Hao; LI Zhi-yi. Effects of Electrolyzed Water Pretreatment on Hydrolysis of Corn Stove and Switchgrass. *Journal Chem. Eng. Chin. Univ.* 2012, no. 1 (26), pp. 169–174.
25. Sukhbaatar Badakhand, Hassa El Barbary, Kim Moon, Steele Philip. Ingram Leonard. Optimization of hot-compressed water pretreatment of bagasse and characterization of extracted hemicelluloses. *Carbohydr. Polym. Scientific and Technological aspects of industrially important Polysaccharides*. 2014, no. 101, pp. 196–202.
26. Gravitis Ya. A. Theoretical and applied aspects of the method of explosive autohydrolysis of plant biomass. *Khimiya drevesiny* [Chemistry of Wood], 1987, no. 5, pp. 3–21 (In Russian).
27. Efrmeov A. A., Krotova I. V. Integrated processing of wood waste using explosive autohydrolysis. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 1999, no. 2, pp. 19–39 (In Russian).
28. Putnina Anna, Kukle Silvija, Gravitis Janis. Steam explosion as the pretreatment method of lignocellulosic biomass. *Scientific Journal of RTU. Ser. Mater. Scu. Text and Cloth. Technol.* 2012, no. 7, pp. 80–83.
29. Prosvirnikov D. B., Akhmetshin I. R., Gaynullina D. Sh. [Methods for producing powder pulp using the vapor blasting method]. *Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. "Tekhnika i tekhnologii – most v budushcheye"* [International scientific and technical conference "Engineering and technology – a bridge to the future"]. Voronezh, 2014, pp. 252–256 (In Russian).
30. Sinitsyn A. P., Kovalev G. V., Messa-Manresa C. P. Comparative study of the effect of various types of pre-treatment on the rate of enzymatic hydrolysis of natural cellulose-containing materials. *Khimiya drevesiny* [Chemistry of Wood], 1984, no. 5, pp. 60–71 (In Russian).
31. Sushkova V. I., Ustyuzhaninova L. V. Berezina O. V. Yarotskiy S. V. Methods of preparing plant materials for bioconversion into feed products and bioethanol. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2016, no. 1, pp. 93–119 (In Russian).
32. Bychkov A. L., Lomovskiy O. I. Zh. *Sposob fermentativnogo osakharivaniya lignotsellyuloznykh materialov* [Methods of enzymatic sacchfrification of lignocellulosic materials]. Patent RF, no. 2514408, 2012.
33. Chandel A. K., Singh O. V., Chandrasekhar G., Rao L. V., Narasu M. L. Key drivers influencing the commercialization of ethanol-based biorefineries. *Journal Comm Biotechnol.* 2010, no. 16, pp. 239–257.
34. Kharina M. V. *Predobrabotka i fermentativnyy gidroliz lignotsellyulozosoderzhashchikh otkhodov sel'skogo khozyaystva. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Processing and enzymatic hydrolysis of legnino-cellulose-containing agricultural waste. Abstract of thesis cand. of techn. sci.]. Kazan', 2013. 20 p.
35. Nurtdinov R. M., Valeeva R. T., Mukhachev S. G., Kharina M. V. Preliminary processing of vegetable raw materials and waste of agricultural production in order to increase the yield of reducing substances. *Vestnik KNITU* [Bulletin of the Kazan National Research Technological University], 2011, no. 9, pp. 264–267 (In Russian).
36. Nurtdinov R. M., Valeeva R. T., Mukhachev S. G., Emel'yanov V. M., Gadel'shina G. A. Low-temperature hydrolysis of vegetable raw materials. *Vestnik KNITU* [Bulletin of the Kazan National Research Technological University], 2011, no. 15, pp. 150–153 (In Russian).
37. Germano Siqueira, Anikó Várnai, André Ferraz Adriane M. F. Milagres. Enhancement of cellulose hydrolysis in sugarcane bagasse by the selective removal of lignin with sodium chlorite. *Applied Energy*. 2013, vol. 102, pp. 399–402.
38. Thorsten vom Stein, Grande P. M., Kayser H., Sibilla F., Leitner W., Domnguez de Mara P. From biomass to feedstock: one-step fractionation of lignocelluloses components by selective organic acid-catalysed depolymerisation of hemicellulose in a biphasic system. *Green Chem.: An International Journal and Green Chemistry Resource*. 2011, vol. 13, no. 7, pp. 1772–1777.
39. Budzhaeva V. V., Makarova E. I., Skiba E. A., Zolotuzin V. N., Sakovich G. V. *Sposob predvaritel'noy obrabotki tsellyulozosoderzhashchego syr'ya dlya fermentativnogo gidroliza* [The method of pre-processing cellulose-containing raw materials for enzymatic hydrolysis]. Patent RF, no. 2533921, 2014.
40. Chang Ho Choi, Byung Hwan Um, Young Soo Kim, Kyeong Keun Oh. Improved enzyme efficiency of rapeseeds raw through the two-stage fractionation process using sodium hydroxide and sulfuric acid. *Applied Energy*. 2013, vol. 102, pp. 640–646.
41. Detroy R. W., Lindenfelser L. A., Julian Jr. G. S., Orton W. L. Saccharification of wheat-straw cellulose by enzymatic hydrolysis following fermentativ and chemical pretreatment. *Biotechnol. and Bioeng.* 1980, no. 10, pp. 135–148.
42. Katkevich R. G., Vevere P. Ya. Enzymatic hydrolysis of wood and straw polysaccharides. *Khimiya drevesiny* [Chemistry of Wood], 1984, no. 5, pp. 51–59 (In Russian).
43. Khalimova L. Kh., Shakirov A. N., Skorniyakov A. N., Petukhova N. I., Zorin V. V. Research of the influence of preparation of wood sawing by glycerin on their enzymatic hydrolysis. *Bashkirskiy khimicheskii*

zhurnal [Bashkir Chemistry Journal], 2012, vol. 19, no. 4, pp. 10–12 (In Russian).

44. Ooshima H., Kurakake M., Kato J., Harano Y. Pretreatment of wood by VCT-solvent for the enzymatic hydrolysis. *Appl. Biochem. and Biotechnol.* 1992, vol. 37, no. 2, pp. 165–176.

45. Budaeva V. V., Mitrofanov R. Yu., Zolotukhin V. N. Research of enzymatic hydrolysis of cereal processing waste. *Polzunovskiy vestnik* [Polzunovsky Bulletin], 2008, no. 3, pp. 322–327 (In Russian).

46. Boltovskiy V. S. *Teoriya i tekhnologiya kompleksnoy gidroliticheskoy pererabotki rastitel'noy biomassy* [Theory and technology of complex hydrolytic processing of plant biomass]. Minsk, BGТУ Publ., 2014. 267 p.

47. Timofeev M. M., Kozakevich S. V., Zarudnyak I. N. Prospects for large-scale recycling of biophilic elements. *Agrarnaya nauka* [The Journal of Agricultural Science], 2010, no. 6, pp. 12–14 (In Russian).

48. Valeeva R. T., Krasil'nikova O. V., Shurbina M. Yu., Nuretdinova E. I. Straw – waste of the agricultural complex as a perspective raw material for producing fodder and protein products. *Vestnik KNRTU* [Bulletin of the Kazan National Research Technological University], 2016, vol. 9, no. 6, pp. 137–140 (In Russian).

49. Obolenskaya A. V., El'nitskaya Z. P., Leonovich A. A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, Ekologiya Publ., 1991. 320 p.

Информация об авторах

Сергеенко Лидия Александровна – магистр технических наук кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Сverdлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sjargejenka.lidziya@yandex.by

Логвинова Анна Сергеевна – магистр технических наук, инженер-технолог. ООО «Фермент» (220140, г. Минск, ул. Матусевича, 35, п. 4). E-mail: irulent@tut.by

Болтовский Валерий Станиславович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Сverdлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Information about the authors

Sergeyenko Lidiya Aleksandrovna – Master of Engineering, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kanapelka.lidziya@gmail.com

Logvinova Anna Sergeevna – Master of Engineering, Process Engineer. LLC “Ferment” (4, 35, Matusevicha str., 220140, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irulent@tut.by

Boltovskiy Valeriy Stanislavovich – DSc (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Поступила 11. 11. 2019

УДК 678.046:547.565.2:547.564.4

Е. П. Усс¹, Ж. С. Шашок¹, О. А. Кротова¹, О. И. Шадыро², Г. А. Ксендзова²¹Белорусский государственный технологический университет²Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК
НА ПЛАСТОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Исследована возможность применения пространственно-затрудненных дифенолов и аминифенолов в качестве стабилизаторов в рецептурах резиновых смесей на основе неполярного синтетического полиизопренового каучука. Установлено влияние новых стабилизирующих добавок на реологические характеристики эластомерных композиций. Исследуемые добавки различаются типами заместителей в бензольном кольце и их пространственным расположением. Данные ингредиенты вводились в резиновые смеси в дозировках 0,5 и 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцом сравнения являлись эластомерные композиции, не содержащие стабилизаторов, а также композиции с промышленными химическими противостарителями 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенолом (ионол, ВНТ) и N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-*p*-фенилендиамином (дусантокс 6PPD) в аналогичных дозировках. Выявлено, что введение в ненаполненные резиновые смеси на основе синтетического полиизопренового каучука определенных типов новых полифункциональных стабилизирующих добавок на основе пространственно-затрудненных дифенолов и аминифенолов оказывает незначительное влияние на вязкость по Муни и релаксацию напряжений сдвига композиций, что не потребует корректировки составов рецептур резиновых смесей и технологических режимов их переработки. Показано, что эластомерные композиции с новыми стабилизирующими добавками по вязкостным и релаксационным характеристикам не уступают композициям с промышленными стабилизаторами, что подтверждает возможность применения новых соединений в качестве стабилизаторов эластомерных композиций.

Ключевые слова: эластомерная композиция, стабилизирующая добавка, вязкость по Муни, коэффициент релаксации, пространственно-затрудненные дифенолы, аминифенолы.

E. P. Uss¹, Zh. S. Shashok¹, O. A. Krotova¹, O. I. Shadyro², G. A. Ksendzova²¹Belarusian State Technological University²Research Institute of Physical and Chemical Problems, Belarusian State University**STUDY OF THE EFFECT OF STABILIZING ADDITIVES ON THE PLASTOELASTIC
PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS**

The possibility of using spatially hindered diphenols and aminophenols as stabilizers in rubber mixtures based on nonpolar synthetic polyisoprene rubber is investigated. The influence of new stabilizing additives on the rheological characteristics of elastomeric compositions is established. The studied additives differ in the types of substituents in the benzene ring and their spatial arrangement. These ingredients were introduced into rubber mixtures in dosages of 0.5 and 1.5 phr. The sample of comparison were elastomeric compositions without stabilizers, as well as compositions with industrial chemical antioxidants 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (ionol, VHT) and N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-*p*-phenylenediamine (dusantox 6PPD) in similar dosages. It was revealed that the introduction of certain types of new multifunctional stabilizing additives based on spatially hindered diphenols and aminophenols into unfilled rubber mixtures based on synthetic polyisoprene rubber has a little effect on the Mooney viscosity and shear stress relaxation of compositions, that does not require adjusting the compositions of the rubber compounds and technological modes of their processing. It is shown that elastomeric compositions with new stabilizing additives in viscosity and relaxation characteristics are not inferior to compositions with industrial stabilizers, which confirms the possibility of using new compounds as stabilizers for elastomeric compositions.

Key words: elastomeric composition, stabilizing additive, Mooney viscosity, relaxation coefficient, spatially hindered diphenols, aminophenols.

Введение. Защита резин от старения, т. е. их стабилизация, сводится к замедлению процессов деструкции или излишнего структурирования макромолекул каучука и вулканизационной

сетки резины и продлению таким образом срока службы изделия. Для выполнения названной функции в резиновую смесь вводят противостарители, или стабилизаторы. В качестве

стабилизаторов применяются ароматические амины, замещенные фенолы, эфиры фосфористой кислоты, кремнийорганические и высокомолекулярные соединения [1, 2].

Пространственно-затрудненные фенолы (ПЗФ) широко используются в эластомерных материалах в связи с низкой токсичностью и достаточно высокой антиокислительной способностью. Механизм их ингибирования процессов радикально-цепного окисления органических соединений рассмотрен в ряде научных трудов [3–8].

Активность фенольных стабилизаторов обусловлена их структурой: прежде всего наличием объемных заместителей в *o*-положениях, оптимально экранирующих водород ОН-группы и соответственно малой активностью феноксильного радикала, образующегося из ингибитора в реакции с пероксидными радикалами. Определяющими факторами защитного действия ПЗФ являются строение *o*-алкильных групп и характер *n*-заместителя. Введение в *n*-положение молекулы пространственно-затрудненного фенола электронодонорных заместителей увеличивает его антиокислительную активность, введение же электроноакцепторных – уменьшает [9]. Кроме того, тормозящее действие фенольных стабилизаторов обусловлено также низкой энергией образования фенольных радикалов и связано с делокализацией электронной плотности неспаренного электрона [7]. Однако слишком слабая связь О–Н в фенольных соединениях приводит к их окисляемости молекулярным кислородом, что может сужать область их применения в качестве стабилизаторов [3, 4, 6, 7].

Известно [10–13], что фенолы и аминокфенолы способны прерывать цепной процесс окисления, восстанавливая кислородцентрированные радикалы за счет передачи атома водорода от ОН-группы. В работах [12–17] было показано, что производные пространственно-затрудненных дифенолов и аминокфенолов способны эффективно регулировать радиационно-индуцированные свободнорадикальные процессы с участием различных типов органических радикалов. В связи с этим актуальным представлялось исследование данных соединений в качестве стабилизаторов эластомерных материалов. Получение новых перспективных полифункциональных стабилизирующих добавок на основе пространственно-затрудненных дифенолов и аминокфенолов позволит расширить ассортимент стабилизаторов для эластомерных композиций с целью повышения долговечности и работоспособности резиновых изделий.

Основная часть. Целью работы являлось исследование возможности применения новых стабилизирующих добавок на основе пространственно-затрудненных дифенолов и

аминокфенолов в резиновых смесях на основе неполярного карбоцепного каучука и оценка их влияния на реологические характеристики эластомерных композиций.

Объектами исследования являлись модельные ненаполненные эластомерные композиции на основе синтетического полиизопренового каучука СКИ-3, в которые вводились разные типы и дозировки стабилизирующих добавок полифункционального действия. Модельные смеси на основе каучука СКИ-3 изготавливались в соответствии с ГОСТ 14925-79. В качестве стабилизирующих добавок использовали производные пространственно-затрудненных аминокфенолов (добавки 1–2) и дифенолов (добавки 3–6). Технология получения данных стабилизирующих добавок полифункционального действия была разработана в лаборатории химии свободнорадикальных процессов учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем». Исследуемые добавки различаются физико-химическими характеристиками, обусловленными их молекулярным строением: разными типами заместителей в бензольном кольце и их пространственным расположением. Данные добавки вводились в дозировках 0,5 и 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцом сравнения служили эластомерная композиция, не содержащая добавок, а также композиции с промышленными химическими стабилизаторами 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом (ионол, ВНТ) и N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-*n*-фенилендиамином (дусантокс BPPD) в равноценных с исследуемыми добавками дозировках.

Определение вязкости по Муни и релаксации напряжений сдвига ненаполненных резиновых смесей проводили на роторном вискозиметре MV 2000. Вязкость по Муни оценивали по значению крутящего момента на оси ротора по истечении 4 мин от начала его вращения. Определение релаксации напряжения по Муни осуществляли непосредственно после измерения вязкости. По окончании испытания в течение минуты после остановки ротора фиксировали показания остаточного крутящего момента через небольшие промежутки времени опытных стабилизирующих добавок на пластозластические свойства модельных резиновых смесей. Пластозластические свойства резиновых смесей характеризуют их поведение при формовании заготовок перед вулканизацией и влияют на производительность технологического процесса и качество готовой продукции [5].

В табл. 1 представлены результаты исследования реологических свойств модельных смесей на основе СКИ-3 на вискозиметре MV 2000.

Таблица 1
**Результаты испытания модельных смесей
 на вискозиметре MV 2000**

Наименование добавки	Дозировка добавки на 100 мас. ч. каучука, мас. ч.	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни
Без добавки	–	12,0
Ионол	0,5	10,1
	1,5	10,5
Дусантокс 6PPD	0,5	9,8
	1,5	10,3
Добавка 1	0,5	10,0
	1,5	16,8
Добавка 2	0,5	10,6
	1,5	9,7
Добавка 3	0,5	11,5
	1,5	11,7
Добавка 4	0,5	11,8
	1,5	10,7
Добавка 5	0,5	11,0
	1,5	11,2
Добавка 6	0,5	12,2
	1,5	11,8

Как видно из данных табл. 1, введение промышленных стабилизирующих добавок (ионол, дусантокс 6PPD) в дозировке 0,5 мас. ч. в ненаполненные резиновые смеси на основе каучука СКИ-3 приводит к снижению значения вязкости по Муни на 1,5–2,2 усл. ед. Муни по сравнению со стандартной резиновой смесью без стабилизаторов. При этом увеличение дозировки промышленных стабилизирующих добавок практически не оказывает влияния на значение показателя вязкости. Такой характер изменения вязкости по Муни исследуемых смесей возможно обусловлен их влиянием на подвижность макромолекул каучука, что приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия в исследуемой смеси, а также растворимостью данных добавок в эластомерной матрице.

Определено, что значение вязкости по Муни смеси с добавкой 1 находится практически на одном уровне со значением показателя вязкости смесей с промышленными стабилизаторами. Кроме того, изменение показателя вязкости по Муни смеси зависит от содержания опытной добавки 1. Так, при повышении дозировки добавки 1 до 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука вязкость по Муни в среднем на 4,8–7 усл. ед. выше, чем у образцов сравнения. В своей структуре исследуемая добавка 1 содержит амино- и гидроксильную группы, склонные к образованию межмолекулярных водородных связей, что могло отразиться и на увеличении показателя вязкости смеси при увеличении количества введенной

добавки 1 и привести к затруднению конформационных переходов при сдвиговых деформациях. Кроме того, затруднение течения материала в направлении деформации может быть связано с гидродинамическим эффектом присутствия частиц добавки. Для резиновых смесей, содержащих добавки 2 и 5, установлена практически аналогичная зависимость изменения вязкости по Муни, как и для смесей с промышленными добавками. Так, при введении добавок 2 и 5 в количестве 0,5 и 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука вязкость по Муни резиновых смесей находится на уровне 9,7–11,2 усл. ед. Муни, а для резиновых смесей с промышленными добавками – на уровне 9,8–10,5 усл. ед. Муни. Однако увеличение дозировки добавки 2 приводит к снижению показателя с 10,6 до 9,7 усл. ед. Муни. По результатам испытаний резиновых смесей со стабилизирующими добавками 3, 4 и 6 выявлено увеличение показателя вязкости до 24,5% для дозировки 0,5 мас. ч. по сравнению со смесями, содержащими ионол и дусантокс 6PPD. В то же время увеличение дозировок указанных добавок до 1,5 мас. ч. в ненаполненных резиновых смесях на основе СКИ-3 приводит к изменению вязкости в пределах 5,9–20,4%. При этом для смеси с добавкой 4 установлено некоторое снижение значения вязкости по Муни при увеличении дозировки данной добавки. Следует отметить, что резиновые смеси с добавками 3 и 6 имеют значения вязкости на уровне образца сравнения без стабилизирующих добавок. Таким образом, на основе полученных данных наибольшее изменение показателя вязкости выявлено для смесей с добавками 1 и 2. Это может быть связано с наличием в их структуре различных по природе заместителей в бензольном кольце (N-фенильного и N-ацетильного), которые могут оказывать влияние на межмолекулярные связи макромолекул как путем увеличения подвижности сегментов полимерных цепей, так и путем образования дополнительных межмолекулярных водородных связей с участием функциональных групп стабилизирующих добавок и компонентов смеси. В случае применения остальных опытных добавок существенного изменения в показателе вязкости смесей не выявлено по сравнению с образцом смеси, не содержащей стабилизаторов.

Специфику переработки каучуков и резиновых смесей определяют их вязкоупругие свойства, проявляющиеся в развитии высокоэластических деформаций, нарастающих до максимума и реализующих структурную релаксацию напряжений [18]. Релаксационные показатели, весьма чувствительные к структуре полимера, широко используют для оценки его реологических свойств. Таким образом, на релаксационные

процессы могут оказывать влияние химическое строение и дозировка стабилизирующих добавок.

В табл. 2 представлены результаты определения показателей релаксации напряжений исследуемых резиновых смесей.

Таблица 2

Показатели релаксации напряжений модельных резиновых смесей, определенные на вискозиметре MV 2000

Наименование добавки	Дозировка добавки на 100 мас. ч. каучука, мас. ч.	Коэффициент релаксации напряжений, %
Без добавки	–	80,0
Ионол	0,5	82,2
	1,5	81,9
Дусантокс 6PPD	0,5	82,7
	1,5	80,6
Добавка 1	0,5	74,0
	1,5	81,6
Добавка 2	0,5	76,4
	1,5	73,2
Добавка 3	0,5	79,1
	1,5	79,5
Добавка 4	0,5	74,6
	1,5	81,3
Добавка 5	0,5	81,8
	1,5	75,0
Добавка 6	0,5	80,3
	1,5	80,5

Анализ результатов исследования влияния различного типа стабилизаторов на релаксационные показатели ненаполненных резиновых смесей на основе СКИ-3 показал, что введение промышленных стабилизаторов в дозировке 0,5 мас. ч. приводит к некоторому увеличению коэффициента релаксации напряжений. Так, для смеси без добавок коэффициент релаксации составляет 80,0%, а для смесей с ионолом и дусантоксом 6PPD в данной дозировке – 82,2 и 82,7% соответственно. Причем изменение содержания ионола до 1,5 мас. ч. практически не оказывает влияния на данный показатель, а введение дусантокса 6PPD в указанной дозировке вызывает снижение показателя коэффициента релаксации до 80,6%. Определено, что при применении добавки 1 несколько затрудняется протекание релаксационных процессов в резиновой смеси после снятия нагрузки. В данном случае коэффициент релаксации для дозировки добавки 0,5 мас. ч. составляет 74,0%, что на 6,0–8,7% меньше, чем у образцов сравнения. Однако при повышении дозировки указанной добавки значение коэффициента

релаксации увеличивается до 81,6%. Аналогичный характер изменения релаксационных свойств установлен и для смеси с добавкой 4. Для резиновых смесей с добавкой 2 выявлено незначительное снижение коэффициента релаксации напряжений от 76,4 до 73,2% при увеличении дозировки указанной добавки. Применение добавки 5 в повышенной дозировке также приводит к снижению данного показателя. Следует отметить, что отличительной особенностью строения опытных добавок 4 и 5 является наличие в составе добавки 5 альдегидной группы. Однако характер изменения пластоэластических свойств смесей с данными добавками в зависимости от их количественного содержания различен. Наименьшее влияние на релаксационные процессы в резиновых смесях установлено для композиций с добавками 3 и 6, независимо от их содержания. Изменение коэффициентов релаксации составляет не более $\pm 1,0\%$ по сравнению со смесью, не содержащей добавки. Таким образом, результаты исследования ненаполненных резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 показали, что наиболее существенное влияние на релаксационные процессы, протекающие в объеме эластомерной матрицы, оказывают добавки 1, 2, 4 и 5 в зависимости от их дозировки. Характер изменения релаксационных показателей резиновых смесей с различными стабилизирующими добавками обусловлен особенностями молекулярного строения добавок. Наличие в структуре добавок различных функциональных групп и различного количества *трет*-бутильных групп может оказывать влияние на изменение доли свободного объема в слоях полимера на границе с частицами стабилизирующих добавок, что приводит к ускорению или торможению релаксационных явлений в исследуемых эластомерных композициях.

Закключение. Установлено, что введение полифункциональных стабилизирующих добавок на основе пространственно-затрудненных дифенолов и аминифенолов определенного строения и дозировок в ненаполненные эластомерные композиции на основе синтетического полиизопренового каучука оказывает незначительное влияние на их пластоэластические характеристики. Это свидетельствует о том, что применение новых стабилизаторов не потребует корректировки составов рецептур резиновых смесей и технологических режимов их переработки. Наименьшее изменение реологических свойств резиновых смесей выявлено в случае использования добавок 3 и 6. В случае же применения *о*-аминофенольных добавок 1 и 2, а также *о*-дифенольных добавок 4 и 5 определено, что изменение вязкостных и релаксационных характеристик ненаполненных эластомерных композиций зависит от дозировки данных компонентов. Такой

характер изменения пластоэластических характеристик эластомерных композиций на основе каучука СКИ-3, по-видимому, связан со структурными особенностями исследуемых стабилизирующих добавок фенольного и аминифенольного типов и их количественным содержанием, что оказывает влияние на термодинамическую совместимость с каучуком, подвижность полимерных цепей и уровень межмолекулярного взаимодействия в исследуемой резиновой смеси.

Определение пластоэластических свойств ненаполненных эластомерных композиций на основе СКИ-3 являлось первоначальным этапом выбора ассортимента наиболее приемлемых соединений для использования в качестве стабилизаторов резин.

В настоящее время продолжают исследовательские работы по оценке эффективности защитного действия новых соединений в эластомерных материалах.

Литература

1. Большой справочник резинщика. В 2 ч. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С. В. Резниченко. М.: Издательский центр «Техинформ» МАИ, 2012. 744 с.
2. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин: учебник / А. А. Мухутдинов [и др.]. Казань: Фэн, 1999. 400 с.
3. Coppinger G. M. J. Inhibition Reactions of Hindered Phenols // Journal of the American Chemical Society. 1964. Vol. 86, no. 20. DOI: 10.1021/ja01074a032.
4. Bauer R. H., Coppinger G. M. Chemistry of hindered phenols. Reactivity of 2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenoxy // Tetrahedron. 1963. Vol. 8, no. 19. P. 1201–1206.
5. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов: учеб. для вузов. М.: Истек, 2009. 502 с.
6. Загоскина Н. В., Булакова Е. Б. Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты: монография. М.: Научный мир, 2010. 399 с.
7. Меньщикова Е. Б., Ланкин В. З., Кандалинцева Н. В. Фенольные антиоксиданты в биологии и медицине. Строение, свойства, механизмы действия. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 488 с.
8. Weng X. C., Huang Y. Relationship structure-antioxidant activity of hindered phenolic compounds // Grasas Aceites. 2014. Vol. 65, no. 4. P. 51–59.
9. Пространственно-затрудненные фенолы как антиокислительные, антикоррозионные и антимикробные присадки к минеральным смазочным маслам / Г. Ю. Колчина [и др.] // Нефтегазохимия. 2017. № 1. С. 10–13.
10. Wright J. S., Johnson E. R., DiLabio G. A. Predicting the activity of phenolic antioxidants: theoretical method, analysis of substituent effects, and application to major families of antioxidants // Journal Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123, no. 6. P. 1173–1183.
11. Antioxidant activities of phenothiazines and related compounds: correlation between the antioxidant activities and dissociation energies of O-H or N-H bonds / T. Yamamura [et al.] // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997. Vol. 70, no. 2. P. 413–419.
12. Synthesis and study of antiviral and anti-radical properties of aminophenol derivatives / O. I. Shadyro [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2008. Vol. 18. P. 2420–2423.
13. Синтез и исследование антирадикальных и противовирусных свойств производных аминифенолов / О. И. Шадыро [и др.] // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. 2008. Вып. 3. С. 246–257.
14. Синтез и антиокислительные свойства некоторых производных алкилированного пирокатехина / Л. А. Масловская [и др.] // Журнал общей химии. 1996. Т. 66, № 11. С. 1893–1898.
15. Синтез производных 3,5-ди-трет-бутил-1,2-дигидроксibenзола и их влияние на свободнорадикальное окисление гексана и кислородактивирующую способность нейтрофилов / Г. А. Ксендзова [и др.] // Журнал общей химии. 2019. Т. 89, № 3. С. 357–365.
16. Effects of phenolic compounds on reactions involving various organic radicals / O. I. Shadyro [et al.] // Free Rad. Res. 2003. Vol. 37. P. 1087–1097.
17. Взаимодействие пространственно-экранированных фенолов и хинонов с органическими радикалами / И. П. Едимечева [и др.] // Журнал общей химии. 2005. Т. 75. С. 632–635.
18. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.

References

1. Reznichenko S. V. *Boʻshoy spravochnik rezinshchika. V 2 ch. Chastʼ 1. Kauchuki i ingrediyyenty* [Big reference book of a rezinshchik. Part 1. Rubbers and ingredients]. Moscow, Izdatelʼskiy tsentr “Tekhinform” MAI Publ., 2012. 744 p.

2. Mukhutdinov A. A., Nelyubin A. A., Il'yasov R. S., Ishchenko G. M., Zelenova V. N. *Ekologicheskiye aspekty modifikatsii ingrediventov i tekhnologii proizvodstva shin* [Environmental aspects of ingredient modification and tire manufacturing technology]. Kazan', Fen Publ., 1999. 400 p.
3. Coppinger G. M. J. Inhibition Reactions of Hindered Phenols. *Journal of the American Chemical Society*. 1964, vol. 86, no. 20. DOI: 10.1021/ja01074a032.
4. Bauer R. H., Coppinger G. M. Chemistry of hindered phenols. Reactivity of 2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenoxyl. *Tetrahedron*. 1963, vol. 8, no. 19, pp. 1201–1206.
5. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdjaev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Istek Publ., 2009. 502 p.
6. Zagoskina N. V., Burlakova E. B. *Fenol'nyye soyedineniya: fundamental'nyye i prikladnyye aspekty* [Phenolic compounds: fundamental and applied aspects]. Moscow, Nauchnyy mir Publ., 2010. 399 p.
7. Men'shchikova E. B., Lankin V. Z., Kandallintseva N. V. *Fenol'nyye antioksidanty v biologii i meditsine. Stroyeniye, svoystva, mekhanizmy deystviya* [Phenolic antioxidants in biology and medicine. Structure, properties, mechanisms of action]. LAP LAMBERT Academic Publ., 2012. 488 p.
8. Weng X. C., Huang Y. Relationship structure-antioxidant activity of hindered phenolic compounds. *Grasas Aceites*. 2014, vol. 65, no. 4, pp. 51–59.
9. Kolchina G. Yu., Tukhvatullin R. F., Babaev E. R., Movsumzade E. M. Spatially hindered phenols as antioxidant, anticorrosive and antimicrobial additives to mineral lubricating oils. *Neftegazokhimiya* [Oil and gas], 2017, no. 1, pp. 10–13 (In Russian).
10. Wright J. S., Johnson E. R., DiLabio G. A. Predicting the activity of phenolic antioxidants: theoretical method, analysis of substituent effects, and application to major families of antioxidants. *Journal Am. Chem. Soc.* 2001, vol. 123, no. 6, pp. 1173–1183.
11. Yamamura T., Suzuki K., Yamaguchi T., Nishiyama T. Antioxidant activities of phenothiazines and related compounds: correlation between the antioxidant activities and dissociation energies of O-H or N-H bonds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997, vol. 70, no. 2, pp. 413–419.
12. Shadyro O. I., Polozov G., Ksendzova G., Sorokin V. Synthesis and study of antiviral and anti-radical properties of aminophenol derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2008, vol. 18, pp. 2420–2423.
13. Shadyro O. I., Ksendzova G. A., Polozov G. I., Sorokin V. L. Synthesis and study of antiradical and antiviral properties of aminophenol derivatives. *Khimicheskiye problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologii* [Chemical problems of creating new materials and technologies], 2008, vol. 3, pp. 246–257 (In Russian).
14. Maslovskaya L. A., Petrikevich D. K., Timoshchuk V. A., Shadyro O. I. Synthesis and antioxidant properties of certain derivatives of alkylated pyrocatechol. *Zhurnal obshchey khimii* [Journal of General Chemistry], 1996, vol. 66, no. 11, pp. 1893–1898 (In Russian).
15. Ksendzova G. A., Ostrovskaya N. I., Semenkov G. N., Sorokin V. L., Shishkanova P. A., Shadyro O. I. Synthesis of 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-dihydroxybenzene Derivatives and Their Effect on Free Radical Oxidation of Hexane and Oxygen Activation Ability of Neutrophils. *Russian Journal of General Chemistry*. 2019, vol. 89, no. 3, pp. 391–398.
16. Shadyro O. I., Edimecheva I. P., Glushonok G. K., Ostrovskaya N. I., Polozov G. I., Murase H., Kagiya T. Effects of phenolic compounds on reactions involving various organic radicals. *Free Rad. Res.* 2003, vol. 37, pp. 1087–1097.
17. Edimecheva I. P., Ostrovskaya N. I., Polozov G. I., Shadyro O. I. Interaction of spatially shielded phenols and quinones with organic radicals. *Zhurnal obshchey khimii* [Journal of General Chemistry], 2005, vol. 75, pp. 632–635 (In Russian).
18. Averkо-Antonovich I. Yu., Bikmullin R. T. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov* [Methods for studying the structure and properties of polymers]. Kazan', KGTU Publ., 2002. 604 p.

Информация об авторах

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Кротова Ольга Александровна – кандидат технических наук, ассистент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

Шадыро Олег Исифович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии свободнорадикальных процессов. Учреждение Белорусского государственного университета

«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (220050, г. Минск, ул. Ленинградская, 14, Республика Беларусь). E-mail: shadyro@tut.by

Ксендзова Галина Анатольевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии свободнорадикальных процессов. Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (220050, г. Минск, ул. Ленинградская, 14, Республика Беларусь). E-mail: ksja-bn@tut.by

Information about the authors

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Krotova Olga Aleksandrovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

Shadyro Oleg Iosifovich – DSc (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory of Chemistry of Free Radical Processes. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shadyro@tut.by

Ksendzova Galina Anatolievna – PhD (Chemistry), Leading Researcher of the Laboratory of Chemistry of Free Radical Processes. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ksja-bn@tut.by

Поступила 11.11.2019

УДК 678.049

Ж. С. Шашок¹, С. А. Перфильева², Н. Р. Прокопчук¹, Е. П. Усс¹¹Белорусский государственный технологический университет»²ОАО «Белшина»**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ
НА УПРУГОПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ШИННЫХ РЕЗИН**

Исследовано влияние нефтеполимерных смол отечественного производства на упругопрочностные характеристики шинных резин до и после теплового старения. Исследуемые нефтеполимерные смолы вводились в шинные резиновые смеси различного назначения на основе каучуков общего назначения в равнозначных дозировках с промышленным мягчителем – стирол-инденовой смолой. Исследуемые нефтеполимерные смолы были получены из тяжелой пиролизной смолы методом термической радикальной полимеризации. Установлено, что замена стирольно-инденовой смолы на исследуемые нефтеполимерные смолы в камерной и брекерной обкладочной эластомерных композициях практически не оказывает влияния на их упругопрочностные характеристики. В случае каркасной обкладочной резиновой смеси наилучшим комплексом свойств обладают резины только с добавкой НПС-5. Анализ результатов исследования влияния нефтеполимерных смол НПС-5–НПС-7 на стойкость резин к термическому старению выявил целесообразность использования отечественных мягчителей при изготовлении камерных и каркасных резиновых смесей, так как для их вулканизатов не было выявлено снижения стойкости к тепловому старению по сравнению с вулканизатами с промышленным мягчителем. Характер действия нефтеполимерных смол на образцы резин на основе каучуков общего назначения, возможно, обусловлен их строением, а также влиянием на плотность поперечного сшивания и природу поперечных связей, образующихся в процессе вулканизации.

Ключевые слова: каучук, резиновая смесь, вулканизат, повыситель клейкости, нефтеполимерная смола, упруго-прочностные свойства.

Zh. S. Shashok¹, S. A. Perfilieva², N. R. Prokopchuk¹, E. P. Uss¹¹Belarusian State Technological University²JSC “Belshina”**RESEARCH OF INFLUENCE OF PETROLEUM POLYMER RESINS
ON ELASTIC STRENGTH PROPERTIES OF TIRE RUBBERS**

The effect of domestic-made petroleum polymer resins on the elastic-strength characteristics of tire rubbers before and after heat aging is studied. The studied petroleum polymer resins were introduced into tire rubber mixtures for various purposes based on general-purpose rubbers in equal dosages with industrial softener – styrene-indene resin. Petroleum polymer resins were obtained from heavy pyrolysis resin by thermal radical polymerization. It has been established that the replacement of styrene-indene resin with petroleum polymer resins in the tube and breaker elastomeric compositions has practically no effect on their elastic-strength characteristics. In the case of a carcass rubber compound, the best complex of properties is possessed by rubbers only with the addition of NPS-5. An analysis of the results of studying the effect of NPS-5–NPS-7 petroleum polymer resins on the resistance of rubber to thermal aging revealed the advisability of using domestic softeners in the manufacture of tube and carcass rubber compounds, since no decrease in thermal resistance was revealed for their vulcanizates aging in comparison with vulcanizates with an industrial softener. The nature of the action of petroleum polymer resins on rubber samples based on general-purpose rubbers is probably due to their structure, as well as to the effect on the cross-linking density and the nature of the cross-links formed during vulcanization.

Key words: rubber, rubber mixture, vulcanizate, tackifier, petroleum resin, elastic strength properties.

Введение. В шинной промышленности различные типы смол применяются в качестве вулканизирующих агентов, повысителей клейкости резиновых смесей, в пропиточных составах для повышения прочности связи резин с кордом и другими текстильными материалами. К таким смолам относятся канифоль сосновая и ее

эфир, инден-кумароновые, нефтеполимерные, алкифенолоформальдегидные смолы и др. [1, 2].

Нефтеполимерные смолы (НПС) являются весьма эффективными повысителями клейкости и не уступают по физико-химическим свойствам некоторым дорогостоящим и дефицитным продуктам природного и синтетического происхождения.

Данные смолы получают из отходов и побочных продуктов переработки нефти и ее фракций методами полимеризации и сополимеризации. Основной сырьевой базой служат жидкие продукты пиролиза углеводородов: фракции C_5 , C_8 – C_9 и тяжелые пиролизные смолы. В зависимости от исходного сырья и условий получения нефтеполимерные смолы могут быть вязкими, твердыми или каучукоподобными материалами с температурой размягчения от 50 до 150°C, от светло-желтого до темно-коричневого цвета. Технология синтеза НПС отличается простотой, что обуславливает их дешевизну и низкую себестоимость [3–6].

Работы в области синтеза и модификации НПС с целью улучшения их качества и расширения областей использования ведутся интенсивно и по сей день [7–9]. Таким образом, разработка отечественных нефтеполимерных смол, обеспечивающих требуемый уровень свойств резиновых смесей и вулканизатов на их основе, определяет актуальность данной работы.

Основная часть. Целью работы являлось исследование влияния нефтеполимерных смол отечественного производства на упругопрочностные характеристики шинных резин до и после теплового старения.

В качестве объектов исследования использовались эластомерные композиции на основе каучуков общего назначения, применяемые для производства шинных полуфабрикатов. Принципиальный состав шинных резиновых смесей и дозировки вводимых мягчителей представлены в табл. 1.

Таблица 1
Принципиальный состав шинных резиновых смесей

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука / назначение смеси		
	камерная	каркасная обкладочная	брекерная обкладочная
СКИ-3 + СКД + СКМС-30АРКМ-15	100,0	–	–
СКИ-3	–	100,0	50,0
НК	–	–	50,0
Другие ингредиенты	81,1	72,4	85,3
Исследуемая смола (НПС-5–НПС-7 либо СИС)	4,0	2,0	1,0

Образцами сравнения являлись эластомерные композиции, содержащие продукты переработки каменного угля – стирол-инденую смолу в равноценных с нефтеполимерными смолами дозировках. Исследуемые нефтеполимерные

смолы были получены из тяжелой пиролизной смолы методом термической радикальной полимеризации [10]. Химический состав и физико-химические характеристики смол НПС [11] зависели от условий получения и выделения целевого продукта.

Упругопрочностные характеристики и сопротивление раздиру образцов резин определяли на разрывной машине Zwick Z005 при строго постоянной скорости растяжения (500 ± 50 мм/мин) в соответствии с ГОСТ 270-75 и ГОСТ 262-93. Определение стойкости резин к тепловому старению проводились согласно ГОСТ 9.024-74.

На прочностные свойства резин большое влияние оказывают тип и микроструктура каучука, тип вулканизирующей системы и характер образующихся при вулканизации структур, дозировка и морфологические характеристики наполнителей, пластификаторов и других ингредиентов. В процессе вулканизации, помимо процессов структурирования и деструкции, происходит изменение состава и структуры полимерных цепей в результате внутримолекулярного присоединения серы с образованием серосодержащих циклов, *цис-транс*-изомеризация (в присутствии серы и ускорителей класса тиазолов и сульфенамидов). Все это приводит к уменьшению регулярности молекулярных цепей и снижению прочности вулканизатов [12]. Изменение основных упругопрочностных свойств резин оказывает непосредственное влияние на эксплуатационные характеристики изделия и его работоспособность.

Прочность при растяжении – это наиболее общепринятое испытание в резиновой промышленности. Ее определяют на разрывных машинах, на которых свулканизованный резиновый образец, имеющий форму для закрепления в зажимах, растягивается с определенной скоростью, и при этом измеряется напряжение. Предельная прочность при растяжении – это максимальное напряжение, при котором образец в виде двухсторонней лопатки разрушается в процессе удлинения. Предельное удлинение – это величина приложенной деформации, при которой происходит разрушение образца. Напряжение при удлинении обычно определяется при различных заданных деформациях (например, 100% и 300%) до разрушения образца [13].

На деформационные свойства могут влиять плохое смешение и диспергирование, присутствие примесей, недовулканизация, перевулканизация, пористость и другие факторы. Недиспергированные частицы различных ингредиентов смеси, например агломераты технического углерода, вызывают концентрацию напряжений в процессе растяжения резиновой лопатки,

приводя к преждевременному разрушению при низких напряжениях. Летучие компоненты смеси также могут вызвать образование пор в процессе вулканизации. Эти пустоты могут снизить прочность при растяжении [13].

Высокая концентрация напряжения в резиновом изделии, возникающая в результате пореза или других повреждений поверхности в процессе эксплуатации, может привести к разрастанию надреза или разрыву. Различные резины имеют разное сопротивление раздиру, которое может зависеть от плотности сшивания резины и степени вулканизации, а также типа и количества наполнителя. Нагрузка, необходимая для образования надреза, значительно отличается от нагрузки, требуемой для его разрастания. В ходе испытания, согласно ГОСТ 262-93, в образце специально делают искусственный надрез для получения значения нагрузки, необходимой для его разрастания [13].

Результаты исследования влияния типа смол на упругопрочностные свойства шинных наполненных резин представлены в табл. 2.

Анализ данных, полученных в результате испытаний камерных резин, выявил, что замена стирольно-индененовой смолы в рецептуре резиновых смесей, построенных на основе тройной комбинации каучуков общего назначения (СКИ-3 + СКД + СКМС-30АРКМ-15 ТДАЕ), приводит к некоторому увеличению прочностных показателей вулканизатов, однако снижает сопротивление раздиру. Наиболее близкие свойства с об-

разцом сравнения выявлены у резиновых образцов, содержащих смолу НПС-5. В то же время применение НПС-7 оказывает максимальный усиливающий эффект для камерных резин: увеличивает условное напряжение при 300%-ном удлинении полученной резины на 7,7%, условную прочность при растяжении, измеренную при $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, – на 5,2%, при $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$ – на 5,7%, относительное удлинение при разрыве – на 6,3%. Такой характер изменения прочностных показателей камерных резин, во-первых, возможно связан с наличием в исследуемых нефтеполимерных смолах непредельных остаточных углеводородов, которые вступили во взаимодействие с вулканизирующей группой в процессе вулканизации, что повлияло на структуру вулканизационной сетки. Данное предположение подтверждается результатами, полученными при исследовании эластомерных композиций с различными нефтеполимерными смолами на реометре [14]. В частности, выявлено снижение показателя ΔS (разность максимального и минимального крутящих моментов), полученного из кинетической кривой вулканизации. Данный показатель представляет собой разность максимального и минимального крутящих моментов и характеризует косвенно плотность сшивания резин [15]. Во-вторых, увеличение условной прочности при растяжении исследуемых резин, измеренное при повышенных температурах, может свидетельствовать об уменьшении сульфидности поперечных связей.

Таблица 2

Упругопрочностные характеристики исследуемых шинных резин

Вулканизаты, содержащие смолу	Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	Условная прочность при растяжении $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, МПа	Условная прочность при растяжении $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Сопротивление раздиру, кН/м
СКИ-3 + СКД + СКМС-30АРКМ-15 ТДАЕ (4,0 мас. ч.)					
СИС	5,2	13,5	7,0	640	72
НПС-5	5,6	13,5	7,0	630	67
НПС-6	5,4	14,1	7,3	700	64
НПС-7	5,6	14,2	7,4	680	64
СКИ-3 (2,0 мас. ч.)					
СИС	8,7	25,4	15,3	650	104
НПС-5	7,8	24,1	14,9	620	111
НПС-6	8,9	22,4	13,8	570	102
НПС-7	8,1	21,2	13,4	570	89
СКИ-3 + НК (1,0 мас. ч.)					
СИС	15,6	22,6	14,7	470	100
НПС-5	15,6	21,8	14,9	440	98
НПС-6	15,8	22,3	15,4	460	108
НПС-7	15,4	22,7	14,7	470	108

Таким образом, наличие более редкой сетки вулканизации и уменьшенная сульфидность поперечных связей, по-видимому, компенсируется их более равномерным распределением, что, как следствие, приводит к увеличению условной прочности при растяжении вулканизатов [2, 16].

В процессе эксплуатации при деформации на поверхности шин могут возникать и разрастаться дефекты, связанные с механическими повреждениями и конструкцией изделия. Они вызывают локальное перенапряжение в деформируемом материале, приводящее к потере прочности. В связи с этим с определением условной прочности резин их испытывают на прочность при специально созданной путем надреза максимальной концентрации напряжения [17]. Установлено, что введение различных НПС в камерные эластомерные композиции приводит к снижению показателя сопротивления раздиру резин. Так, замена промышленного мягчителя СИС на нефтеполимерную смолу НПС-5 вызывает снижение сопротивления раздиру на 6,9%, на НПС-6–НПС-7 – на 11,1% по сравнению с образцом с промышленным мягчителем. Можно предположить, что нефтеполимерные смолы могут оказывать влияние на формирование ориентационных микроструктур в месте концентрации напряжений в вершинах надрезов образцов резин.

Для каркасных обкладочных резин на основе 100,0 мас. ч. каучука СКИ-3 выявлено некоторое снижение прочности при растяжении во всех случаях замены в рецептуре промышленного мягчителя на исследуемые НПС. Наименьшие прочностные показатели были выявлены в случае использования нефтеполимерной смолы НПС-7: значение показателя условного напряжения при 300%-ном удлинении уменьшилось на 6,9%, а показателя условной прочности при растяжении при $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ и $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$ – на 16,5% и 12,4% соответственно, относительное удлинение при разрыве на 12,3%, а сопротивление раздиру – на 14,4%. Такое влияние на свойства каркасной резины, вероятно, связано с тем, что применение данной смолы приводит к изменению пространственной структуры вулканизата. В частности, увеличивается плотность поперечного сшивания (это доказывают данные, полученные при определении ΔS на реометре [14]). Однако вулканизационные связи, по-видимому, распределяются, в отличие от образца сравнения, не достаточно равномерно, что вызывает появление участков перенапряжения [2, 16]. Минимальное действие на упругопрочностные свойства каркасных резин выявлено при замене СИС на НПС-5. В данном случае изменение

упругопрочностных характеристик не превышает 5,1%. Кроме того, для резин с НПС-5 определено увеличение сопротивления раздиру на 6,7%.

В рецептуре резиновой смеси, предназначенной для обрезаживания металлокордного брекера, замена СИС на исследуемые нефтеполимерные смолы не привела к значительным изменениям упругопрочностных показателей полученных резин. Вместе с тем использование НПС-6 и НПС-7 позволяет на 8,0% увеличить сопротивление раздиру. Такой характер изменения свойств резин, рецептуры которых построены на основе комбинации натурального и синтетического *цис*-изопреновых каучуков (НК + СКИ-3), вероятнее всего, связан с особенностями взаимодействия исследуемых нефтеполимерных смол с вулканизирующей группой в процессе вулканизации, что повлияло на структуру вулканизационной сетки.

Таким образом, установлено, что замена стирольно-инденовой смолы на исследуемые нефтеполимерные смолы в камерной и брекерной обкладочной эластомерных композициях практически не оказывает влияния на их упругопрочностные характеристики. Определено снижение сопротивления раздиру резин, содержащих НПС-6 и НПС-7 до 11,1%. Однако в случае каркасной обкладочной резиновой смеси наилучшим комплексом свойств обладают резины только с добавкой НПС-5. Полученные данные позволяют предположить, что степень влияния исследуемых мягчителей на механические свойства при статическом нагружении зависит от состава самих мягчителей, природы эластомерной матрицы и состава компонентов резиновой смеси.

Свойства резины изменяются во времени при температуре окружающей среды или изменяются с большей скоростью под действием тепла. При повышенных температурах сильнее проявляется влияние окислительных процессов, а также выше скорость диффузии кислорода. Следовательно, испытания на тепловое старение проводят для измерения изменений в физических свойствах резин при повышенных температурах, которые могут быть близки к температурам эксплуатации реального изделия [13]. Пластификаторы и мягчители в большинстве случаев оказывают неблагоприятное влияние на термостойкость и повышают скорость термоокислительного старения. Пластификаторы ненасыщенного типа ухудшают термо- и термоокислительную стойкость, поскольку они участвуют в окислении резин [12]. В табл. 3 приведены результаты исследования физико-механических свойств резин после старения при $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 72 ч.

Таблица 3

**Изменение показателей физико-механических свойств исследуемых резин
после теплового старения при $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 72 ч**

Вулканизаты, содержащие смолу	Изменение показателя			
	по условному напряжению при 300%-ном удлинении ($S_{f\epsilon}$), %	по условной прочности при растяжении (S_σ), %	по относительному удлинению при разрыве (S_ϵ), %	по сопротивлению раздиру ($S_{T\delta}$), %
СКИ-3 + СКД + СКМС-30АРКМ-15 TDAE (4,0 мас. ч.)				
СИС	+38,5	-31,1	-29,7	-58,3
НПС-5	+32,1	-25,2	-30,2	-52,2
НПС-6	+31,5	-17,0	-25,7	-48,4
НПС-7	+30,4	-13,4	-20,6	-48,4
СКИ-3 (2,0 мас. ч.)				
СИС	+59,8	-26,8	-36,9	-48,1
НПС-5	+75,6	-27,4	-37,1	-46,8
НПС-6	+52,8	-23,5	-35,1	-44,1
НПС-7	+67,9	-25,5	-36,8	-49,4
СКИ-3 + НК (1,0 мас. ч.)				
СИС	-	-80,5	-76,6	-58,0
НПС-5	-	-80,3	-79,5	-63,3
НПС-6	-	-81,2	-78,3	-67,6
НПС-7	-	-82,4	-80,9	-62,0

Анализ данных табл. 3 показал, что введение нефтеполимерных смол в эластомерные композиции для производства камер, рецептуры которых построены на основе тройной комбинации каучуков общего назначения (СКИ-3 + СКД + СКМС-30АРКМ-15 TDAE), приводит к некоторому повышению стойкости резин к воздействию повышенных температур.

Так, для резин с НПС значение S_σ составляет $(-13,4\%)$ – $(-25,2\%)$, S_ϵ равно $(-30,2\%)$ – $(-20,6\%)$, а $S_{T\delta}$ – $(-48,4\%)$ – $(-52,2\%)$. В то время как для образца сравнения S_σ равно $(-31,1\%)$, S_ϵ равно $(-29,7\%)$, а $S_{T\delta}$ – $(-58,3\%)$. Следует отметить, что минимальные изменения определены при использовании смолы НПС-7. Улучшение стойкости камерных резин к тепловому старению может быть обусловлено особенностями структуры вулканизационной сетки резин с исследуемыми добавками смол.

В работе [14] показано влияние НПС на вулканизационные характеристики камерных эластомерных композиций. Выявлено снижение показателя ΔS , косвенно характеризующего плотность сшивания резин. Это объясняли тем, что непредельные остаточные углеводороды, входящие в состав исследуемых нефтеполимерных смол, вступают во взаимодействие с вулканизирующей группой в процессе вулканизации, что оказывает влияние на структуру вулканизационной сетки и природу образующихся поперечных связей [2, 16].

Замена стирольно-инденовой смолы на нефтеполимерную смолу НПС-6 в рецептуре резиновой смеси, построенной на основе 100,0 мас. ч. СКИ-3, приводит к некоторому увеличению стойкости каркасной резины к термическому старению. Так, для данной резины изменение показателя по условной прочности при растяжении составляет $(-23,5\%)$, по относительному удлинению при разрыве – $(-35,1\%)$, по сопротивлению раздиру – $(-44,1\%)$, тогда как для образца сравнения эти показатели составляют $(-26,8\%)$, $(-36,9\%)$ и $(-48,1\%)$ соответственно. Изменения прочностных показателей после теплового старения резин, содержащих в качестве мягчителей нефтеполимерные смолы НПС-5 и НПС-7, сохранились на уровне образца сравнения за исключением $S_{f\epsilon}$. Изменения показателей по условному напряжению при 300%-ном удлинении образцов с НПС-5 и НПС-7 достигли значительных $(+75,6\%)$ и $(+67,9\%)$ соответственно, тогда как для образца с СИС $S_{f\epsilon}$ составляет $(+59,8\%)$.

Для резиновой смеси, предназначенной для обренивания металлокордного брекера, построенной на основе комбинации натурального и синтетического каучука, замена промышленного мягчителя СИС на исследуемые нефтеполимерные смолы приводит к некоторому снижению стойкости вулканизатов к тепловому старению. При этом наибольшее изменение выявлено по показателю сопротивления раздиру для образца с НПС-6 по сравнению с образцом

с СИС. В данном случае изменение составило (–9,6%).

Таким образом, анализ результатов исследования влияния нефтеполимерных смол НПС-5–НПС-7 на стойкость резин к термическому старению выявил целесообразность использования отечественных мягчителей при изготовлении камерных и каркасных резиновых смесей, так как для их вулканизатов не было обнаружено снижения стойкости к тепловому старению в сравнении с вулканизатами со стирольно-инденевой смолой. Характер действия нефтеполимерных смол на образцы резин на основе каучуков общего назначения, возможно, обусловлен их строением, а также влиянием на плотность поперечного сшивания и природу

поперечных связей, образующихся в процессе вулканизации.

Заключение. На основании полученных результатов исследований установлено, что введение нефтеполимерных смол с различными физико-химическими характеристиками в камерные и бреккерные обкладочные резиновые смеси практически не оказывает влияния на их упруго-прочностные показатели, однако несколько снижает (до 11,1%) сопротивление раздиру данных резин. В то же время для каркасных смесей целесообразно использовать только смолы НПС-5. Определено, что замена СИС на смолы НПС-5–НПС-7 в камерных и каркасных резиновых смесях способствует некоторому повышению стойкости данных резин к воздействию повышенных температур.

Литература

1. Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). В 2 ч. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2010. Ч. 1. 506 с.
2. Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Научное издание, 2008. 383 с.
3. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций / В. П. Лесняк [и др.] // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. 2008. С. 204–245.
4. Думский Ю. В. Нефтеполимерные смолы. М.: Химия, 1988. 168 с.
5. Mildenberg R., Zander M., Collin G. Hydrocarbon Resins. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. 178 p.
6. Synthesis of Petroleum Polymer Resins by Initiated Oligomerization of the C₈/C₉ Gasoline Pyrolysis Fraction / Yu. V. Dumskiy [et al.] // Petroleum chemistry. 2014. Vol. 54, no. 1. P. 69–71.
7. Синтез модифицированной метилметакрилатом нефтеполимерной смолы / В. Г. Бондалетов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. № 10. С. 19–24.
8. Использование циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол / О. В. Бондалетов [и др.] // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 316, № 3. С. 77–82.
9. Окислительная модификация дициклопентадиенсодержащих нефтеполимерных смол / О. Ю. Федорова [и др.] // Фундаментальные исследования. 2013. № 8-3. С. 756–759.
10. Получение нефтеполимерной смолы с заданными свойствами из тяжелой смолы пиролиза / А. И. Юсевич [и др.] // Труды БГТУ. 2017, № 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. С. 147–153.
11. Повысители клейкости на основе нефтеполимерных смол в резиновых смесях (обзор) / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. 2019, № 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. С. 53–69.
12. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
13. Дик Дж. Технология резины: рецептуростроение и испытания / под ред. Дж. Дика; пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
14. Шашок Ж. С., Перфильева С. А., Усс Е. П. Влияние нефтеполимерных смол на вулканизационные параметры эластомерных композиций // Материалы LVI отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2017 год: в 3 ч. Ч. 1 / под ред. С. Т. Антипова; Воронеж. гос. ун-т инж. технол. Воронеж, 2018. С. 135.
15. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров [и др.]. М.: САНТ-ТМ, 2001. 400 с.
16. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истек, 2009. 504 с.
17. Бергштейн Л. А. Лабораторный практикум по технологии резины. Л.: Химия, 1989. 248 с.

References

1. Grishin B. S. *Materialy rezinovoy promyshlennosti* [The materials of rubber industry]. Kazan', KGTU Publ., 2010. 506 p.
2. Pichugin A. M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Material science aspects of creation tire rubber]. Moscow, Nauchnoye izdaniye Publ., 2008. 383 p.
3. Lesnyak V. P., Gaponik L. V., Shiman D. I., Kostyuk S. V., Kaputsky F. N. Synthesis, modification and application of petroleum-polymer resins based on monomer-containing pyrolysis fractions. *Khimicheskiye problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologiy* [Chemical problems of creating new materials and technologies], 2008, pp. 204–245 (In Russian).
4. Dumskiy Yu. V. *Neftepolimernyye smoly* [Petropolymer resins]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 168 p.
5. Mildenberg R., Zander M., Collin G. *Hydrocarbon Resins*. Weinheim, Wiley-VCH, 1997. 178 p.
6. Dumskiy Yu. V., Butov G. M., Cherednikova G. F., Dumskii S. Yu. Synthesis of Petroleum Polymer Resins by Initiated Oligomerization of the C8/C9 Gasoline Pyrolysis Fraction. *Petroleum chemistry*. 2014, vol. 54, no. 1, pp. 69–71.
7. Bondaletov V. G., Akimova E. V., Bondaletov O. V., Bondaletova L. I., Sutyagin V. M. Synthesis of a methyl methacrylate modified petroleum resin. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2008, no. 10, pp. 19–24 (In Russian).
8. Bondaletov O. V., Bondaletova L. I., Ogorodnikov V. D., Bondaletov V. G., Sutyagin V. M., Grichnevskaya L. A. Use of the cyclopentadiene fraction of liquid pyrolysis products in the synthesis of modified petroleum polymer res-ins. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of Tomsk Polytechnic University], 2010, vol. 316, no. 3, pp. 77–82 (In Russian).
9. Fedorova O. Yu., Bokova E. V., Volgina T. N., Manankova A. A. Oxidative modification of dicyclopentadiene-containing petroleum polymer resins. *Fundamental'nyye issledovaniya* [Basic research], 2013, no. 8-3, pp. 756–759 (In Russian).
10. Yusevich A. I., Trusov K. I., Shashok Zh. S., Uss E. P., Perfil'yeva S. A. Preparation of a petroleum polymer resin with predetermined properties from a heavy pyrolysis resin. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2017, no. 2: Chemical Technologies, Biotechnology. Geoecology, pp. 147–153 (In Russian).
11. Shashok Zh. S., Perfil'yeva S. A., N. R. Prokopchuk, Uss E. P., Yusevich A. I., Trusov K. I. Tackifiers based on petroleum resin in rubber compounds (review). *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2019, no. 2: Chemical Technologies, Biotechnology. Geoecology, pp. 53–69 (In Russian).
12. Zhovner N. A., Chirkova N. V., KHlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk, Filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p.
13. Dick J. S. *Rubber Technology. Compounding and Testing for Performance*. Munich, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. 567 p. (Russ. ed.: Dik Dzh. *Tekhnologiya reziny: retsepturostroyeniye i ispytaniya*. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2010. 620 p.).
14. Shashok Zh. S., Perfil'yeva S. A., Uss E. P. [The effect of petroleum-polymer resins on the vulcanization parameters of elastomeric compositions]. *Materialy LVI otchetnoy nauchnoy konferentsii prepodavateley i nauchnykh sotrudnikov VGUIT za 2017 god* [Materials of the LVI of the report of the scientific conference of teachers and researchers of VGUIT for 2017]. Voronezh, 2018, pp. 135 (In Russian)
15. Ovcharov V. I., Burmistr M. V., Tyutin V. A., Verbas V. V., Smirnov A. G., Naumenko A. P. *Svoystva rezinovykh smesey i rezin: otsenka, regulirovaniye, stabilizatsiya* [Properties of rubber compounds and rubber: assessment, management, stabilization]. Moscow, SANT-TM Publ., 2001. 400 p.
16. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdjaev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Istek Publ., 2009. 504 p.
17. Bergstein L. A. *Laboratornyy praktikum po tekhnologii reziny* [Laboratory workshop on rubber technology]. Leningrad, Khimiya Publ., 1989. 248 p.

Информация об авторах

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zhanna-shashok@mail.ru

Перфильева Светлана Александровна – начальник испытательного сектора. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: svetaperfileva12@gmail.com

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Information about the authors

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhanna-shashok@mail.ru

Perfileva Svetlana Aleksandrovna – Head of the Testing Sector. JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruysk, Republic of Belarus). E-mail: svetaperfileva12@gmail.com

Prokopchuk Nikolai Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Поступила 11.11.2019

УДК 678.033.2

Ж. С. Шашок¹, Н. Р. Прокопчук¹, Е. П. Усс¹, С. А. Жданок², А. В. Крауклис²¹Белорусский государственный технологический университет,²ООО «Перспективные исследования и технологии»**МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ**

Изучено влияние трех наноструктурных углеродных материалов: нефункциолизованного и функциолизованных амино- и кислородсодержащими группами на технологические свойства эластомерных композиций. В качестве объектов исследования использованы композиции на основе каучуков общего назначения СКИ-3 и СКИ-3 + СКД и каучуков специального назначения БНКС-18 и БНКС-18 + БНКС-28. Установлено, что применение наноструктурных углеродных материалов в составе промышленных эластомерных композиций на основе полярных каучуков БНКС-18 и комбинации БНКС-18 + БНКС-28 приводит к уменьшению (до 11,0–12,7%) вязкости по Муни резиновых смесей за счет улучшения диспергирования наполнителя. Определено, что изменение основных кинетических параметров вулканизации смесей при введении нанодобавок в основном обусловлено составом вулканизирующей системы, так как в случае применения эффективной вулканизирующей системы (композиции на основе БНКС-18) время достижения оптимума вулканизации увеличивается на 2,4–10,6%, а для композиции с полупрозрачной вулканизирующей системой (БНКС-18 + БНКС-28) оптимум вулканизации сокращается на 10,5–18,4%. В эластомерных композициях на основе каучуков общего назначения СКИ-3 и СКД также выявлено уменьшение (до 8,4–18,9%) вязкости по Муни резиновых смесей, значительное улучшение степени диспергирования наполнителя и сокращение (на 1,9–10,2%) времени достижения оптимальной степени вулканизации, но только при использовании нефункциолизованного наноматериала УНМ1. В то же время введение функциолизованных наноматериалов УНМ2 и УНМ3 в эластомерные композиции оказывает неоднозначное влияние на комплекс технологических свойств резиновых смесей на основе неполярных каучуков, что обусловлено дозировкой и природой нанодобавки.

Ключевые слова: углеродный наноматериал, эластомерная композиция, вязкость по Муни, комплексный динамический модуль, коэффициент релаксации, оптимальное время вулканизации.

Zh. S. Shashok¹, N. R. Prokopchuk¹, E. P. Uss¹, S.A. Zhdanok², A. V. Krauklis²¹Belarusian State Technological University³LLC “Advanced Research and Technology”**MODIFICATION OF PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS
BY CARBON NANOMATERIALS**

The effect of three nanostructured carbon materials of unfunctionalized and functionalized amino- and oxygen-containing groups on the technological properties of elastomeric compositions was studied. Compositions based on general purpose rubbers SRI-3 and SRI-3 + BR and rubbers of special purpose BNRS-18 and BNRS-18 + BNKS-28 were used as objects of study. It was found that the use of nanostructured carbon materials in industrial elastomeric compositions based on polar rubbers BNRS-18 and a combination of BNRS-18 + BNRS-28 leads to decrease (to 11.0–12.7%) of Mooney viscosity of rubber mixtures by improving the dispersion of the filler. It was determined that the change in the basic kinetic curing parameters of mixtures with introduction of nanoparticles is mainly due to the composition of the vulcanizing system, since in the case of using an effective vulcanizing system (composition based on BNRS-18), the time to reach the optimum of vulcanization increases by 2.4–10.6 %, and for composition with a semi-effective vulcanizing system (BNKS-18 + BNKS-28), the optimum vulcanization is reduced by 10.5–18.4%. In elastomeric compositions based on general purpose rubbers SRI-3 and BR, decrease (up to 8.4–18.9%) of the Mooney viscosity of rubber compounds, a significant improvement in the degree of dispersion of the filler, and a decrease (by 1.9–10.2%) were also revealed) time to reach the optimum degree of vulcanization, but only when using the unfunctionalized nanomaterial UNM1. At the same time, the introduction of functionalized nanomaterials UNM2 and UNM3 into elastomeric compositions has an ambiguous effect on the complex of technological properties of rubber compounds based on non-polar rubbers, which is due to the dosage and nature of the nanoparticle.

Key words: carbon nanomaterial, elastomeric composition, Mooney viscosity, complex dynamic modulus, relaxation coefficient, optimal vulcanization time.

Введение. Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения являются наноматериалы и нанотехнологии. Свойства наноматериалов в значительной степени определяются характером распределения, формой и химическим составом кристаллитов (наноразмерных элементов), из которых они состоят [1]. Расширение сферы применения изделий из полимерных материалов приводит к повышению требований к их качеству, что обуславливает интерес к разработкам, посвященным различным методам улучшения свойств исходного сырья и применению новых ингредиентов. К основным способам изменения свойств можно отнести: химическое модифицирование, которое может осуществляться как на стадии синтеза исходных компонентов, так и непосредственно в процессах их переработки, а также совершенствование составов. Наиболее эффективным является последнее направление, поскольку корректировка рецептуры позволяет без изменения конструкции и технологических режимов производства изделий достичь улучшения комплекса их технических характеристик. В общем случае теория нанокомпозитов предсказывает достижения значительных результатов в улучшении свойств при наполнении матрицы полимера небольшим количеством высокоактивного нанодисперсного компонента [2].

Синтезировать углеродные нанотрубки с поверхностными характеристиками, необходимыми для каждого конкретного применения (например, обладающие высоким сродством к полимерным матрицам в нанокомпозитах или хорошей биосовместимостью в сенсорных датчиках), довольно трудно, поэтому модификация боковых и концевых участков УНТ часто является необходимой манипуляцией при создании материалов с улучшенными поверхностными и объемными свойствами. Благодаря этому понижаются расходные нормы нанодобавок, необходимых для достижения требуемых эффектов, что делает их применение экономически оправданным, расширяет области коммерческого использования [3]. Функционализация является одним из способов модификации УНМ и заключается в стабилизации наночастиц во избежание вторичной агломерации, повышения уровня взаимодействия с компонентами резиновой смеси [4].

Основная часть. Целью данной работы являлось исследование влияния на технологические свойства эластомерных композиций трех различных наноматериалов: нефункционизированного и функционизированных амино- и кислородсодержащими группами.

В работе использовался высокодисперсный углеродный наноматериал (УНМ), полученный на предприятии «Перспективные исследования

и технологии» (г. Минск) (ТУ ВУ690654933.001-2011). Было опробовано три типа наноматериала. Первый (УНМ1) – материал, полученный непосредственно с установки, представляющий собой широкодисперсную смесь углеродных нанотрубок и нановолокон с примесями аморфного углерода, металлов и их окислов. Второй и третий материалы прошли специальную обработку (функционализацию) для прививки кислородсодержащих групп (УНМ2) и аминогрупп (УНМ3).

В качестве объектов исследований использовались эластомерные композиции на основе каучуков общего назначения СКИ-3 и СКИ-3 + СКД и каучуков специального назначения БНКС-18 и БНКС-18 + БНКС-28. Композиции различались составом вулканизирующей системы, типом и дозой резинки наполнителя. Резиновая смесь на основе СКИ-3 содержала серную вулканизирующую систему и 25,0 мас. ч. малоактивного технического углерода марки N772. Эластомерная композиция на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД также содержала серную вулканизирующую систему, а в качестве наполнителя использовался активный технический углерод N220 в дозировке 50,0 мас. ч. В качестве наполнителя резиновой смеси на основе БНКС-18 (с содержанием связанного нитрила акриловой кислоты (НАК) 17–20 % мас.) использовался малоактивный технический углерод марки N772. Для вулканизации данной смеси применяется эффективная вулканизирующая система, содержащая N, N'-дитиодиморфолин (2,0 мас. ч.) и тиурам Д (2,0 мас. ч.). В то же время для смеси на основе БНКС-18 + БНКС-28 используется полуэффективная вулканизирующая система, состоящая из серы (0,8 мас. ч.) и тиурама Д (1,2 мас. ч.), а в качестве наполнителя вводится комбинация активного технического углерода марки N220 (30,0 мас. ч.) и малоактивного марки N772 (85,0 мас. ч.).

Определение вязкости по Муни резиновых смесей и релаксации напряжения проводилось на сдвиговом дисковом вискозиметре MV2000 в соответствии с ГОСТ Р 54552-2011 [5]. Качественные характеристики распределения наполнителя в резиновой смеси определялись на основании расчета эффекта Пейна на приборе RPA 2000 в соответствии с ASTM D6601-02 [6]. Комплексный динамический модуль равен разности модуля эластичности и модуля сдвига и отображает качество распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы [7]. Исследование кинетики вулканизации проводилось на реометре ODR2000 согласно ГОСТ 12535-84 [8].

Применение в рецептуре эластомерных композиций новых высокодисперсных ингредиентов даже в небольших дозировках может оказывать влияние на технологические свойства резиновых

смесей, определяющие параметры их переработки. В таблице приведены результаты исследования технологических свойств резиновых смесей на основе каучуков общего и специального назначения, содержащих углеродные наноструктурные материалы.

Анализ полученных данных технологических свойств эластомерных композиций на основе БНКС-18 показал, что введение углеродных наноматериалов приводит к уменьшению (на 1,6–11,0%) показателя вязкости по Муни резиновых смесей. При этом наиболее существенное снижение вязкости выявлено при использовании в составе смесей УНМ1. Уменьшение вязкости по Муни резиновых смесей может быть обусловлено улучшением диспергирования значительного количества малоактивного технического углерода N772, о чем свидетельствуют результаты испытаний по определению комплексного динамического модуля. Так, показатель G'

для композиции без добавки равен 267,0 кПа, а для композиций с наноматериалами находится в пределах 199,3–242,1 кПа. В то же время определение коэффициента релаксации напряжения резиновых смесей показало, что использование нанодобавок не приводит к ускорению скорости протекания релаксационных процессов в объеме эластомерной матрицы, поскольку значение K_p для композиции без добавки равно 58,1%, а для композиций с углеродными наноматериалами изменяется в интервале от 57,9% до 58,4%.

Определение кинетических параметров вулканизации резиновых смесей выявило, что введение углеродных нанодобавок приводит к некоторому увеличению (на 2,4–10,6%) времени достижения оптимальной степени вулканизации и снижению скорости вулканизации (на 5,6–14%), что может потребовать в производственных условиях корректировки рецептуры резиновых смесей или технологических параметров вулканизации.

Технологические свойства промышленных резиновых смесей с углеродными наноструктурными материалами

Эластомерная композиция	Наименование добавки	Дозировка добавки, мас. ч.	ML, усл. ед. Муни	G' , кПа	K_p , %	t_{90} , мин	Rh , дН·м/мин	
БНКС-18	Без добавки	–	57,3	267,0	58,1	8,5	10,7	
		УНМ1	0,1	51,0	199,3	58,0	9,0	9,9
	УНМ2	0,2	53,9	211,1	57,9	9,1	10,1	
		0,1	55,1	223,2	57,9	8,7	10,0	
	УНМ3	0,2	55,7	242,0	58,4	9,0	9,8	
		0,1	54,8	241,4	58,2	9,4	9,2	
		0,2	56,4	242,1	58,2	9,2	9,9	
	БНКС-18 + + БНКС-28	Без добавки	–	90,7	1123,0	53,5	7,6	8,7
			УНМ1	0,1	79,2	823,3	55,8	6,8
УНМ2		0,2	81,7	886,6	54,6	6,2	11,3	
		0,1	81,1	913,9	55,1	6,5	10,3	
УНМ3		0,2	81,2	1052,9	54,9	6,3	9,9	
		0,1	80,6	903,9	55,3	6,7	10,6	
		0,2	81,8	929,9	55,9	6,6	10,8	
СКИ-3		Без добавки	–	47,1	87,0	42,7	15,7	10,1
			УНМ1	0,1	38,2	68,8	49,5	15,4
	УНМ2	0,2	39,7	66,3	50,9	16,1	9,2	
		0,1	44,0	80,4	45,2	16,8	8,7	
	УНМ3	0,2	39,8	67,1	48,7	16,1	9,2	
		0,1	40,9	74,5	47,9	15,2	11,2	
		0,2	40,5	76,1	50,6	16,7	8,2	
	СКИ-3 + СКД	Без добавки	–	46,3	658,3	64,2	20,6	7,6
			УНМ1	0,1	42,4	593,2	65,4	18,5
УНМ2		0,2	44,0	580,9	64,8	18,9	8,3	
		0,1	45,5	635,7	64,0	18,8	7,9	
УНМ3		0,2	46,6	641,0	63,8	18,9	8,0	
		0,1	46,4	642,8	64,8	19,0	7,7	
		0,2	49,0	678,0	62,8	19,4	7,8	

Примечание. ML – вязкость по Муни, усл. ед. Муни.; K_p – коэффициент релаксации напряжений резиновой смеси, %; G' – комплексный динамический модуль, кПа; t_{90} – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин; Rh – скорость вулканизации, дН·м/мин.

Таким образом, результаты исследований показали, что введение углеродных наноструктурных материалов в эластомерную композицию на основе полярного каучука БНКС-18 с высоким наполнением малоактивным техническим углеродом и эффективной вулканизирующей системой приводит к уменьшению вязкости по Муни резиновых смесей за счет улучшения распределения наполнителя в каучуке, практически не влияет на релаксационные процессы в полимерной матрице и несколько замедляет процесс структурирования вулканизатов.

Применение в составе эластомерных композиций на основе БНКС-18 + БНКС-28 высокодисперсных добавок также приводит к снижению (на 9,8–12,7%) вязкости по Муни резиновых смесей за счет улучшения диспергирования технического углерода (G' равно 1123,0 кПа для композиции без добавки и 823,3–152,9 кПа для композиций с наноматериалами) и незначительного ускорения релаксационных процессов в объеме каучука (K_p для композиции без добавки составляет 53,5%, а для композиций с наноматериалами – 54,6–55,9%). В данном случае установлено сокращение (на 10,5–18,4%) времени достижения оптимальной степени вулканизации и повышение (на 8,4–29,9%) скорости вулканизации. Не выявлено существенных различий в изменении технологических свойств резиновых смесей при введении нефункциолированного и функциолированного наноматериалов. Установлено, что введение углеродных наноструктурных материалов в эластомерную композицию на основе комбинации полярных каучуков БНКС-18 + БНКС-28 с высоким наполнением комбинацией активного N220 и малоактивного N772 технического углерода и полуживой вулканизирующей системой приводит к уменьшению вязкости по Муни резиновых смесей за счет улучшения распределения наполнителя в каучуке, ускоряет протекание релаксационных процессов в эластомерной матрице и сокращает время вулканизации.

По результатам исследования резиновых смесей на основе СКИ-3 установлено, что введение углеродного наноматериала в состав данной эластомерной композиции приводит к снижению (6,6–18,9%) вязкости по Муни резиновых смесей. В данном случае наименьшие значения вязкости смеси определены при введении УНМ1. Выявлено, что при использовании в составе эластомерных композиций высокодисперсных углеродных материалов улучшается равномерность распределения наполнителя в эластомере (для композиции без добавки G' равно 87,0 кПа, а с наноматериалами 66,3–76,1 кПа), а также скорость протекания релаксационных процессов (K_p для композиции без добавки

составляет 52,7%, а для композиций с наноматериалами – 45,2–50,9%). Анализ кинетики вулканизации резиновых смесей показал, что только применение УНМ1 и УНМ3 в дозировке 0,1 мас. ч. позволяет несколько сократить (на 1,9–3,2%) время достижения оптимальной степени вулканизации (введение УНМ2 и других дозировок УНМ1 и УНМ3 увеличивает t_{90} на 1,9–7,0%). Таким образом, определено, что применение углеродных наноматериалов в составе композиции на основе высоконасыщенного неполярного каучука СКИ-3 с невысокой степенью наполнения малоактивным техническим углеродом N772 и серной вулканизирующей системой приводит к уменьшению вязкости по Муни резиновых смесей, улучшению распределения техуглерода в смеси, повышению скорости протекания релаксационных процессов в объеме смеси и оказывает благоприятное влияние на кинетику вулканизации только при введении 0,1 мас. ч. нефункциолированного наноматериала УНМ1 и функциолированного аминоклассами наноматериала УНМ3.

Результаты исследований технологических свойств резиновых смесей на основе комбинации неполярных стереорегулярных каучуков СКИ-3 + СКД показали, что введение в их состав наноструктурных углеродных материалов приводит к уменьшению (на 1,7–8,4%) вязкости по Муни резиновой смеси только при использовании УНМ1 и УНМ2 в дозировке 0,1 мас. ч. В случае введения УНМ2 в количестве 0,2 мас. ч. и УНМ3 показатель вязкости практически не изменяется или увеличивается на 5,8%. Наименьшие значения комплексного динамического модуля также выявлены для композиций с УНМ1 (G' равно 580,9–593,2 кПа, а для композиции без добавки – 658,3 кПа). В то же время не найдено существенных изменений скорости протекания релаксационных процессов в объеме смеси при введении различных типов наноматериалов (K_p для композиций с УНМ – 62,8–64,8%, а для композиции без добавки – 64,2%). Установлено, что применение углеродных нанодобавок позволяет сократить на 5,8–10,2% время достижения оптимума вулканизации при незначительном изменении скорости вулканизации. В результате определения технологических свойств смесей на основе комбинации каучуков общего назначения СКИ-3 + СКД с высоким наполнением активным техническим углеродом марки N220 и серной вулканизирующей системой выявлено, что природа углеродной нанодобавки оказывает влияние на пластозластические свойства резиновых смесей и кинетические параметры вулканизации, при этом наилучшим комплексом свойств характеризуются эластомерные композиции с нефункциолированным наноматериалом УНМ1.

Выводы. Таким образом, результаты исследований технологических свойств производственных эластомерных композиций показали, что введение определенных типов и дозировок углеродных наноматериалов позволяет снизить вязкость по Муни резиновых смесей за счет облегчения ориентации молекулярных клубков макромолекул, агломератов и агрегатов технического углерода в направлении деформации, оказывая тем самым благоприятное влияние на процесс формирования смесей при изготовлении заготовок и в начальный период вулканизации при заполнении смесью объема пресс-формы. Определено, что наличие наноматериалов в эластомерной композиции способствует получению резиновых смесей с более равномерным распределением наполнителей в объеме каучука, о чем свидетельствует уменьшение показателей комплексного динамического модуля по сравнению с композицией без добавки. Установлено,

что применение углеродных нанодобавок в резиновых смесях оказывает влияние на их кинетику вулканизации, ускоряя или замедляя процесс формирования поперечных связей, что связано со способностью наноматериалов адсорбировать на своей поверхности ускорители вулканизации и серу, или же с взаимодействием функциональных групп поверхности наноматериалов непосредственно с компонентами вулканизирующей системы. При этом определяющим фактором характера изменения основных технологических параметров процесса структурирования композиций с наноматериалом является состав вулканизирующей системы.

Уменьшение показателей вязкости по Муни резиновых смесей и сокращение времени достижения оптимальной степени вулканизации будет способствовать снижению энергетических затрат при переработке, профилировании и вулканизации эластомерных композиций.

Литература

1. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б. М. Балоян [и др.]. М.: Международный ун-т природы, общества и человека «Дубна», филиал «Угреша», 2007. 124 с.
2. Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях: монография. Минск: БГТУ, 2014. 232 с.
3. Дьячкова Т. П., Ткачев А. Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Издательский дом «Спектр», 2013. 152 с.
4. Бадамшина Э. Р., Гафурова М. П. Модификация свойств полимеров путем допирования фуллереном C60 // Высокомолекулярные соединения. 2008. Т. 50, № 8. С. 1572–1584.
5. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552-2011. Введ. 01.07.2013. М.: Стандартинформ, 2013. 22 с.
6. Standard Test Method for Rubber Properties—Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer: ASTM D6601–02 (2008).
7. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. 420 с.
8. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканметре: ГОСТ 12535-84. Введ. 01.06.86. М.: Изд-во стандартов, 1985. 33 с.

References

1. Baloyan B. M., Kolmakov A. G., Alymov M. I., Krotov A. M. *Nanomaterialy. Klassifikatsiya, osobennosti svoystv, primeneniye i tekhnologii polucheniya* [Nanomaterials. Classification, features of properties, application and production technologies]. Moscow, Mezhdunarodnyy universitet prirody, obshchestva i cheloveka “Dubna”, filial “Ugresha” Publ., 2007. 124 p.
2. Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R. *Primeneniye uglerodnykh nanomaterialov v polimernykh kompozitsiyakh* [Use of carbon nanomaterials in polymer compositions]. Minsk, BGTU Publ., 2014. 232 p.
3. Dyachkova T. P., Tkachev A. G. *Metody funktsionalizatsii i modifitsirovaniya uglerodnykh nanotrubok* [Methods of functionalization and modification of carbon nanotubes]. Moscow, Izdatel'skiy dom “Spektr” Publ., 2013. 152 p.
4. Badamshina E. R., Gafurova M. P. Modification of the properties of polymers by doping with C60 fullerene. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High-molecular compounds], 2008, vol. 50, no. 8, pp. 1572–1584 (In Russian).
5. GOST R 54552-2011. Rubbers and rubber compounds. Determination of viscosity, stress relaxation and scorch characteristics using a Mooney viscometer. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 22 p. (In Russian).
6. Standard Test Method for Rubber Properties—Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer: ASTM D6601–02 (2008).

7. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of reinforcing elastomers. Status and development directions]. Kazan', KNITU Publ., 2016. 420 p.

8. GOST 12535-84. Rubber compounds. Method for determining vulcanization characteristics on a vulcanometer: Moscow, Izd-vo standartov Publ., 1985. 33 p. (In Russian).

Информация об авторах

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zhanna-shashok@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Жданок Виталий Александрович – главный инженер. ООО «Перспективные исследования и технологии» (223058, Минская обл., Минский р-н, д. Лесковка, ул. Совхозная, д. 1, к. 4., Республика Беларусь). E-mail: zhd1606@mail.ru

Крауклис Андрей Владимирович – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией коллоидных систем. ООО «Перспективные исследования и технологии» (223058, Минская обл., Минский р-н, д. Лесковка, ул. Совхозная, д. 1, к. 4, Республика Беларусь). E-mail: avkrauklis@gmail.com

Information about the authors

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhanna-shashok@mail.ru

Prokopchuk Nikolai Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Zhdanok Vitaliy Aleksandrovich – Chief Engineer. LLD “Advanced Research and Technology” (1, building 4, Sovkhoznaya str., Leskovka, 223058, Minsk district, Minsk region, Republic of Belarus). E-mail: zhd1606@mail.ru

Krauklis Andrey Vladimirovich – PhD (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Colloidal Systems. LLD “Advanced Research and Technology” (1, building 4, Sovkhoznaya str., Leskovka, 223058, Minsk district, Minsk region, Republic of Belarus). Email: avkrauklis@gmail.com

Поступила 11.11.2019

УДК 676.153:62-493

Е. В. Дубоделова, С. И. Шпак, А. А. Пенкин, Н. А. Герман, Т. В. Соловьева
Белорусский государственный технологический университет

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ МАССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
В ЕЕ КОМПОЗИЦИИ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ, ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ
НА ТЕРРИТОРИИ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Данная статья посвящена разработке научно обоснованных рекомендаций по введению в технологический процесс производства термомеханической массы (ТММ) на стадии предварительной подготовки и / или термогидролитической обработки древесной композиции на основе сосновой и еловой щепы в соотношении 30/70 мас. % трехзамещенного ортофосфата натрия с расходом до 2% к массе абсолютно сухой древесины (а. с. д.). Это позволяет повысить технологичность производства бумаги за счет предотвращения образования отложений на поверхностях оборудования в системе бумажного производства (содержание экстрактивных веществ уменьшается до 28,9%) и снижения устойчивости пены от 13,6 до 17,7% при сохранении показателей механической прочности бумаги на основе ТММ и увеличении ее белизны до 10,5%. Результаты исследований могут быть использованы на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности для расширения сырьевой базы при производстве ТММ за счет применения древесных пород с высоким содержанием экстрактивных веществ, в том числе сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris L.*).

Ключевые слова: сосна обыкновенная, термомеханическая масса, смоляные затруднения, ортофосфат натрия, древесная щепа, высокочастотный горячий размол.

E. V. Dubodelova, S. I. Shpak, A. A. Penkin, N. A. Herman, T. V. Solov'yeva
Belarusian State Technological University

**THERMOMECHANICAL MASS USING IN ITS COMPOSITION
OF ORDINARY PINE GROWING IN THE TERRITORY
OF THE REPUBLIC OF BELARUS**

This article is devoted to the development of scientifically based recommendations on the introduction of a thermomechanical pulp (TMP) into the technological process at the preliminary preparation and/or thermohydrolytic treatment of pine and spruce wood composition in a ratio of 30/70 mass% triple sodium orthophosphate with a flow rate of up to 2% by weight of absolutely dry wood. This allows you to improve the manufacturability of paper production by preventing the formation of deposits on the surfaces of equipment in the system of papermaking production (the content of extractive substances is reduced to 28.9%) and reducing the stability of the foam from 13.6 to 17.7% while maintaining the mechanical strength of paper on the basis of TMP and increase its whiteness to 10.5%. The research results can be used in the pulp and paper industry to expand the resource base in the production of TMM through the use of tree species with a high content of extractive substances, including pine (*Pinus sylvestris L.*).

Key words: pine, thermomechanical pulp, resinous difficulties, sodium orthophosphate, wood chips, high-frequency hot grinding.

Введение. В настоящее время термомеханическая масса (ТММ) является наиболее востребованным полуфабрикатом для бумажно-картонного производства [1], что объясняется относительно простой технологией ее производства и высоким выходом, составляющим 80–95% от массы древесины. По сравнению с целлюлозой производство ТММ характеризуется минимальным количеством твердых отходов, стоков и газообразных выбросов [2, 3]. В Республике Беларусь ТММ производится по RTS-технологии и используется в производстве газетной и легкой мелованной бумаги на РУП «Завод газетной бумаги» (г. Шклов). В качестве древесного сырья используется балансовая древесина ели (*P. abies*

Karst). На выбор древесной породы оказывают влияние такие ее свойства, как плотность, влажность, химический состав, однородность анатомического строения, что определяет качество и свойства конечной бумажно-картонной продукции [2, 3]. Для получения ТММ в целях производства массовых видов бумажно-картонной продукции, характеризуемых значительным уровнем производственных мощностей, необходимо обеспечить не только высокий уровень механических, печатных и оптических показателей, но и других бумагообразующих свойств, обеспечивающих технологичность процесса производства бумажно-картонной продукции. Кроме того, особенностью RTS-технологии является

пониженный удельный расход энергии на получение ТММ, составляющий 1800 кВт·ч/т по сравнению с 2000–3000 кВт·ч/т [3, 4]. Для этого необходимо использовать древесные породы низкой плотности с однородным анатомическим составом, так как древесная щепка подвергается рафинированию и размолу при температуре выше точки размягчения лигнина (166°C) в течение короткого периода выдержки (5–8 с), т. е. клеточная стенка волокон древесины размягчается без нагрева ее срединной пластинки. Этим и объясняются рекомендации мировых производителей оборудования по применению древесины ели и пихты, а также их смесей для получения ТММ. Древесина сосны обыкновенной относится к хвойным породам и, следовательно, ее волокна способны сохранять лентообразную форму в процессе горячего размола. К основным факторам, существенно затрудняющим переработку сосны обыкновенной на древесную массу, в том числе ТММ, следует отнести:

- практически удвоенное содержание экстрактивных веществ по сравнению с елью и пихтой (4,5% против 2,5% [5]), что значительно ограничивает доступ пара к клеточной стенке волокон древесины, особенно поздней, и в конечном счете приводит к образованию отложений на поверхностях оборудования в системе бумажно-картонного производства;

- сравнительно высокая плотность древесной породы, значительная толщина стенки волокон по сравнению с древесиной ели (3,0–6,5 мкм против 2,70–3,52 мкм) [5] и, следовательно, клеточная стенка волокон в меньшей степени подвержена размягчению под гидротермическим воздействием, а волокна фибрилляции в процессе горячего размола.

Анализируя состояние лесного фонда Республики Беларусь, можно выделить две противоположно направленные тенденции. Первая – увеличение площади территории страны, покрытой лесом с 35,5 до 39,8%, при одновременном повышении среднего возраста деревьев с 44 до 56 лет. Это привело к повышению общих запасов насаждений на 64% до 1796,0 млн м³ [6, 7]. Вторая тенденция – снижение устойчивости деревьев к болезням и насекомым, что обусловлено быстрыми изменениями климата. В наибольшей степени это коснулось ели (*P. abies* Karst), что привело к уменьшению ее запасов. Это создает предпосылки к дефициту качественного древесного сырья для получения древесной массы и необходимости вовлечения в производство ТММ древесины сосны, на долю которой приходится более 50% лесных запасов, в то время как на ель – только 9,2% [6, 7]. Следует заметить, что отходы лесопиления сосны образуются в значительных количествах на деревоперерабатывающих

предприятиях Республики Беларусь, в том числе и на РУП «Завод газетной бумаги».

Для устранения нежелательных органических отложений, вызывающих затруднения при работе с хвойными породами древесины, известен ряд способов, которые осуществляются на разных стадиях технологического процесса производства бумаги. Достижение желаемого результата неизбежно связано либо с дополнительным использованием химических реагентов, либо с введением в технологический процесс дополнительного оборудования.

Известно, что смоляные затруднения могут быть устранены на следующих стадиях технологического процесса [8–13]:

- предварительная подготовка древесины перед введением в технологический поток;
- химико-гидротермическая обработка древесины перед размолотом;
- термохимическая обработка древесины при размолотом;
- химическая обработка древесной массы.

Бесспорно, удалять экстрактивные вещества было бы логичнее из древесной щепы в начале технологического процесса, например с помощью шнека высокого давления, однако его применение в системах для производства ТММ из сосны ограничено вследствие высокой степени повреждения волокон и создания мелочи. Это происходит в основном из-за недостаточного прогрева и смягчения структуры щепы из сосновой древесины во время сжатия при коэффициентах срезающего усилия, получаемых на обычном винтовом прессе высокого давления. В то же время процесс обеспечивает сжатие и переориентацию структуры древесной щепы, что осуществляется с помощью повышенного давления на входе. Вход с повышенным давлением обеспечивает более высокую степень подогрева и смягчения до сжатия при повышенных уровнях давления, что увеличивает степень удаления экстрактивных веществ и дает большее количество менее поврежденного волокна, разделенного по оси. Реализация описанного способа требует установки в технологический поток дополнительного оборудования и разработки технологических режимов после проведения пусконаладочных работ.

Второе и третье направления заключаются в предварительной активирующей обработке щелочными растворами или окислителями перед размолотом, что не требует реконструкции функционирующих цехов по производству массовых видов бумажно-картонной продукции на основе ТММ. Следует заметить, что известные способы не позволяют повысить оптические свойства ТММ и исключить повышенное пенообразование в процессе производстве бумаги и картона

при применении древесного сырья, характеризующегося значительным количеством экстрактивных веществ.

Большое количество работ посвящено химической обработке уже готовой древесной массы в целях борьбы со смоляными затруднениями. Считается, что смоляные затруднения в основном обусловлены смоляными и жирными кислотами, а также их триглицеридами, источником которых являются экстрактивные вещества древесины. Подавление образования отложений основано на использовании трех методов: устранение липкости; фиксация и стабилизация. Первый метод базируется на нейтрализации или создании пограничного слоя вокруг «липких» соединений. Это реализуется путем использования химических веществ щелочного характера и минеральных наполнителей бумажной массы. Наиболее часто применяется тальк, однако его комбинация со смоляными затруднениями может не задерживаться поверхностно-активными веществами бумажного полотна и водорастворимыми полимерами. Метод фиксации основан на применении катионоактивных полимерных коагулянтов. При стабилизации образований исключается возможность агломерации смоляных соединений за счет использования ПАВ и диспергаторов. По нашему мнению, это направление также заслуживает внимания при полном переходе на древесину сосны.

Цель работы – разработка научно обоснованных рекомендаций по применению древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris L.*) в композиции с древесиной ели для получения термомеханической массы при условии минимизации образования отложений на поверхностях оборудования в системе бумажного производства, повышения оптических свойств термомеханической массы и технологичности процесса производства бумажно-картонной продукции на ее основе.

Основная часть. Материалы и методы исследований. Объектом исследований являлась технология получения термомеханической массы с использованием в композиции сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris L.*).

Для выбора химических реагентов, способствующих снижению образования отложений на поверхностях оборудования в системе бумажного производства, и, следовательно, повышения технологичности производства бумаги, на первом этапе проводили комплекс экспериментов на модельном соединении. В этом качестве была использована сосновая живичная канифоль, в состав которой входят смоляные кислоты и нейтральные вещества, характерные для древесины хвойных пород. Модельное соединение

помещали в стакан на 100 см³ и заливали дистиллированной водой в целях получения концентрации от 0,1 до 2 мас. %, которая обусловлена естественным содержанием смолистых соединений в изучаемых древесных породах (ель, сосна). Полученную смесь нагревали до температуры 100°C и выдерживали в течение 10–30 мин, имитируя процессы термического воздействия на древесину, используемые в технологии ТММ. Аналогичным образом процесс вели при введении различных химических реагентов, отличающихся щелочным характером. Об эффективности действия химического реагента на смолистые соединения судили по уменьшению их количества. На основании этого производили выбор химических реагентов для разработки способов их введения при получении ТММ. Процесс осуществляли и в присутствии измельченной древесины, что было обусловлено необходимостью установления влияния расхода химического реагента на оптические показатели древесного сырья, рН водной вытяжки и выхода древесной массы. При проведении комплекса экспериментов на модельном соединении были использованы следующие химические реагенты: гидрокарбонат, сульфит, гидроксид, силикат и фосфаты натрия.

На втором этапе проведения исследований в лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины БГТУ было осуществлено моделирование процесса получения ТММ термомеханическим способом по RTS-технологии с сохранением основных режимных параметров, применяемых на РУП «Завод газетной бумаги». В качестве сырья были использованы образцы древесины в форме отпиленных от балансов шайб. Эти образцы подвергались дополнительному измельчению до «спичек». Процесс предварительного нагрева щепы перед промывкой и промывку имитировали путем обработки «спичек» горячей водой (75–85°C) в течение 30 мин. Далее они были подвергнуты термогидролитической обработке в лабораторном автоклаве в целях имитации промышленных условий гидротермической обработки, которую проводили без и в присутствии названных химических реагентов. «Спички» помещались в автоклав в сетчатых стаканах и выдерживались в атмосфере насыщенного пара при давлении порядка 0,6 МПа в течение 60 мин. Образующую при гидротермической обработке воду собирали и анализировали на способность к вспениванию по показателям: пенное число за 30 с и 5 мин, устойчивость и плотность пены в соответствии с ГОСТ 22567.1. После выполнения гидролитической обработки «спички» первоначально подвергали размолу на центробежном размалывающем

аппарате (ЦРА) до 35–45°ШР. Вторую ступень размола проводили до достижения степени помола 70°ШР с использованием лабораторного размалывающего комплекса ЛКР-1. Этот комплекс состоит из гидроразбивателя ЛГ-3 и дисковой мельницы НДМ-3 с возможностью варьирования частоты вращения двигателя мельницы в диапазоне от 1000 до 2500 об/мин⁻¹. Дополнительно был смоделирован процесс отбелки ТММ, который осуществляли в герметично закрытой емкости объемом 500 см³. В емкость помещали 190 г небеленой ТММ и химические реагенты, используемые для отбелки: Na₂O(SiO₂)_n, NaOH, H₂O₂. Концентрации, расходы и последовательность введения добавок были приняты, исходя из технологической документации РУП «Завод газетной бумаги». Затем смесь, перемешивая, нагревали в течение 60 мин на водяной бане при температуре 75°С. После этого отбеленную массу охлаждали и отбирали пробу в количестве 7 г. Затем данное количество массы смешивали со 100 см³ воды и проводили фильтрацию под вакуумом. Небеленую массу отбирали в том же количестве, также смешивали ее с водой и фильтровали в аналогичных условиях. Затем образцы ТММ высушивали на электросушильной горке и испытывали на показатель белизны с применением фотометра «Колир». При проведении испытаний ТММ по показателям качества использовали действующие стандартизированные методики (ГОСТ 143634, ГОСТ 13525.1, ГОСТ 30437, ГОСТ 8874) и проводили статистическую обработку полученных данных [14]. Изготовление экспериментальных образцов бумаги из полученной ТММ проводили на листоотливном аппарате системы «Rapid-Ketten» (Германия). Полученные образцы бумаги подвергались кондиционированию в стандартных условиях в течение не менее 3 ч, а затем проходили испытания на механическую прочность и белизну.

О возможности образования отложений на поверхностях оборудования в системе бумажного производства судили по содержанию смолистых веществ, количественное содержание которых определяли путем экстрагирования образцов спиртотолуольной смесью (1:1) в течение 6 ч с последующей отгонкой растворителя и высушиванием остатка при температуре (103 ± 2)°С. Поскольку значительное влияние на содержание смолистых веществ в термомеханической массе оказывают смоляные кислоты, то эксперимент дополняли экстрагированием петролейным эфиром в течение 4 ч, так как данный реагент является более селективным по отношению к экстрактивным веществам кислого характера.

Результаты и их обсуждение. Результаты первого этапа экспериментов по выбору химических

реагентов показали, что смолистые соединения древесины сосны переходят в водорастворимое состояние в течение 20 мин в случае использования гидрокарбоната, гидроксида и трехзамещенного ортофосфата натрия. Использование сульфита натрия не позволило перевести смолистые соединения древесины сосны в водорастворимое состояние в течение 60 мин, несмотря на его щелочной характер. Кроме того, нагрев сопровождался выделением дурнопахнущих соединений неуставленного характера. Применение силиката натрия позволяло перевести смолистые соединения в водорастворимое состояние в течение 30–40 мин, что ограничивает его использование на стадии размола древесины из-за сравнительно низкой эффективности и возможности образования отложений на размольной гарнитуре. Введение гидрокарбоната натрия привело к снижению белизны небеленой ТММ на 16%. Взаимодействие гидрокарбоната с кислыми компонентами древесины, входящими в ее состав, сопровождается образованием нестабильной угольной кислоты, которая разлагается с выделением углекислого газа. Вышесказанное ограничивает его применение. Использование гидроксида натрия наряду с высокой эффективностью устранения смоляных затруднений влечет к значительному снижению белизны небеленой ТММ – до 25%. При этом использование как гидрокарбоната, так и гидроксида натрия для борьбы со смоляными затруднениями может привести к повышению расходов компонентов отбеливающей системы на основе пероксида водорода. Нами были проанализированы по способности к переводу в водорастворимое состояние различные натриевые производные фосфорной кислоты, а именно одно- и двухзамещенные фосфаты и полифосфат натрия. Однако ярко выраженной способностью обладал только трехзамещенный ортофосфат натрия (ГОСТ 201-76). Особенностью применения данного химического реагента являлось то, что нами было отмечено повышение показателя белизны древесного вещества сосны на 7,5% при полном и быстром переводе смолистых соединений в водорастворимое состояние в течение 10–15 мин. При этом такая закономерность на модельном соединении наблюдалась в интервале изменения расходов от 0,15 до 2% к массе а. с. д. Увеличение расхода ортофосфата натрия с 2 до 5% от массы абсолютно сухой древесины приводит к снижению белизны на 5%, что объясняется высокими значениями рН водного раствора ортофосфата натрия. При этом выявлено, что кроме расхода ортофосфата натрия на показатель белизны влияет и концентрация раствора (табл. 1).

Таблица 1

Влияние концентрации водного раствора ортофосфата натрия на древесину сосны и сточные воды

Концентрация водного раствора ортофосфата натрия, %	рН		Потеря массы древесины после термической обработки в течение 10 мин, %	Белизна древесного вещества после термической обработки в течение 10 мин, %
	исходный раствор	водная вытяжка после термической обработки древесины в течение 10 мин		
0	5,35	4,77	10,5	28,4
0,04	11,65	6,50	11,1	28,5
0,10	11,83	7,14	12,1	26,2
0,20	12,00	8,39	13,5	23,4
0,40	12,00	9,07	13,2	21,7
0,50	12,00	9,27	14,3	22,9

Из табл. 1 видно, что наилучшие результаты достигаются при концентрации 0,04%. Однако ее использование может вызвать затруднение в дозировании, она также не позволяет достичь нейтральной среды даже на стадии предварительного прогрева древесной щепы. Это не позволит в достаточной мере повысить набухание древесины и интенсифицировать процесс ее размола. В связи с этим дальнейшие исследования были направлены на анализ возможности повышения концентрации ортофосфата натрия до технически возможного в производственных условиях уровня. Результаты эксперимента представлены на рис. 1.

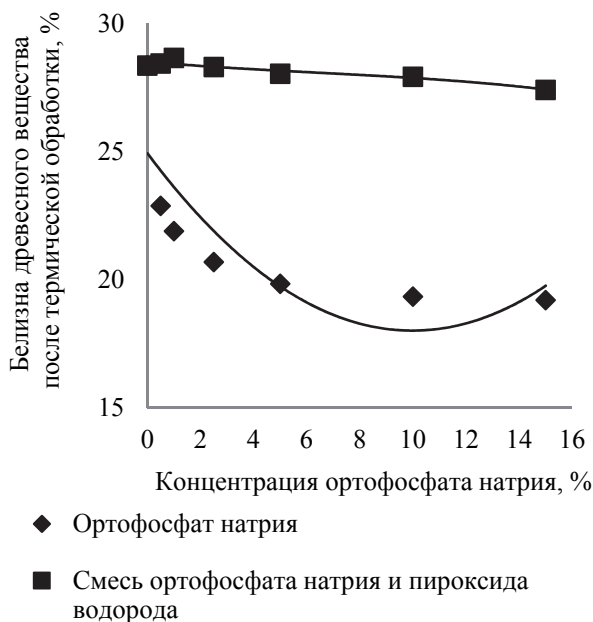


Рис. 1. Влияние ортофосфата натрия на белизну древесного вещества

Анализируя нижнюю кривую, показанную на рис. 1, видим, что при обработке измельченной древесины сосны ортофосфатом натрия концентрацией от 0,04 до 2,5% наблюдается снижение показателя белизны с 28,5 до 20,7%. В пределах

концентраций от 2,5 до 15 мас. % показатель белизны стабилизируется на одном уровне – 19–20%. Это можно объяснить тем, что рН водной вытяжки после термической обработки древесины в течение 10 мин достигает максимальной щелочности и в дальнейшем изменения хромофорных группировок древесины не происходят. Аналогичные закономерности были получены на образцах небеленой бумаги из ТММ.

Кроме того, были проведены исследования по изучению способности ТММ, полученной с введением ортофосфата натрия, к отбелке. Установлено, что его использование, несмотря на несколько пониженную величину показателя белизны небеленой ТММ в сравнении с контрольным образцом, позволяет снизить расход гидроксида натрия, но при этом не приводит к значимому снижению показателя белизны ТММ. Это обусловлено тем, что ортофосфат натрия является химическим реагентом, по значению рН в водной среде подобным гидроксиду натрия, классически применяемому в составе отбеливающей системы. Подтверждением этого являются результаты эксперимента по обработке древесины сосны смесью ортофосфата натрия и пероксида водорода, показанные на рис. 1 (верхняя кривая).

На основании вышесказанного можно рекомендовать к промышленному применению расход безводного ортофосфата натрия 20 кг на 1 т а. с. д. При этом концентрация определяется техническими возможностями цеха по производству ТММ и может варьировать в широком диапазоне. При проведении теоретического расчета расхода ортофосфатом натрия на реакцию нейтрализации смоляных кислот принимали максимально возможное количество смоляных кислот в древесине сосны, равное 5%, и минимальное замещение ионов натрия в ортофосфате натрия. В этом случае расход реагента составляет 2,7% к массе а. с. д. Однако реакция нейтрализации смоляных кислот может протекать с замещением двух и трех ионов натрия в ортофосфате натрия.

В то же время в древесине сосны по среднестатистическим данным содержится около 3% смоляных кислот, а их распределение по профилю ствола неравномерно. В связи с этим реальный расход химического реагента может быть сокращен до 0,8% к массе а. с. д. и требует апробации в промышленных условиях.

Результаты эксперимента, проведенного на модельном соединении, коррелировали с результатами, полученными при имитации процесса изготовления ТММ (табл. 2).

Данные табл. 2 подтверждают выводы относительно эффективности применения химических реагентов, полученных на модельном соединении. Использование гидрокарбоната натрия вызывает снижение как разрывной длины, так и белизны бумаги на основе ТММ. Применение сульфата натрия не оказывает существенного влияния на показатели механической прочности бумаги и положительно отражается на белизне, которая возрастает на 8,7%. Гидроксид и ортофосфат натрия, по нашему мнению, могут быть использованы по отдельности и в комбинации, исходя из сохранения прочностных свойств бумаги. Характеризуя полученные величины показателя белизны небеленой ТММ, можно отметить их низкие значения, что объясняется лабораторными условиями гидротермической обработки древесины. Устранение липкости древесной щепы было зафиксировано органолептически, а также это подтверждают данные табл. 3.

Установлено, что содержание экстрактивных веществ в древесине сосны в 2,3 раза выше, чем в древесине ели (табл. 3). При этом такая закономерность сохраняется на всех стадиях переработки древесины в ТММ (предварительная и гидротермическая обработка, размол). Следует заметить, что в древесной щепе из сосны снижается содержание

смолистых веществ, извлекаемых спирто-толуольной смесью, после гидротермической обработки в присутствии ортофосфата натрия на 78%.

Аналогичные результаты были получены при анализе содержания смоляных кислот, которые в большей степени фиксируются на поверхности древесных волокон по сравнению с другими водонерастворимыми экстрактивными веществами. Их содержание в составе водонерастворимых экстрактивных веществ находится в диапазоне 45–60%. Из табл. 3 также видно, что 37% смоляных кислот связывается с ортофосфатом натрия при гидротермической обработке древесины.

При этом применение ортофосфата натрия существенно на показателе белизны не отразилось по сравнению с гидрокарбонатом и гидроксидом натрия. В связи с тем, что древесина сосны характеризуется большей толщиной стенки волокон по сравнению с древесиной ели (3,0–6,5 мкм против 2,70–3,52 мкм), необходима разработка режимов горячего размола в условиях ее совместного использования с древесиной ели. Исследовали влияние продолжительности размола на второй ступени на степень помола ТММ, изготовленной из монопороды, – сосны. Результаты эксперимента с применением ортофосфата натрия показаны на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что зависимость степени помола ТММ от продолжительности ее размола описывается уравнением второго порядка. Введение химических реагентов щелочного характера (на рис. 2 показан типичный случай) приводит к увеличению продолжительности размола в два раза при неизменных условиях проведения процесса, что связано с уменьшением доли гелицеллюлоз низкой молекулярной фракции и повышенной плотностью древесины сосны в сравнении с елью.

Таблица 2

Результаты испытаний бумаги, полученной на основе небеленой ТММ из древесины сосны

Условия гидротермической обработки	Разрывная длина, км	Белизна, %
Без реагента	3,09	20,94
В присутствии гидрокарбоната натрия	2,26	17,63
В присутствии сульфата натрия	2,95	22,77
В присутствии гидроксида натрия	3,17	18,95
В присутствии ортофосфата натрия	3,97	20,03

Таблица 3

Содержание экстрактивных веществ в образцах древесины сосны после ее гидротермической обработки

Наименование образца	Содержание экстрактивных веществ, растворимых в петролейном эфире, %	Кислотное число
Гидротермически обработанная древесина	1,75	0,8
Гидротермически обработанная древесина в присутствии ортофосфата натрия	0,27	0,5

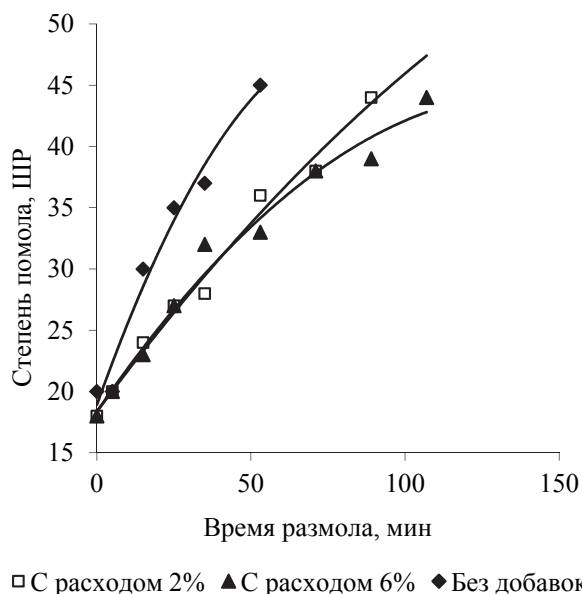


Рис. 2. Влияние продолжительности размола древесины сосны на степень помола ТММ

Это свидетельствует о том, что древесина сосны из-за особенностей ее анатомического и химического строения сложно поддается размолу и, следовательно, использование значительной ее доли в композиции трудно достижимо. Данное предположение подтверждается испытаниями композиций ели и сосны в различных соотношениях без использования химических реагентов (рис. 3).

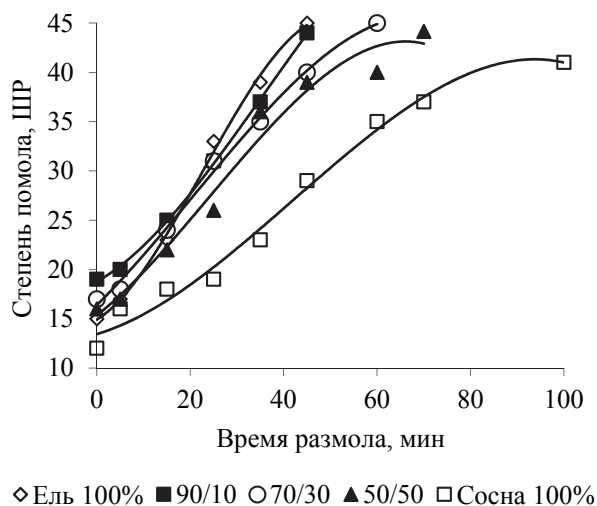


Рис. 3. Влияние продолжительности размола и композиционного состава древесины на степень помола ТММ

Из рис. 3 видно, что ель в связи с низкой плотностью и высокой сорбционной способностью самой древесины и гемицеллюлозной части быстро размалывается и поддается фибрилляции. Не установлено влияния введения

сосны в количестве 10% на разمول. Введение сосны в количестве от 30–50% требует изменения режимов размола. Дальнейшее увеличение доли в композиции требует разделения потоков древесины по породам. По нашему мнению, для совместного размола необходимо подбирать древесные породы равной плотности. Так, например, ель хорошо совместима с пихтой, осиной, тополем, а сосна – с березой. Данные варианты смесей позволяют выровнять сорбционную способность как самой древесины, так и ее компонентов по отношению к влаге.

Далее проводили исследования, направленные на установление влияния ортофосфата натрия на разمول композиции сосна – ель. Итоги представлены на рис. 4.

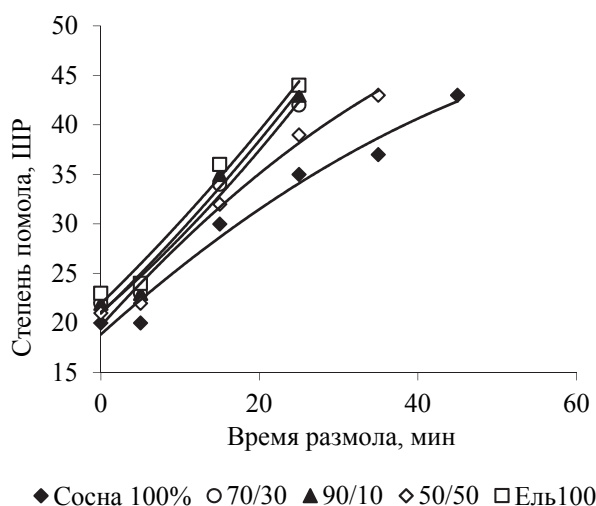


Рис. 4. Влияние продолжительности размола и композиционного состава древесины, обработанной ортофосфатом натрия, на степень помола ТММ

Из рис. 4 также видно, что введение в композицию сосны в количестве более 30% не позволяет достичь сопоставимых значений степени помола по сравнению с монокомпозицией на основе ели. Таким образом, выводы, сделанные нами ранее на основании данных рис. 3 относительно размола, правомерны. Введение ортофосфата натрия позволяет повысить долю древесины сосны в композиции до 30%, поскольку кривые, характеризующие ее содержание от 0 до 30%, друг относительно друга смещены минимально, и это не приведет к увеличению продолжительности гидротермической обработки древесной щепы.

Стоит заметить, что предварительно проведенные исследования показали, что древесина сосны по сравнению с древесиной ели обладает худшей способностью к отбелке. При имитации промышленного режима отбелки в лабораторных условиях белизна бумаги на основе термомеханической массы из древесины ели возростала до 30%,

сосны – до 20%. Использование композиции 70/30 в присутствии ортофосфата натрия не потребовало повышения расходов компонентов отбеливающей системы в лабораторных условиях.

В целях получения дополнительных доказательств целесообразности использования ортофосфата натрия для устранения смоляных затруднений и изучения его технологичности был проведен эксперимент по рассмотрению показателей воды, образуемой при гидротермической обработке древесины. Изучали воду, образуемую в отсутствие и присутствии реагентной обработки древесной щепы. Использовали монокомпозицию на основе сосны, а также смесь ели и сосны в соотношении 70/30. В качестве химических реагентов брали гидроксид и ортофосфат натрия с расходами 1 и 2% к массе а. с. д. соответственно. Результаты эксперимента показаны в табл. 4.

Анализируя табл. 4, приходим к выводу, что количество редуцирующих веществ, общее содержание примесей, содержание взвешенных веществ снижаются при обработке древесины любого исследуемого породного состава ортофосфатом натрия. По сравнению с елью сосна характеризуется более высокими значениями количества редуцирующих веществ, общего содержания примесей, содержания взвешенных веществ. Представленные результаты подтверждают эффективность использования ортофосфата натрия для устранения смоляных затруднений при производстве ТММ и ее дальнейшем применении. Анализ данных по пенообразующим свойствам воды показал, что введение в технологический поток древесины сосны без применения химических реагентов приведет к вспениванию массы (табл. 4). Пенообразование в технологическом потоке может возрастать при применении гидроксида натрия. Из табл. 4 видно, что ортофосфат натрия в значительной мере способствует снижению пенообразования: пенное число и устойчивость пены снижаются до 50%, плотность пены – до 12%.

Заключение. Вовлечению в переработку на ТММ сосны обыкновенной, широко произрастающей на территории Республики Беларусь, способствует обработка на стадии предварительной подготовки и / или термогидролитической обработки древесной композиции трехзамещенным ортофосфатом натрия (ГОСТ 201-76) с расходом до 2% к массе а. с. д. Это позволяет повысить технологичность производства бумаги за счет предотвращения образования отложений на поверхностях оборудования в системе бумажного производства (содержание экстрактивных веществ снижается до 28,9%) и снижения устойчивости пены от 13,6 до 17,7% при сохранении показателей механической прочности бумаги на основе ТММ и увеличении ее белизны до 10,5%. Введение древесины сосны в технологический поток совместно с древесиной ели возможно в количестве до 30% без изменения параметров горячего размола древесного сырья. По нашему мнению, полученные результаты объясняются тем, что использование щелочного ортофосфата натрия или калия на стадиях предварительной подготовки и гидротермической обработки приводит, с одной стороны, к получению древесной массы требуемого качества за счет взаимодействия с лигнином и полисахаридами, с другой – с экстрактивными веществами древесины кислой природы. Следует отметить, эффективность предлагаемого технического решения будет способствовать длительному кондиционированию древесины перед подачей в технологический поток.

Применение результатов исследований на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности позволит расширить сырьевую базу для производства древесной массы путем использования сосны обыкновенной, а также других широко районированных на территории Республики Беларусь древесных пород с высоким содержанием экстрактивных веществ (например, березы, ольхи, тополя).

Таблица 4

Характеристика вод, образующихся при гидротермической обработке древесины

Наименование показателя	Композиционный состав					
	ель / сосна без обработки	ель / сосна, обработанные 1%-ным NaOH	ель / сосна, обработанные 2%-ным Na ₃ PO ₄	сосна без обработки	сосна, обработанная 2%-ным Na ₃ PO ₄	сосна, обработанная 6%-ным Na ₃ PO ₄
Массовая доля редуцирующих веществ, %	0,39	0,14	0,11	0,69	0,17	0,07
Общее содержание примесей, г/л	10,28	6,43	7,15	16,20	11,19	13,63
Содержание взвешенных веществ, г/л	0,16	0,12	0,13	0,36	0,07	0,25
Пенное число через 30 с, мм	8,7	15,7	7,0	10,7	7,3	16,0
Пенное число через 5 мин, мм	4,3	8,7	2,3	6,7	3,3	5,0
Устойчивость пены, %	50,0	55,3	33,3	62,5	45,5	31,3
Плотность пены	0,1629	0,1414	0,1287	0,1309	0,1277	0,1157

Литература

1. Global production and trade of forest products in 2017: Statistiques des produits forestiers // FAO [Электронный ресурс]. URL <http://www.fao.org/forestry/statistics/80938/en/> (дата обращения: 15.03.2019).
2. Механическая древесная масса – полуфабрикат XXI века. Развитие технологии и оборудования, расширение производства и применения // ЛесПромИнформ. № 8 (39). 2006 [Электронный ресурс]. URL <https://lesprominform.ru/jarticles.html?id=1267> (дата обращения 15.03.2019).
3. Соловьева Т. В., Шульга В. Э. Технология древесной массы из щепы. Минск: БГТУ, 2008. 136 с.
4. Пузырев С. С. Современная технология механической массы. В 2 т. Т. 2. Механическая масса из щепы. СПб.: ВЕСП, 1996. 236 с.
5. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб.: Лань, 2010. 624 с.
6. Лесной фонд [Электронный ресурс]. URL <https://www.mlh.by/our-main-activites/forestry/forests> (дата обращения: 15.03.2019).
7. Мониторинг лесов [Электронный ресурс]. URL <http://www.nsmos.by/uploads/archive/Sborniki/7%20FOREST%20Monitoring> (дата обращения: 01.04.2019).
8. Способ получения сульфатной целлюлозы: пат. РФ № 2524904, МПК D21C3/04 / А. Д. Сергеев, Э. Л. Аким, Ю. Г. Мандре, М. В. Коваленко, Л. Г. Махотина; патентообладатель ОАО «Группа «Илим» (Российская Федерация); № 2013119079/12; заявл. 25.04.2013; опубл. 10.08.2014. Бюл. № 22. 4 с.
9. Целлюлозные добавки для уменьшения содержания смолы в крафт-целлюлозе: пат. РФ № 2502839, МПК D21C9/08 / Д. Э. Шароян; патентообладатель ГЕРКУЛЕС ИНКОРПОРЕЙТЕД (США); № 2011109344; заявл. 20.09.2011; опубл. 27.12.2013. Бюл. № 6. 8 с.
10. Паламарчук Н. Ф. Исследование режимов получения химико-термомеханической древесной массы на ее качество и фракционный состав // Химия растительного сырья. 2012. № 4. С. 201–204.
11. Способ получения бумажной массы: пат. РФ № 2445413, МПК D21B1/16, D21C9/153 / К. Кале, Ж. Осташи; патентообладатель АРКЕМА ФРАНС (Франция), АЙ ТИ ТИ МЭНЬЮФЭКЧУРИНГ ЭНТЕРПРАЙЗИЗ ИНК (США); № 2011120788/12; заявл. 23.10.2009; опубл. 20.03.2012. Бюл. № 2. 6 с.
12. Новые препараты для борьбы со смоляными затруднениями в сульфитно-целлюлозном производстве / А. В. Синчук [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2008. № 9. С. 58–63.
13. Контроль отложений: пат. РФ 2471031, МПК D21C9/08 / К. Такала, П. Культалаhti; патентообладатель БИМ КЕМИ АБ (Швеция); № 2010124948/12; заявл. 18.11.2008; опубл. 27.12.2011. Бюл. № 2. 4 с.
14. Пен Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства. Красноярск: КГУ, 1982. 192 с.

References

1. Global production and trade of forest products in 2017: Statistiques des produits forestiers. FAO. Available at: <https://www.mlh.by/our-main-activites/forestry/forests> (accessed 2.09.2019).
2. Mechanical wood pulp – a semi-finished product of the XXI-century. Development of technology and equipment, expansion of production and use. *LesPromInform* [LesPromInform: Professional woodworking journal], 2006, no. 8 (39) (In Russian). Available at: <https://lesprominform.ru/jarticles.html?id=1267> (accessed 15.03.2019).
3. Solov'yeva T. V., Shul'ga V. E. *Tekhnologiya drevesnoy massy iz shchepy* [Pulp technology from wood chips]. Minsk, BG TU Publ., 2008. 136 p.
4. Puzyrev S. S. *Sovremennaya tekhnologiya mekhanicheskoy massy. T. 2. Mekhanicheskaya massa iz shchepy* [Modern technology of mechanical mass. Vol. 2. The mechanical mass of chips]. St. Petersburg, VESP Publ., 1996. 236 p.
5. Azarov V. I., Burov A. V., Obolenskaya A. V. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov* [Chemistry of wood and synthetic polymer]. St. Petersburg, Lan' Publ., 2010. 624 p.
6. *Lesnoy fond* [Forest Fund]. Available at: <https://www.mlh.by/our-main-activites/forestry/forests> (accessed 15.03.2019).
7. *Monitoring lesov* [Forest monitoring]. Available at: <http://www.nsmos.by/uploads/archive/Sborniki/7%20FOREST%20Monitoring> (accessed 01.04.2019).
8. Sergeev A. D., Akim E. L., Mandre Yu. G., Kovalenko M. V., Makhotina L. G. *Sposob polucheniya sul'fatnoy tsellyulozy* [Method of producing sulphate pulp]. Patent RF, no. 2524904, 2014.
9. Sharoyan D. E. *Tsellyuloznye dobavki dlya umen'sheniya sodержaniya smoly v kraft-tsellyuloze* [Cellulose additives for reducing resin content in kraft pulp]. Patent RF, no. 2502839, 2013.
10. Palamarchuk N. F. The study of the modes of obtaining chemical-thermomechanical pulp on its quality and fractional composition. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 4, pp. 201–204 (In Russian).

11. Kale K., Ostashi Zh. *Sposob polucheniya bumazhnoy massy* [Method of producing paper pulp]. Patent RF, no. 2445413, 2012.

12. Sinchuk A. V., Mutovina, M. G., Fadeev, B. A., Azanova, G. N., Podshivalov, I. G., Gunin, V. A., Marakov, V. Yu. New drugs to deal with tar difficulties in sulphite-cellulose production. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard], 2008, no. 9, pp. 58–63 (In Russian).

13. Takala K., Kul'talakhti P. *Kontrol' otlozheniy* [Sediment control]. Patent RF, no. 2010124948/12, 2011.

14. Pen R. Z. *Statisticheskiye metody modelirovaniya i optimizatsii protsessov tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva* [Statistical methods for modeling and optimization of pulp and paper production processes]. Krasnoyarsk, KGU Publ., 1982. 192 p.

Информация об авторах

Дубоделова Екатерина Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: katedubodelova@tut.by

Шпак Сергей Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: spak_s@belstu.by

Пенкин Антон Анатольевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: penkin@belstu.by

Герман Наталия Александровна – кандидат технических наук, ассистент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: natalka_wow@mail.ru

Соловьева Тамара Владимировна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: solovyova_tv@belstu.by

Information about the authors

Dubodelova Ekaterina Vladimirovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Physical and Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: katedubodelova@tut.by

Shpak Sergey Ivanovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: spak_s@belstu.by

Penkin Anton Anatol'yevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: penkin@belstu.by

Herman Natalia Alexandrovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Chemical processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natalka_wow@mail.ru

Solov'yeva Tamara Vladimirovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: solovyova_tv@belstu.by

Поступила 28.10.2019

УДК 57.083.3

О. В. Остроух¹, Е. В. Плаксицкая²¹Белорусский государственный технологический университет²УП «ХОП ИБОХ НАН Беларуси»**ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ДИАГНОСТИЧЕСКИХ НАБОРОВ
НА ОСНОВЕ РАДИОАКТИВНЫХ МОНОКЛОНАЛЬНЫХ АНТИТЕЛ**

В работе показаны возможные направления совершенствования технологии производства диагностических наборов на основе радиоактивных моноклональных антител.

Исследован процесс активации моноклональных антител методом кислотной обработки, выяснено ее влияние на антитела для изучения возможности внедрения результатов в производство диагностических наборов реагентов.

В ходе эксперимента использовались моноклональные антитела к пролактину. При выполнении работы выяснилось, что активация антител является необходимой операцией при изготовлении твердофазного покрытия для диагностического набора. Были определены оптимальные рабочие условия активации моноклональных антител: значение pH активирующего раствора – 2,5; буферный активирующий раствор – 0,1 М HCl-глицин; концентрация антител активирующего раствора – 300 мкг/мл; продолжительность проведения процесса активации – 10 мин; нейтрализация после активации – с помощью покрывающего буферного раствора (0,1 М бикарбонатный буфер). Также было установлено, что при проведении активации моноклональных антител (перед иммобилизацией на внутреннюю поверхность пластиковых пробирок) концентрацию антител в покрывающем буфере можно уменьшить, что приведет к снижению себестоимости диагностических наборов реагентов.

Ключевые слова: иммунорадиометрический анализ, диагностические наборы реагентов, активация моноклональных антител, HCl-глицин.

O. V. Ostroukh¹, E. V. Plaksitskaya²¹Belarusian State Technological University²UE “PP IBC National Academy of Sciences of Belarus”**TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF DIAGNOSTIC KITS
BASED ON RADIOACTIVE MONOCLONAL ANTIBODIES**

The article gives possible directions of improving the technology for the production of diagnostic kits based on radioactive monoclonal antibodies.

The process of activation of monoclonal antibodies by the acid treatment method was studied, its effect on antibodies was clarified to study the possibility of introducing the results into the production of diagnostic reagent kits.

During the experiment, monoclonal antibodies to prolactin were used. When performing the work, it turned out that the activation of antibodies is a necessary operation in the manufacture of solid-phase coatings for the diagnostic kit. The optimal operating conditions for the activation of monoclonal antibodies were determined: pH of the activating solution – 2.5; buffer activating solution – 0.1 M HCl-glycine; the concentration of antibodies of the activating solution – 300 µg/ml; the duration of the activation process – 10 minutes; neutralization after activation using a coating buffer solution (0.1 M bicarbonate buffer). It was also found that when monoclonal antibodies are activated (before immobilization on the inner surface of plastic tubes), the concentration of antibodies in the coating buffer can be reduced, which will reduce the cost of diagnostic reagent kits.

Key words: immunoradiometric analysis, diagnostic reagent kits, activation of monoclonal antibodies, HCl-glycine.

Введение. Иммунная система вырабатывает специфические антитела на множество различных антигенов. В основе такой способности лежит наличие большого разнообразия клонов лимфоцитов, каждый из которых вырабатывает антитела одного типа.

В результате иммунного ответа организма на определенный антиген в реакцию вовлекается

множество клонов, что приводит к образованию высокогетерогенного продукта – поликлональной сыворотки, представляющей собой смесь антител.

Существует возможность получения антител определенной специфичности (моноклональных антител), которые могут использоваться в том числе для диагностики и терапии различных заболеваний человека [1–3].

В настоящее время для количественного определения различных биологически активных веществ широко используются методы, основанные на конкурентном связывании веществ со специфическими связывающими системами.

В иммунорадиометрическом методе анализа в качестве связывающего компонента используются моноклональные антитела (МКАТ), фиксированные на твердофазном носителе – внутренней поверхности пробирок.

При проведении анализа на твердую фазу адсорбируют моноклональные антитела, специфичные в отношении тестируемого антигена.

Затем в пробирки вводят сыворотку крови человека, количество антигена в которой требуется определить, и добавляют радиоактивно меченые МКАТ.

Пробирки инкубируют, в результате иммунной реакции на поверхности твердой фазы образуется трехслойный комплекс (иммобилизованные антитела – антиген – меченые антитела).

В таком комплексе концентрация определяемого антигена пропорциональна концентрации меченых антител, детектирующий агент которых обеспечивает регистрируемый сцинтилляционным счетчиком сигнал.

Таким образом, главными компонентами диагностического набора являются [4]:

- антитела, связанные с твердой фазой (твердофазное покрытие);
- диагностические антитела, меченые радиоизотопами;
- контрольные сыворотки;
- буферный раствор.

Набор ИРМА-ПРОЛАКТИН-СТ используется для диагностики различных эндокринных нарушений: функционального бесплодия, нарушения лактации и т. д.

На сегодняшний день для производства твердофазного покрытия для набора ИРМА-ПРОЛАКТИН-СТ проводится непрямо адсорбция МКАТ – связывание антител с внутренней поверхностью пробирок происходит через авидин-биотиновые мостики.

Концентрация МКАТ составляет 2 мкг/мл, однако нанесение покрытия в этом случае представляет собой сложный, трудоемкий и дорогостоящий процесс.

Пассивная (прямая) адсорбция МКАТ представляет интерес в силу своей простоты, однако в ходе проведенных экспериментов было выявлено, что при сохранении антигенсвязывающей активности минимально допустимая концентрация МКАТ при нанесении составляет 5 мкг/мл.

В пользу прямой адсорбции свидетельствует и тот факт, что антитела в принципе обладают гидрофобными свойствами и поэтому хорошо связываются с пластиком. Предварительная

обработка антител в условиях, характеризующихся низким значением величины рН, может увеличить гидрофобность, предположительно путем изменения конформации, в результате чего больше гидрофобных участков становятся доступными [5].

При выполнении работы была исследована возможность модификации конфигурации антител путем кислотной обработки, а также снижения концентрации МКАТ при нанесении.

Основная часть. В случае формирования твердофазного покрытия путем прямой адсорбции необходимо учитывать влияние на процесс различных факторов.

Обработка антитела перед формированием покрытия. Существуют различные способы обработки: раствором с кислотным рН, мочевиной, высокотемпературным воздействием.

Активация молекулы более четко выявляет гидрофильные и гидрофобные зоны иммуноглобулина. При формировании покрытия это вызывает улучшение связывания, увеличивая таким образом сигнал при анализе. Однако активирование некоторых типов антител может остаться без всякого эффекта, а может привести и к пагубным последствиям.

Изоэлектрическая точка. Величины изоэлектрического значения рН белков отличаются друг от друга в зависимости от содержания аминокислот – каждый белок характеризуется собственной способностью фиксироваться на пластинковой поверхности. Если белки значительно заряжены, то межмолекулярное отталкивание усиливается с увеличением количества «занятых» мест на поверхности твердой фазы.

Твердофазные покрытия не обладают постоянными электрическими зарядами, значит, не могут приводить в действие ионные механизмы. Используемый для покрытия белок находится в состоянии, равном или близком к его изоэлектрической точке. В этом случае наблюдается максимальная адсорбция, так как белковые электростатические силы отталкивания в этот момент имеют самый низкий уровень. В этих условиях десорбция антител является минимальной.

Покрывающие буферные растворы. Максимум адсорбции иммуноглобулина достигается в условиях, близких к его изоэлектрической точке – эту информацию следует учитывать при выборе покрывающего буферного раствора. Однако связи между твердой фазой и белком могут иметь как гидрофильную, так и гидрофобную природу. Поскольку тип связей влияет на процесс адсорбции на твердой фазе, при выборе покрывающего буферного раствора рассматривают химическую природу солей, рН буферного раствора, молярность и ионную силу.

Концентрация раствора. За порогом определенной концентрации покрывающего раствора степень связывания становится постоянной и не зависит от количества белка, участвующего в процессе. На этой стадии покрытая поверхность твердой фазы представляет примерно треть всей ее поверхности. За этим пределом невозможность дополнительного однослойного связывания обусловлена стереохимическим переполнением. Но увеличение концентрации покрывающего раствора может вызвать усиление связывания из-за белок-белковых взаимодействий. Однако эти вторичные взаимодействия не являются стабильными и влияют на качество анализа, так как увеличивается риск десорбции.

Молекулярный вес белка. Он не влияет на возможность самого процесса связывания, однако оказывает значительное воздействие на степень связывания. Если выше определенной концентрации покрывающего раствора степень связывания остается неизменной, значит, на поверхности твердой фазы уже имеется один слой покрытия – увеличение степени связывания в данном случае становится невозможным из-за стереохимического переполнения.

Продолжительность процесса адсорбции. Фиксирование антител на твердой фазе происходит быстро – около 90% антител связываются в течение первого часа. Затем процесс значительно замедляется по причине уменьшения количества антител в покрывающем растворе, а также уменьшения числа активных участков на твердофазном покрытии и затруднения доступа антител к ним. Таким образом, увеличение продолжительности может привести к росту числа нестабильных участков фиксации и вызвать искажение анализа, вызванное десорбцией.

Температура. Поскольку взаимодействия гидрофобного типа являются эндотермическими, то адсорбция растет с увеличением температуры. В случае взаимодействий гидрофильного типа с увеличением температуры адсорбция уменьшается.

Формирование твердофазного покрытия подразумевает выполнение после адсорбции ряда операций (постпокрытие), которые закладывают основу промышленного производства и обеспечивают стабильное качество анализа:

- десорбция нестабильно связанных антител;
- насыщение (формирование нейтралитета твердой фазы к неспецифическим белкам, присутствующим в аналитической среде);
- защита твердофазного покрытия от агрессивного воздействия окружающей среды, гарантирующая стабильность при длительном хранении;
- сушка.

Десорбирующий буфер обычно выбирается идентичным покрывающему раствору.

Насыщение заключается в связывании с непрореагировавшими с антителом активными участками твердой фазы нейтрального белка. Нейтральным белком выступает бычий сывороточный альбумин, легко и быстро фиксирующийся на пластике.

Для защиты покрытия (формирования «сверхслоя») в основном используются водорастворимые полимеры или сахароза.

Насыщение и защиту твердой фазы чаще всего проводят одновременно.

Завершающим этапом является сублимационная сушка, поскольку замораживание закрепляет антитело в конформации, существовавшей в конце операции нанесения покрытия.

Основные операции по формированию твердофазного покрытия в условиях эксперимента осуществляли следующим образом.

Модифицирование конфигурации антитела осуществляли путем кислотной обработки с целью создания более благоприятных условий для его связывания с твердой фазой. Воздействие активирующего раствора (буфер HCl-глицин 0,1 М + антитело в 0,05 М фосфатном буферном растворе, pH = 7,0) изучали при различных значениях pH (1,5; 2,0; 2,5 и 3,0).

Молярность буферного активирующего раствора подбирали с учетом возможности поддержания выбранной величины pH вне зависимости от объема раствора антител.

В ходе оптимизации рабочих условий предобработки антител были рассмотрены концентрации антител активирующего раствора в ряду 100, 200 и 300 мкг/мл. Максимальное связывание антител с антигеном было обнаружено в пробирках, куда были нанесены антитела с концентрацией при активации 300 мкг/мл.

При выборе продолжительности обработки в процессе активации (10, 20 и 30 мин) учитывали, что увеличение продолжительности ведет к потере иммунореактивности из-за денатурации антител.

Использование малых количеств антител на стадии развития твердой фазы позволило нейтрализовать активированный раствор с помощью самого покрывающего буфера.

Антитела, находящиеся в буферном растворе, приводили в контакт с твердой фазой в течение часа при комнатной температуре для облегчения последующего проведения данной операции в промышленных масштабах. Затем твердую фазу дважды промывали этим же фосфатным буфером. Постпокрытие выполняли в фосфатном буфере, содержащем 50 г/л сахарозы и 1 г/л бычьего сывороточного альбумина, при комнатной температуре.

Заключение. При выполнении работы выяснилось, что активация МКАТ положительно

сказывается на процессе формирования покрытия. В результате проведения исследований были определены оптимальные рабочие условия активации моноклональных антител:

- значение pH активирующего раствора – 2,5;
- буферный активирующий раствор – 0,1 М HCl-глицин;
- концентрация антител активирующего раствора – 300 мкг/мл;
- продолжительность проведения процесса активации – 10 мин;

– нейтрализация после активации – с помощью покрывающего буферного раствора (0,1 М бикарбонатный буфер).

Также были проведены эксперименты с целью уменьшения концентрации МКАТ при нанесении. В результате выявлено, что концентрацию антител при формировании твердофазного покрытия путем прямой адсорбции можно уменьшить с 5 до 3 мкг/мл, что приведет к снижению себестоимости диагностических наборов реагентов.

Литература

1. Плаксицкая Е. В., Остроух О. В. Антитела, применяемые в диагностических наборах, и способы их получения // Биотехнология: взгляд в будущее: сб. науч. трудов III Междунар. науч.-практ. конф., Ставрополь, 28 апр. 2017 г. / Ставропол. гос. мед. ун-т; редкол.: Е. В. Щетинин [и др.]. Ставрополь, 2017. С. 154–160.
2. Therapy of chronic lymphocytic leukemia and cutaneous T-cell lymphoma with T101 monoclonal antibody / R. O. Dillman [et al.] // *J. Clin. Oncol.* 1984. Vol. 2, no. 8. P. 881–891.
3. Monoclonal antibody therapeutic trials in seven patients with T-cell lymphoma / R. A. Miller [et al.] // *Blood.* 1983. Vol. 62, no. 5. P. 988–995.
4. Иммунодиагностические реакции: учеб. пособие / Г. К. Давлетшина [и др.]. Уфа: Изд-во ГБОУ ВПО БГМУ Минздрава России, 2014. 92 с.
5. Wild D. G. *The Immunoassay Handbook. Theory and applications of ligand binding, ELISA and related techniques.* Oxford: Elsevier Ltd., 2013. 1036 p.

References

1. Plaksitskaya E. V., Ostroukh O. V. Antibodies used in diagnostic kits and methods for their preparation. *Sbornik nauchnykh trudov III Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Biotehnologiya: vzglyad v budushcheye"* [Collection of scientific papers of the III International scientific and practical conference "Biotechnology: a look into the future"]. Stavropol, 2017, pp. 154–160 (In Russian).
2. Dillman R. O., Shawler D. L., Dillman J. B., Royston I. Therapy of chronic lymphocytic leukemia and cutaneous T-cell lymphoma with T101 monoclonal antibody. *J. Clin. Oncol.*, 1984, vol. 2, no. 8, pp. 881–891.
3. Miller R. A., Oseroff A. R., Stratte P. T., Levy R. Monoclonal antibody therapeutic trials in seven patients with T-cell lymphoma. *Blood*, 1983, vol. 62, no. 5, pp. 988–995.
4. Davletshina G. K., Gabidullin Z. G., Akhtarieva A. A., Tuygunov M. M., Bulgakov A. K., Savchenko T. A., Khusnarizanova R. F., Gabidullin Yu. Z., Alsynbaev M. M. *Immunodiagnosticheskiye reaktсии* [Immunodiagnostic reactions]. Ufa, GBOU VPO BGMU Minzdrava Rossii Publ., 2014. 92 p.
5. Wild D. G. *The Immunoassay Handbook. Theory and applications of ligand binding, ELISA and related techniques.* Oxford, Elsevier Ltd., 2013. 1036 p.

Информация об авторах

Остроух Олег Владиславович – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ostrouxx@belstu.by

Плаксицкая Екатерина Витальевна – магистр биологических наук, инженер-технолог. УП «ХОП ИБОХ НАН Беларуси» (220141, г. Минск, ул. Академика В. Ф. Купревича, 5/3, Республика Беларусь). E-mail: e.polishchuk@inbox.ru

Information about the authors

Ostroukh Oleg Vladislavovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ostrouxx@belstu.by

Plaksitskaya Ekaterina Vital'yevna – Master of Biology, Process Engineer. UE "PP IBC National Academy of Sciences of Belarus" (5/3, Akademika V. F. Kuprevicha str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: e.polishchuk@inbox.ru

Поступила 12.11.2019

УДК 678.6

Л. В. Левиев, Н. Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет

**ВЫБОР ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО И ОТВЕРДИТЕЛЯ
ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО АНТИКОРРОЗИОННОГО ПОКРЫТИЯ**

На основании комплексного исследования влияния молекулярной структуры пленкообразующих и химического строения отвердителей на физико-химические параметры отвержденных неадгезированных пленок (паропроницаемость и обусловленная ею электрохимическая коррозия стали; содержание гель-фракции; коэффициент сшивания; коэффициент диффузии, коэффициент сохранения механических свойств после выдержки в агрессивной среде; константы скорости отверждения композиций; максимальная температура саморазогрева и объемная усадка отверждаемых композиций) обоснован выбор двухкомпонентной композиции для наиболее эффективного антикоррозионного покрытия по стали. Компонент А – эпоксиноволаквинилэфирная смола с функциональными добавками. Компонент Б – гидропероксид кумола. Содержание компонентов в композиции 98:2 мас. %.

Ключевые слова: лакокрасочная композиция, пленкообразующее, отвердитель, паропроницаемость, электрохимическая коррозия стали, коэффициент сшивания, константа скорости отверждения.

L. V. Leviev, N. R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University

**SELECTION OF FILM FORMER AND HARDENER
FOR AN EFFECTIVE ANTICORROSION COATING**

On the basis of a complex study of the influence of the molecular structure of film-forming and chemical structure of hardeners on the physical and chemical parameters of hardened non-adhesive films (vapor permeability and the resulting electrochemical corrosion of steel, the content of the gel fraction, the coefficient of cross-linking, the diffusion coefficient, the coefficient of preservation of mechanical properties after aging in an aggressive environment, the constants of the curing rate of compositions, the maximum temperature of self-heating and the volume shrinkage of hardened compositions) the choice of two-component compositions for the most effective anticorrosive coating on steel is justified. Component A – epoxy novolac vinyl essential resin with functional additives. Component B is coumol hydroperoxide. Component content in the composition is 98:2 wt. %.

Key words: paint composition, film-forming, hardener, vapor permeability, electrochemical corrosion of steel, crosslinking coefficient, curing rate constant.

Введение. Современные лакокрасочные материалы (ЛКМ) для антикоррозионных покрытий являются сложными многокомпонентными системами [1], содержащими как моно-, так и полифункциональные ингредиенты. Важнейшим компонентом ЛКМ является полимерное связующее, от которого во многом зависят свойства покрытия. Известно, что химическая структура полимера вносит решающий вклад в защитные свойства покрытий [2]. Среди наиболее подходящих связующих для создания химически стойких покрытий, способных выдерживать комплексное воздействие кислот, щелочей, сильных окислителей, растворителей и других химических сред как малой, так и высокой концентрации, следует выделить эпоксидные, полиэфирные и эпоксивинильные смолы. В сравнении с покрытиями на основе эпоксидных и полиэфирных смол научно-техническая информация по материалам на основе эпоксиноволаквинилэфирных смол существенно ограничена. Это определяет перспективы и возможности

по созданию новых антикоррозионных полимерных покрытий с уникальными характеристиками на основе данных смол. Устойчивость к химической деструкции (агрессивостойкость) и антикоррозионные (защитные) свойства покрытий во многом зависят от количества макро- и микродефектов в надмолекулярной структуре полимерных покрытий. К таким дефектам относятся: микропустоты, образующиеся вследствие захвата воздуха при перемешивании ЛКМ; микропустоты, формирующиеся в процессе интенсивного газовыделения в экзотермическом процессе отверждения композиций; микрократеры, образующиеся в результате диффузии газов при отверждении композиции к границе раздела фаз газ – покрытие и «схлопывания» пузырей; нарушение регулярности в расположении поперечных химических сшивок и плотности сетчатой пространственной структуры; образование микротрещин из-за неэффективного перераспределения внутренних напряжений.

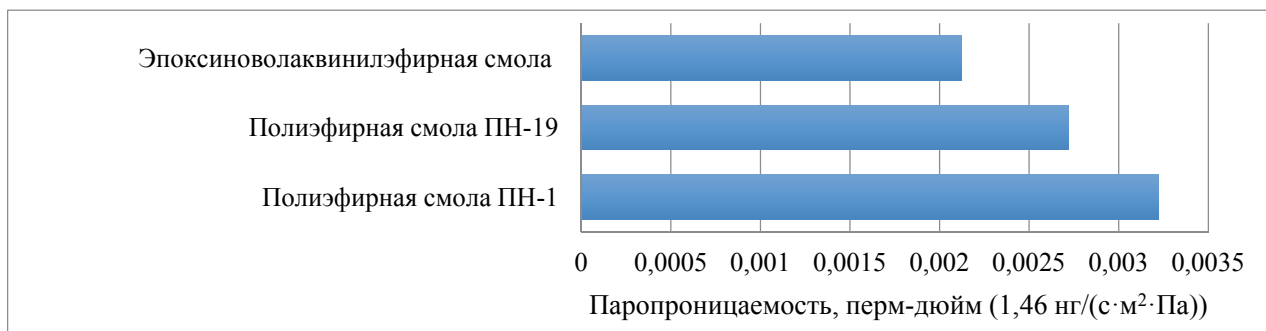


Рис. 1. Паропроницаемость полимерных пленок на основе различных смол

О количественном содержании всех видов дефектов в полимерных пленках судят по их паропроницаемости.

Цель настоящей работы – обосновать выбор пленкообразующего и отвердителя в составе лакокрасочной композиции для наиболее эффективного антикоррозионного покрытия по стали.

Методическая часть. Для сравнительной оценки паропроницаемости полимерных неадгезированных пленок из трех пленкообразующих разного химического строения: полиэфирной смолы общего назначения ПН-1, полиэфирной смолы для химстойких покрытий НПС-9119 [3] и эпоксисоволаквинилэфирной смолы молекулярной структуры [4] получены ненаполненные, непигментированные двухкомпонентные композиции. Состав компонента А для трех пленкообразующих: смола – 99,76 мас. %; 12%-ный раствор октоата кобальта в стироле (сиккатив) – 0,12 мас. %; N,N'-диметиланилин (инициатор) – 0,12 мас. %. Компонент Б – гидропероксид кумола (отвердитель). Содержание компонентов в композициях: компонент А – 98 мас. %, компонент Б – 2 мас. %. Паропроницаемость определяли по ГОСТ 25898-2012 [5]. Коэффициент сшивания γ , число сшитых звеньев, приходящихся на одну макромолекулу, рассчитывали по формуле [6]

$$\gamma = \frac{1}{S + \sqrt{S}}, \quad (1)$$

где S – содержание золь-фракции.

Содержание гель- и золь-фракции определяли экстрагированием образцов в кипящем толуоле на аппарате Сокслета.

Методики определения коэффициентов диффузии, сорбции и проницаемости описаны в публикации [7].

Экспериментальная часть. Результаты определения паропроницаемости полимерных пленок из трех сравниваемых композиций представлены на рис. 1.

Из данных рис. 1 однозначно следует, что наименьшей паропроницаемостью обладают пленки на основе эпоксисоволаквинилэфирной смолы. Дополнительно к данным паропроницаемости определены параметры пространственной химической сетки пленок путем их экстрагирования в кипящем толуоле (коэффициент сшивания) и диффузионно-сорбционные характеристики – в холодном толуоле (табл. 1).

Данные, представленные в табл. 1, коррелируют с данными по паропроницаемости. Коэффициент проницаемости закономерно равен произведению коэффициентов сорбции и диффузии.

Пленки из эпоксисоволаквинилэфирной смолы характеризуются наибольшим коэффициентом сшивания и наименьшим коэффициентом диффузии, сорбции и проницаемости. Это указывает на наиболее высокую коррозионную стойкость стальных поверхностей под лакокрасочным покрытием на основе эпоксисоволаквинилэфирного пленкообразующего, обеспечивающего наименьшую проницаемость агрессивной среды к металлу.

Таблица 1

Коэффициенты сшивания, диффузии и сорбции (анализы проводились после 7 сут отверждения)

Показатель	Материал на основе		
	ПН-1	НПС-9119	Эпоксисоволаквинилэфирная смола
Содержание гель-фракции, %	88	90	94
Содержание золь-фракции, %	12	10	6
Коэффициент сшивания	1,05	2,40	3,28
Коэффициент диффузии, $10^7 \text{ см}^2/\text{с}$	4,18	3,94	3,7
Коэффициент сорбции, $\text{г}/\text{см}^3$	0,93	0,82	0,77
Коэффициент проницаемости, $10^8 \text{ г}\cdot\text{см}/(\text{см}^2\cdot\text{с})$	3,87	3,23	2,86

Таблица 2

Коэффициент старения свойств пленок после их выдержки в агрессивных средах

Коэффициент старения при условиях выдержки	Отвержденный материал на основе смолы		
	ПН-1	НПС-9119	Эпоксидноволаковинилэфирная смола
В дистиллированной воде при 25°C (100 сут) по показателю:			
– прочность при сжатии	0,34	0,38	0,64
– твердость по Барколу	0,47	0,55	0,78
– удлинение при разрыве	0,41	0,48	0,67
В дистиллированной воде при 100°C (3 сут) по показателю:			
– прочность при сжатии	0,53	0,59	0,64
– твердость по Барколу	0,59	0,70	0,78
– удлинение при разрыве	0,60	0,63	0,67
В 10%-ном растворе гидроксида натрия при 25°C (3 сут) по показателю:			
– прочность при сжатии	0,31	0,35	0,38
– твердость по Барколу	0,42	0,45	0,47
– удлинение при разрыве	0,37	0,41	0,43
В 10%-ном растворе серной кислоты при 25°C (100 сут) по показателю:			
– прочность при сжатии	0,67	0,73	0,79
– твердость по Барколу	0,78	0,84	0,89
– удлинение при разрыве	0,65	0,71	0,74
В 10%-ном растворе хлористоводородной кислоты при 25°C (100 сут) по показателю:			
– прочность при сжатии	0,39	0,43	0,48
– твердость по Барколу	0,48	0,49	0,53
– удлинение при разрыве	0,42	0,47	0,52
В концентрированном растворе хлорида натрия при 25°C (100 сут) по показателю:			
– прочность при сжатии	0,57	0,64	0,76
– твердость по Барколу	0,67	0,73	0,84
– удлинение при разрыве	0,63	0,63	0,74

При соприкосновении металлической поверхности с водой или водными растворами протекают два сопряженных процесса (электрохимическая коррозия):

1) переход ионов металла в раствор с образованием сольватированных ионов (окислительный или анодный процесс: $\text{Me} + m \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}^{n+} \cdot m \cdot \text{H}_2\text{O} + ne^-$);

2) переход этих ионов из раствора на поверхность металла в виде нейтральных атомов, входящих в кристаллическую решетку металла (восстановительный или катодный процесс: $\text{Me}^{n+} \cdot m \cdot \text{H}_2\text{O} + ne^- \rightarrow \text{Me} + m \cdot \text{H}_2\text{O}$) [8, 9].

Торможение процесса коррозии металла под покрытием V_t представляется суммой обратных величин: проницаемости P по отношению к агрессивному агенту, его адсорбции $V_{\text{адс}}$ на поверхности металла и скорости анодной реакции V_a :

$$V_t = \frac{1}{P} + \frac{1}{V_{\text{адс}}} + \frac{1}{V_a}. \quad (2)$$

В случае высокоактивных сред (растворы кислот, другие агрессивные жидкости и газы), когда практически отсутствует торможение

анодного процесса ионизации металла, а степень адсорбции коррозионного агента велика, защитная способность покрытий в основном определяется проницаемостью пленки [8].

Устойчивость к химической деструкции (агрессивостойкость) неадгезированных пленок протестирована на сохранение их физико-механических свойств после выдержки в различных агрессивных средах (табл. 2).

Из данных табл. 2 следует, что коэффициенты сохранения прочности при сжатии, твердости по Барколу, удлинения при разрыве пленок на основе эпоксиноволаковинилэфирной смолы выше, чем пленок на основе ПН-1 и НПС-9119 в воде, растворах хлорида натрия, серной и соляной кислот.

Известно [10, 11], что химическая структура пероксидов и гидропероксидов может существенно влиять на кинетические параметры отверждения пленкообразующих, структуру и свойства отвержденных пленок. Для достижения оптимального уровня свойств пленок на основе эпоксиноволаковинилэфирной смолы изучено влияние химического строения отвердителей на комплекс

их свойств: паропроницаемость, реологические константы скорости отверждения, коэффициент сшивания, максимальную температуру саморазогрева, объемную усадку. На рис. 2 представлены данные по влиянию отвердителей на паропроницаемость пленок.

Как показано на рис. 2, паропроницаемость материалов увеличивается при использовании инициаторов полимеризации в ряду гидропероксид кумола < гидропероксид *трет*-бутила < пероксид *трет*-бутила < пероксид бензоила < пероксид циклогексанона < пероксид ацетилацетона <

< смесь перексидов кетонов < пероксид метилэтилкетона. При этом наименьшие значения по паропроницаемости материалов достигаются при содержании инициаторов, независимо от их химической структуры, в количестве 1,5–2,5 мас. % с экстремумом в области 2 мас. %. Установлено, что увеличение концентрации инициаторов свыше 3 мас. % нецелесообразно по причине существенного снижения жизнеспособности композиций и, кроме того, способствует повышению взрывоопасной обстановки при смешивании инициатора с компонентом А.

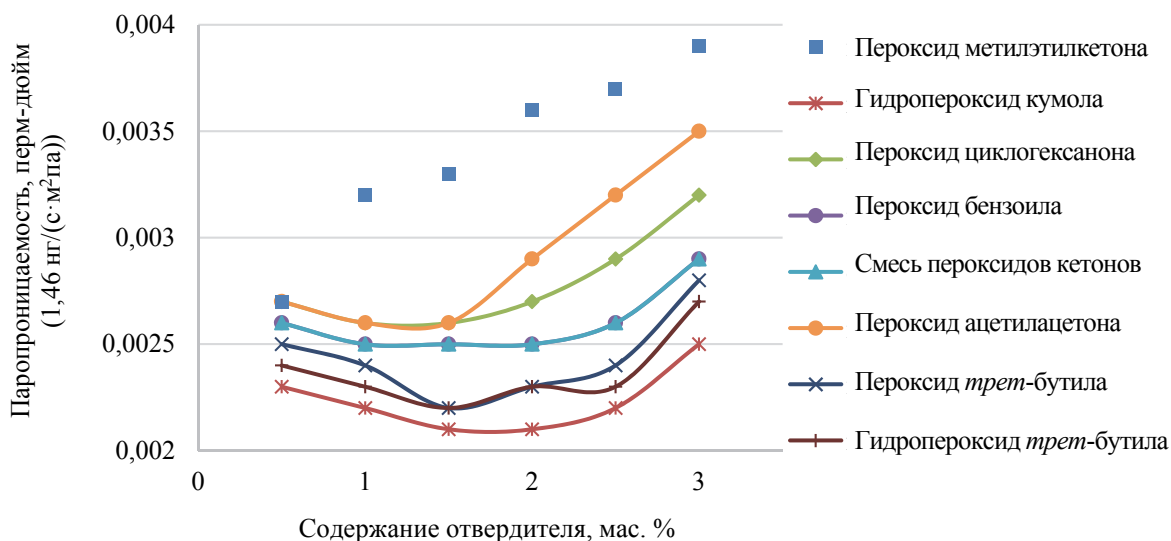


Рис. 2. Зависимость паропроницаемости пленок от химического строения отвердителей

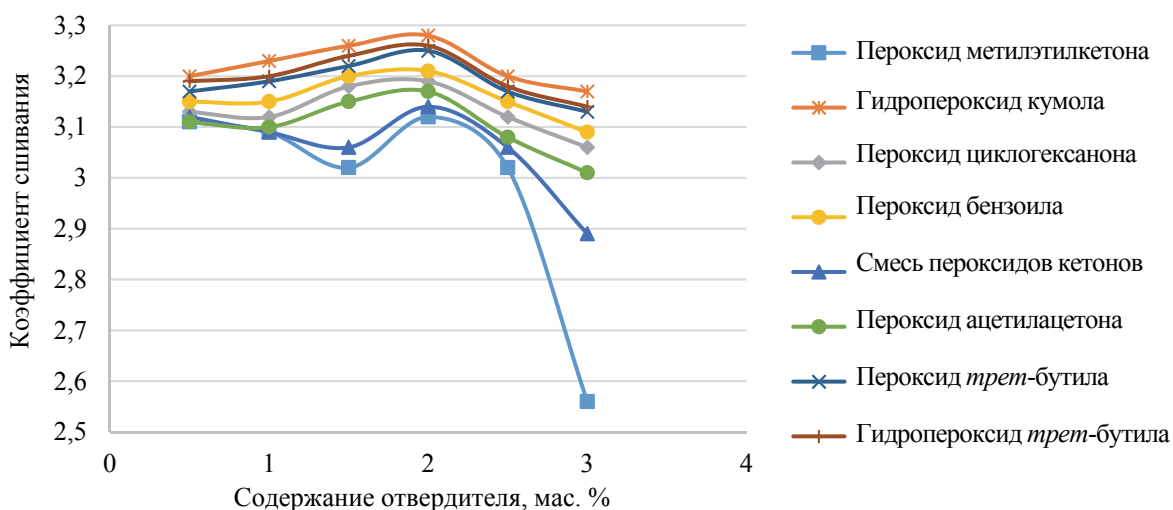


Рис. 3. Зависимость коэффициента сшивания пленок на основе эпоксиноволаквинилэфирной смолы от химической природы и содержания отвердителя

Выявлена четкая корреляция между паропроницаемостью пленок и коэффициентом их сшивания (рис. 3). Наибольшее значение коэффициента сшивания для всех отвердителей наблюдается при их содержании в композиции 2,0 мас. %.

Передозировка отвердителя приводит к формированию дефектной пространственной сетки, снижению коэффициента сшивания и, соответственно, увеличению паропроницаемости. Это подтверждается также данными по максимальной

температуре саморазогрева композиций в процессе их отверждения (рис. 4).

Превышение содержания всех изученных отвердителей в композициях свыше 2 мас. % увеличивает максимальную температуру их саморазогрева при отверждении.

Отмечено, что при использовании пероксида метилэтилкетона, смеси пероксидов кетонов, пероксида ацетилацетона и пероксида циклогексана наблюдается пенообразование на поверхности композиций. Особенно явно это проявляется при использовании пероксида метилэтилкетона. Отвержденные композиции с помощью перечисленных отвердителей имеют наибольшие значения экзотермических пиков из саморазогрева.

Для того чтобы объяснить данный эффект, проведены исследования по изучению кинетических параметров отверждения. В этом отношении наиболее полную картину по изменению свойств композиций в процессе отверждения позволяют получить реокинетические исследования [12, 13]. В общем виде изменение вязкости исследуемых композиций в процессе отверждения происходит следующим образом.

В начале процесса отверждения наблюдается небольшое изменение вязкости композиций, связанное с образованием и накоплением в системе радикалов, это так называемый индукционный период, характеризуемый временем $\tau_{\text{инд}}$, а затем происходит экстремальное увеличение вязкости композиций по причине происходящих цепных реакций, хорошо описанных в работе [14]. Учитывая характер реокинетических кривых, близкий к экспоненциальному, экспериментальные данные аппроксимировались следующим уравнением:

$$\ln \eta_{\tau} = \ln \eta_0 + k_{\eta} \cdot \tau, \quad (3)$$

где η_{τ} , η_0 – текущая и начальная вязкость композиции; k_{η} – реокинетическая константа скорости отверждения; τ – время отверждения.

Обнаружено, что анаморфозы реокинетических кривых в полулогарифмических координатах характеризуются двумя прямолинейными участками. При этом, по-видимому, точка перегиба на анаморфозах реокинетических кривых соответствует образованию пространственной сетки.

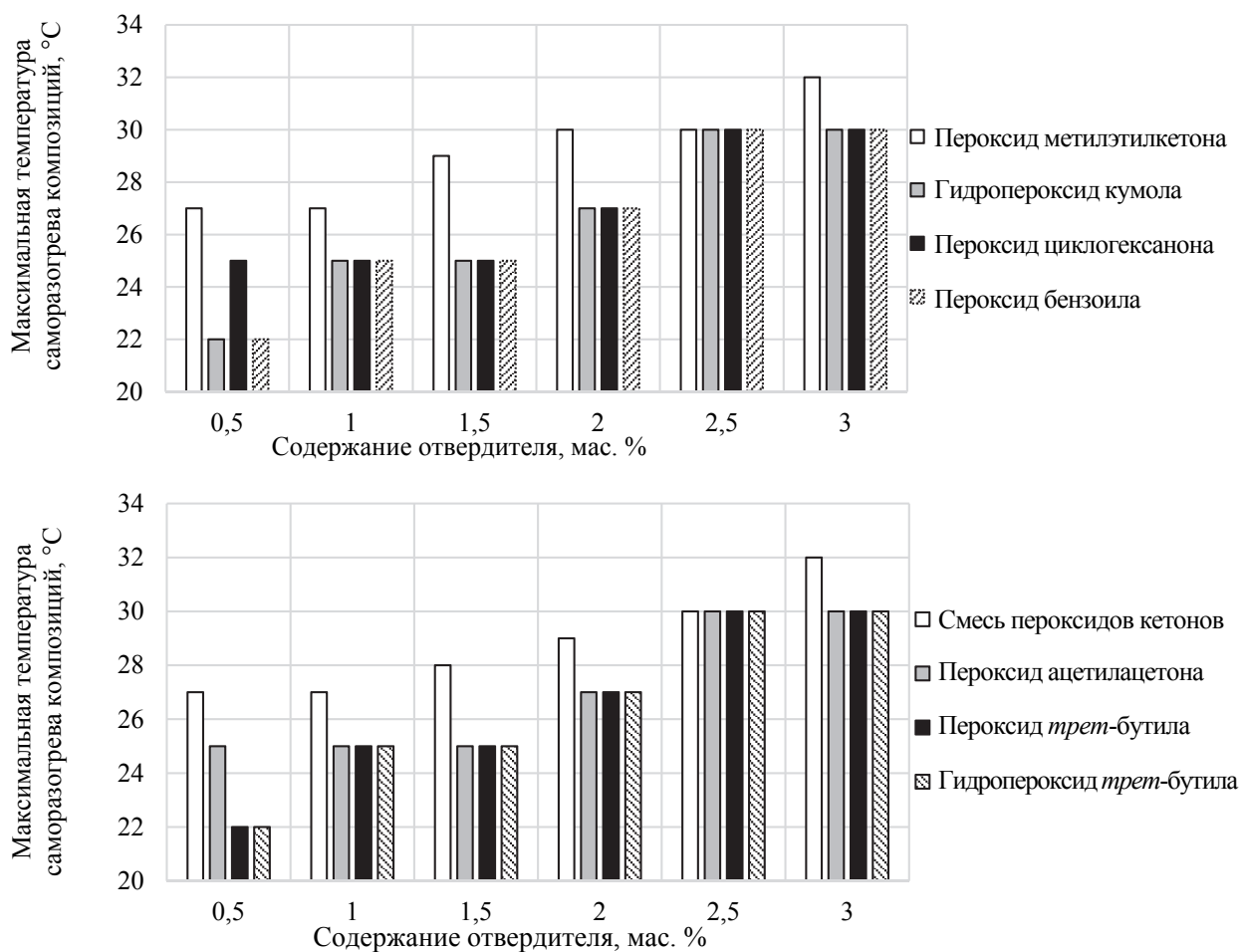


Рис. 4. Зависимость максимальной температуры саморазогрева композиций от химической природы и содержания отвердителя

Таблица 3

Влияние природы и содержания отвердителей на реокинетические константы скорости отверждения композиций

Отвердитель	Реокинетические константы скорости отверждения $k_{\eta 1} \cdot 10^2, \text{мин}^{-1} / k_{\eta 2} \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$, при содержании отвердителя, мас. %					
	0,5	1	1,5	2,0	2,5	3,0
Пероксид метилэтилкетона	0,14/12,87	0,34/13,65	0,45/14,54	0,67/21,87	0,89/24,87	1,75/33,23
Гидропероксид кумола	0,08/12,12	0,10/12,15	0,12/12,18	0,15/12,23	0,18/12,45	0,23/12,53
Пероксид циклогексанона	0,11/12,45	0,24/13,19	0,32/14,43	0,45/17,43	0,76/21,02	0,97/24,23
Пероксид бензоила	0,09/12,14	0,14/12,34	0,20/13,78	0,26/15,17	0,45/17,23	0,56/19,76
Смесь пероксидов кетонов	0,14/12,67	0,35/13,87	0,49/14,87	0,65/21,98	0,96/24,99	1,78/33,78
Пероксид ацетилацетона	0,14/12,98	0,34/14,35	0,45/15,89	0,67/22,34	0,89/25,67	1,77/33,45
Пероксид <i>трет</i> -бутила	0,05/12,01	0,07/12,11	0,10/12,12	0,12/12,20	0,14/12,42	0,20/12,49
Гидропероксид <i>трет</i> -бутила	0,07/12,02	0,09/12,12	0,11/12,15	0,13/12,21	0,15/12,43	0,22/12,50

С увеличением содержания отвердителей разделение анаморфоз реокинетических кривых на участки становится более заметным. Следует отметить, что изменение вязкости регистрировалось до момента сохранения композициями текучего состояния с учетом максимального диапазона измерений используемого ротационного вискозиметра. Для оценки влияния природы и содержания отвердителей на отверждение композиций были определены реокинетические константы скорости $k_{\eta 1}$ и $k_{\eta 2}$. Сопоставление данных (табл. 3) позволяет сделать вывод о том, что для составов, характеризующихся максимальными значениями реокинетических констант, присущи также максимальные значения по температуре саморазогрева и усадке композиций.

Как следует из данных табл. 3, наиболее медленно формируют пространственную химическую сетку отвердители: пероксид *трет*-бутила, гидропероксид *трет*-бутила, гидропероксид кумола. Эти отвердители формируют наиболее совершенную, малодефектную пространственную сетку.

На основании экспериментальных данных по паропроницаемости, коэффициенту сшивания, максимальной температуре саморазогрева композиций при их отверждении, константам скорости отверждения оптимальным отвердителем, формирующим наилучшую пространственную сетчатую структуру пленок на основе эпоксиноволаквинилэфирной смолы, является гидропероксид кумола в количестве 2,0 мас. %.

Заключение. Экспериментально обоснован выбор пленкообразующего и отвердителя с целью последующей разработки рецептуры двухкомпонентного лакокрасочного материала для высокоэффективной антикоррозионной защиты стали. Проведена сравнительная оценка свойств свободных неадгезированных пленок на основе полиэфирной смолы общего назначения ПН-12, полиэфирной смолы для химстойких покрытий НПМ-9119, эпоксиноволаквинилэфирной смолы и восьми отвердителей (пероксидов и гидропероксидов разного химического строения) по ряду показателей: паропроницаемость, коэффициент сшивания олигомерных молекул, содержание гель-фракции, коэффициент диффузии, коэффициент сохранения механических свойств после выдержки в агрессивных средах, максимальная температура саморазогрева при отверждении композиций, константа скорости отверждения. Отмечена роль воды и водных растворов в подпленочной электрохимической коррозии металла. Показано, что пленки на основе эпоксиноволаквинилэфирной смолы, отвержденной 2,0 мас. % гидропероксида кумола, обладают наиболее плотной бездефектной сетчатой структурой, формируемой с минимальными скоростями и температурами саморазогрева в процессе сшивания и олигомерных молекул пленкообразователя. Такая защитная пленка обеспечивает минимальное проникновение агрессивной среды к поверхности металла и, следовательно, максимальную его антикоррозионную защиту.

Литература

1. Фрейтаг В., Стойе Д. Краски, покрытия и растворители: СПб.: Профессия, 2007. 528 с.
2. Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 296 с.
3. Бениг Г. В. Ненасыщенные полиэфирсы. Структура и свойства. М.: Химия, 1968. 256 с.

4. Левиев Л. В., Прокопчук Н. Р. Влияние стеклянных чешуек на реологию и отверждение композиций на основе эпоксиноволаквинилэфирной смолы // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геология. 2018. № 1. С. 9–16.
5. Материалы и изделия строительные. Методы определения сопротивления паропрооницанию: ГОСТ 25898-2012. Введ. 01.01.2014. М.: Росстандарт: Изд-во стандартов, 2014. 12 с.
6. Никитин Л. Н., Меринов И. Г., Саид-Галиев Э. Е. Применение формул зависимости коэффициента сшивания для случая произвольной полидисперсности полимера в статической теории сеток // Механика композитных материалов. 1990. № 3. С. 553–556.
7. Левиев Л. В., Прокопчук Н. Р. Покрытия повышенной химстойкости на основе эпоксиноволаквинилэфирной смолы // Полимерные материалы и технологии. 2018. Т. 4. № 2. С. 41–49.
8. Лазуткина О. Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии. Екатеринбург: Изд-во Урал-ун-та. 2014. 140 с.
9. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Жигалова К. А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987. 224 с.
10. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфирсы. М.: Химия, 1977. 232 с.
11. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). М.: Наука, 1979. 248 с.
12. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985. 240 с.
13. Малкин А. Я., Исаев А. И. Реология, концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
14. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. 280 с.

References

1. Freytag V., Stoye D. *Kraski, pokrytiya i rastvoriteli* [Paints, coatings and solvents]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2007. 528 p.
2. Vorob'eva G. Ya. *Khimicheskaya stoykost' polimernykh materialov* [Chemical resistance of polymeric materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 296 p.
3. Benig G. V. *Nenasyshchennyye poliefiry. Stroyeniye i svoystva* [Unsaturated polyesters. Structure and properties]. Moscow, Khimiya Publ., 1968. 256 p.
4. Leviev L. V., Prokopchuk N. R. Influence of glass flakes addition on epoxy novolac vinyl ether resin compositions rheology and curing. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology, 2018, no. 1, pp. 9–16 (In Russian).
5. GOST 25898-2012. Building materials and products. Methods for determining vapor resistance. Moscow, Rosstandart Publ., Izdatel'stvo standartov Publ., 2014. 12 p. (In Russian).
6. Nikitin L. N., Merinov I. G., Said-Galiev E. E. The use of formulas for the dependence of the crosslinking coefficient for the case of an arbitrary polydispersity of the polymer in the static theory of meshes. *Mekhanika kompozitnykh materialov* [Mechanics of composite materials], 1990, no. 3, pp. 553–556 (In Russian).
7. Leviev L. V., Prokopchuk N. R. Epoxy-resin-vinyl ester resin-based enhanced chemical resistance coatings. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2018, vol. 4, no. 2, pp. 41–49 (In Russian).
8. Lazutkina O. R. *Khimicheskoye soprotivleniye i zashchita ot korrozii* [Chemical Resistance and Corrosion Protection]. Ekaterinburg, Izdatel'stvo Ural'skogo universiteta Publ., 2014. 140 p.
9. Rozenfel'd I. L., Rubinshteyn F. I., Zhigalova K. A. *Zashchita metallov ot korrozii lakokrasochnymi pokryiyami* [Protection of metals from corrosion by paintwork]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 224 p.
10. Sedov L. N., Mikhaylova Z. V. *Nenasyshchennyye poliefiry* [Unsaturated polyesters]. Moscow: Khimiya Publ., 1977. 232 p.
11. Irzhak V. I., Rozenberg B. A., Enikolopyan N. S. *Setchatyye polimery (sintez, struktura, svoystva)* [Mesh polymers (synthesis, structure, properties)]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 248 p.
12. Malkin A. Ya., Kulichikhin S. G. *Reologiya v protsessakh obrazovaniya i prevrashcheniya polimerov* [Rheology in the processes of formation and transformation of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 240 p.
13. Malkin A. Ya., Isaev A. I. *Reologiya, kontseptsii, metody, prilozheniya* [Rheology, concepts, methods, applications]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2007. 560 p.
14. Ivanchev S. S. *Radikal'naya polimerizatsiya* [Radical polymerization]. Leningrad, Khimiya Publ., 1985. 280 p.

Информация об авторах

Левиев Лев Владимирович – аспирант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lev.leviev@akzonobel.com

Прокопчук Николай Романович – доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Information about the authors

Leviev Lev Vladimirovich – graduate student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lev.leviev@akzonobel.com

Prokopchuk Nikolay Romanovich – DSc Chemistry, Corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, Professor, the Department of Polymer Composites Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Поступила 13.11.2019

УДК 613.63

В. А. Лось¹, О. М. Климович², Е. Л. Бердина², О. В. Стасевич¹¹Белорусский государственный технологический университет²ГП «Научно-практический центр ЛОТИОС»**ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ГИДРОХЛОРТИАЗИДА
В ЭКСПЕРИМЕНТАХ IN VIVO**

Гидрохлортиазид является лекарственным веществом, которое используется для производства лекарственных препаратов на фармацевтических предприятиях. В связи с тем что превышение концентрации этого вещества в воздухе рабочей зоны фармацевтического предприятия увеличивает у работников риск возникновения немеланомного рака кожи и плоскоклеточной карциномы, в данной работе были проведены исследования токсичности гидрохлортиазид в экспериментах *in vivo*. В ходе исследования было сформировано 4 экспериментальные серии крыс по 5 особей обоего пола в каждой. В результате была рассчитана полулетальная доза гидрохлортиазид LD₅₀, которая для самцов составила 3651 мг/кг, а для крыс-самок – 3163 мг/кг. Такие значения позволяют отнести данное вещество к V классу токсичности (практически нетоксично).

Ключевые слова: гидрохлортиазид, воздух рабочей зоны, предельно допустимая концентрация, полулетальная доза, класс токсичности.

V. A. Los¹, O. M. Klimovich², E. L. Berdina², O. V. Stasevich¹¹Belarusian State Technological University²SE “Scientific and Practical Center LOTIOS”**STUDY OF HYDROCHLOROTHIAZIDE TOXICITY IN VIVO EXPERIMENTS**

Hydrochlorothiazide is a substance, which it is used for production of medicines at pharmaceutical factories. There is risk for workers of appearance of nonmelanoma skin cancer and squamous-cell carcinoma if the concentration of hydrochlorothiazide is high in the working area of pharmaceutical factory, that is why the studies of hydrochlorothiazide toxicity in vivo experiments were conducted. In the course of the study 4 experimental series of rats with 5 individuals of both sexes were formed in each of them. The value of LD₅₀ of hydrochlorothiazide substance for both sexes was calculated (for male – 3651 mg/kg, for female – 3163 mg/kg), as a result toxicity class of this substance was determined – V (practically nontoxic).

Key words: hydrochlorothiazide, working area air, maximum allowable concentration, semi-lethal dose, toxicity class.

Введение. Промышленный прогресс – явление, безусловно, благоприятное в экономическом и социальном плане, однако очевидно и другое: широкое использование химических веществ в производственной среде и быту связано с риском для здоровья человека. Значительная часть химических соединений является ксенобиотиками – чужеродными веществами для биологических структур и объектов. Ксенобиотики, находясь в окружающей среде даже в количестве, не вызывающем выраженных токсических эффектов, оказывают хроническое действие, приводящее к дезадаптации организма, в первую очередь у людей с повышенной чувствительностью.

Современные представления о гигиенических регламентах вредных веществ в окружающей среде базируются на принципиальных положениях о том, что их воздействие не должно вызывать у индивидуума даже временных нарушений гомеостаза (включая репродуктивную функцию), а также напряжения защитных и адаптационных механизмов ни в ближайшем, ни

в отдаленном будущем. Негативное действие химических веществ не должно реализовываться ни при прямом воздействии на человека, ни при опосредованном – через экологические системы или возможный экономический ущерб.

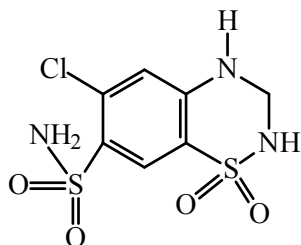
Фармацевтическое производство представляет собой потенциальную опасность для работников, так как в воздухе рабочей зоны присутствуют взвешенные частицы субстанций, на основе которых готовят лекарственные средства. В соответствии с модифицированной классификацией Организации экономического содействия и развития, по степени воздействия на организм вредные вещества, входящие в состав лекарственных средств, подразделяются на 6 классов опасности [1]:

- I – чрезвычайно токсичные;
- II – высокотоксичные;
- III – умеренно токсичные;
- IV – малотоксичные;
- V – практически нетоксичные;
- VI – относительно безвредные.

В связи с этим производство лекарственных средств в современных условиях требует всестороннего исследования их возможного неблагоприятного влияния на организм работающих, оценки реальной опасности с обязательным установлением их предельных уровней воздействия (ПДК, ОБУВ), что обеспечивает безопасные условия труда и проживания человека.

Цель настоящей работы – определение полулетальной дозы гидрохлортиазида и оценка его общетоксического действия в экспериментах *in vivo* на крысах.

Основная часть. Объектом исследования служила субстанция гидрохлортиазида (ГХ) – белый или почти белый кристаллический порошок, малорастворимый в воде (рисунок).



Структурная формула гидрохлортиазида

Гидрохлортиазид является тиазидным диуретиком средней силы. Было выявлено, что попадание этого вещества в организм человека повышало риск немеланомного рака кожи и плоскоклеточной карциномы [2]. Для проведения данного исследования были выбраны крысы линии Вистар как один из видов, общепринятых для доклинических исследований. До начала исследования прибывшие животные были помещены на 7 суток в отдельное помещение на период адаптации, во время которого у животных контролировали проявления отклонений в состоянии здоровья.

В ходе исследования было сформировано 4 экспериментальные серии крыс по 5 особей обоего пола в каждой, каждому животному был присвоен номер.

Первая экспериментальная серия:

– группа ГХ-1: самцы (№ 1.1–1.5), доза субстанции ГХ – 1500 мг/кг (1,5 мл 20%-ной суспензии на 200 г животного);

– группа ГХ-2: самки (№ 2.1–2.5), доза субстанции ГХ составила 1500 мг/кг (1,5 мл 20%-ной суспензии на 200 г животного).

Вторая экспериментальная серия:

– группа ГХ-3: самцы (№ 3.1–3.5), доза субстанции ГХ – 2250 мг/кг (2,25 мл 20%-ной на 200 г животного);

– группа ГХ-4: самки (№ 4.1–4.5), доза субстанции ГХ – 2250 мг/кг (2,25 мл 20%-ной суспензии на 200 г животного).

Третья экспериментальная серия:

– группа ГХ-5: самцы (№ 5.1–5.5), доза субстанции ГХ – 3000 мг/кг (3,0 мл 20%-ной суспензии на 200 г животного);

– группа ГХ-6: самки (№ 6.1–6.5), доза субстанции ГХ – 3000 мг/кг (3,0 мл 20%-ной суспензии на 200 г животного).

Четвертая экспериментальная серия:

– группа ГХ-7: самцы (№ 7.1–7.5), доза субстанции ГХ – 3750 мг/кг (3,75 мл 20%-ной суспензии на 200 г животного);

– группа ГХ-8: самки (№ 8.1–8.5), доза субстанции ГХ – 3750 мг/кг (3,75 мл 20%-ной суспензии на 200 г животного).

Для удобства введения готовили 20%-ную суспензию субстанции ГХ. В качестве среды для равномерного распределения ГХ использовали 1,0%-ный водный крахмальный гель. Приготовление суспензии осуществляли при постоянном перемешивании на магнитной мешалке и подогреве до 37°C. Перед введением животным суспензию охлаждали до комнатной температуры. Использование 1,0%-ного крахмального геля обеспечивало равномерное распределение в объеме плохо растворимых в воде вводимых компонентов.

Введение субстанции ГХ осуществляли однократно перорально с помощью атравматического зонда. При этом осуществляли запись времени введения, чтобы точно определить развитие параметров интоксикации.

Для контроля динамики массы тела и относительной массы внутренних органов была сформирована контрольная серия животных (5 самцов и 5 самок), которым не осуществляли никаких введений.

За животными проводили наблюдение в течение 14 суток, ежедневно отслеживая количество погибших крыс. Животных взвешивали 3 раза за период наблюдения (до введения, через 7 и 14 суток после введения). Клинический осмотр проводили в день введения – через 30 мин, 1 и 4 ч, а также на 1-, 3-, 7-, 10- и 14-е сутки после введения субстанции ГХ.

В ходе наблюдения за животными отслеживали следующие параметры интоксикации: возбудимость, двигательная активность, судороги, состояние шерсти, пилоэрекция, диурез, дыхание, тонус сосудов уха, глазные симптомы, саливация и состояние ЖКТ.

Результаты клинических испытаний субстанции ГХ по отношению к крысам-самцам представлены в табл. 1, а к крысам-самкам – в табл. 2.

Таблица 1

**Клинические признаки интоксикации и смертность крыс-самцов
при пероральном введении субстанции гидрохлортиазида**

Группа / доза, мг/кг	Временная точка исследования	Номера животных	Смертность	Клинические признаки интоксикации
ГХ-1 / 1500	30 мин	1.1–1.5	Нет	Отсутствуют
	1 ч, 4 ч		Нет	Отсутствуют
	1-, 3-, 7-, 10-, 14-е сутки		Нет	Отсутствуют
ГХ-3 / 2250	30 мин	3.1–3.5	Нет	Отсутствуют
	1 ч, 4 ч		Нет	Отсутствуют
	1-, 3-, 7-, 10-, 14-е сутки		Нет	Отсутствуют
ГХ-5 / 3000	30 мин	5.1–5.5	Нет	Пассивная двигательная активность
	1 ч, 4 ч		Нет	Замедленная двигательная активность
	1-, 3-, 7-, 10-, 14-е сутки		2	Отсутствуют
ГХ-7 / 3750	30 мин	7.1–7.5	Нет	Пассивная двигательная активность
	1 ч, 4 ч		1	Пассивная двигательная активность
	1-, 3-, 7-, 10-, 14-е сутки		2	Отсутствуют

Таблица 2

**Клинические признаки интоксикации и смертность крыс-самок
при пероральном введении субстанции гидрохлортиазида**

Группа / доза, мг/кг	Временная точка исследования	Номера животных	Смертность	Клинические признаки интоксикации
ГХ-2 / 1500	30 мин	2.1–2.5	Нет	Отсутствуют
	1 ч, 4 ч		Нет	Отсутствуют
	1-, 3-, 7-, 10-, 14-е сутки		Нет	Отсутствуют
ГХ-4 / 2250	30 мин	4.1–4.5	Нет	Отсутствуют
	1 ч, 4 ч		Нет	Отсутствуют
	1-, 3-, 7-, 10-, 14-е сутки		Нет	Отсутствуют
ГХ-6 / 3000	30 мин	6.1–6.5	Нет	Пассивная двигательная активность
	1 ч, 4 ч		Нет	Замедленная двигательная активность
	1-, 3-, 7-, 10-, 14-е сутки		2	Отсутствуют
ГХ-8 / 3750	30 мин	8.1–8.5	Нет	Пассивная двигательная активность
	1 ч, 4 ч		2	Пассивная двигательная активность
	1-, 3-, 7-, 10-, 14-е сутки		2	Отсутствуют

Как показано в табл. 1, 2, общее состояние и поведение крыс, получавших субстанцию ГХ в дозах 1500 и 2250 мг/кг, не отличалось от зарегистрированного у животных контрольной серии.

В первые 30 мин после введения субстанции ГХ в дозе 3000 мг/кг отмечали пассивную двигательную активность самцов и самок крыс, в последующие 4 ч наблюдения двигательная активность животных оставалась замедленной. При введении субстанции ГХ самцам и самкам в максимальной из исследованных доз (3750 мг/кг) регистрировали пассивную двигательную активность животных на протяжении 4 ч наблюдения.

Однократное введение субстанции ГХ в дозе 3000 мг/кг вызывало гибель самцов (№ 5.3 и 5.5) и самок (№ 6.1 и 6.2) на первые сутки после введения. В серии животных, получавших субстанцию ГХ в дозе 3750 мг/кг, регистрировали гибель части самцов (№ 7.2, 7.4 и 7.5) и самок (№ 8.1, 8.2, 8.4 и 8.5) через 4 ч и 1 сутки наблюдений.

В течение последующих суток наблюдений у выживших животных признаков интоксикации не наблюдали.

Установлено, что однократное пероральное введение субстанции ГХ самцам и самкам крыс в исследуемых дозах не вызывало снижения массы тела через 7 и 14 суток эксперимента, в сравнении с начальной массой животных.

Динамика прироста значений массы тела крыс всех экспериментальных серий была сопоставимой с зарегистрированной для контрольных животных в соответствующий временной период.

На основании полученных данных о смертности крыс обоих полов в соответствии с [3] была рассчитана полулетальная доза ГХ (LD_{50} , мг/кг), вызывающая гибель половины особей испытываемой группы (табл. 3).

Таблица 3

Полулетальная доза гидрохлортиазида для крыс при пероральном введении

Пол	Доза, мг/кг	Погибло/выжило, особей	LD_{50} , мг/кг
Самцы	1500	0/5	3651
	2250	0/5	
	3000	2/3	
	3750	3/2	
Самки	1500	0/5	3163
	2250	0/5	
	3000	2/3	
	3750	4/1	

Для расчета использовали пробит-анализ. Каждому соотношению «умершие особи/участующие особи» присваивался соответствующий коэффициент. Строили градуировочный график зависимости дозы от отклика (коэффициента) с использованием программы MS Excel. По полученному графику находили полулетальную дозу. Пробит-коэффициент для полулетальной дозы равнялся 5.

Как видно, рассчитанная в эксперименте величина LD_{50} субстанции ГХ для крыс-самцов

составила 3651 мг/кг, а для крыс-самок – 3163 мг/кг, что позволяет отнести данное вещество к V классу токсичности (практически нетоксично) согласно ТКП 125-2008 «Надлежащая лабораторная практика» [1].

Заключение. В ходе исследования острой токсичности субстанции гидрохлортиазида при пероральном введении крысам установлено следующее:

– введение субстанции в дозе 3000 мг/кг вызывало пассивную двигательную активность самцов и самок крыс в первые 30 мин после введения, в последующие 4 ч наблюдений двигательная активность животных оставалась замедленной. При введении субстанции ГХ самцам и самкам в дозе 3750 мг/кг регистрировали пассивную двигательную активность животных на протяжении 4 ч наблюдений. Однократное введение субстанции ГХ в дозе 3000 мг/кг вызывало гибель самцов и самок на первые сутки после введения субстанции. В серии животных, получавших субстанцию ГХ в дозе 3750 мг/кг, регистрировали гибель части самцов и самок через 4 ч и 1 сутки наблюдений;

– однократное пероральное введение субстанции ГХ самцам и самкам крыс в исследуемых дозах не вызывало снижения массы тела через 7 и 14 суток эксперимента в сравнении с начальной массой животных;

– величина LD_{50} субстанции ГХ для крыс-самцов составила 3651 мг/кг, а для крыс-самок – 3163 мг/кг, что позволяет отнести это вещество к V классу токсичности (практически нетоксично).

Полученные данные являются основой для расчета ПДК гидрохлортиазида в воздухе рабочей зоны.

Литература

1. Надлежащая лабораторная практика: ТКП 125-2008. Минск: М-во здравоохранения Респ. Беларусь, 2008. 35 с.
2. Hydrochlorothiazide use and risk of non-melanoma skin cancer: A nationwide case-control study from Denmark / S. A. Pedersen [et al.] // *Journal of the American Academy of Dermatology*. 2018. Vol. 78 (4). P. 673–681.
3. Руководство по доклиническому изучению лекарственных средств / под общ. ред. А. Н. Мирнова. М.: Гриф и К, 2012. 944 с.

References

1. ТКП 125-2008. Good laboratory practice. Minsk, Ministry of Health of the Republic of Belarus Publ., 2008. 35 p. (In Russian).
2. Pedersen S. A., Gaist D., Johannesdottir Schmidt S. A., Hölmich L. R., Friis S., Pottegard A. Hydrochlorothiazide use and risk of non-melanoma skin cancer: A nationwide case-control study from Denmark. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 2018, vol. 78 (4), pp. 673–681.
3. *Rukovodstvo po doklinicheskomu izucheniyu lekarstvennykh sredstv* [Guidelines for the preclinical study of drugs]. Edited by A. Mironov. Moscow, Grif and K Publ., 2012. 944 p.

Информация об авторах

Лось Вадим Анатольевич – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: los.vadim2018@mail.ru

Климович Ольга Михайловна – кандидат биологических наук, заведующий отделом экспериментальной медицины и фармации. ГП «Научно-практический центр ЛОТИОС» (220034, г. Минск, ул. Змитрока Бядули, 10, Республика Беларусь). E-mail: lotios@mail.ru

Бердина Елена Леонидовна – заместитель заведующего отделом экспериментальной медицины и фармации. ГП «Научно-практический центр ЛОТИОС» (220034, г. Минск, ул. Змитрока Бядули, 10, Республика Беларусь). E-mail: lotios@mail.ru

Стасевич Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: stasevich@belstu.by

Information about the authors

Los' Vadim Anatol'yevich – Master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: los.vadim2018@mail.ru

Klimovich Ol'ga Mikhaylovna – PhD (Biology), Head of the Department of Experimental Medicine and Pharmacy. SE “Scientific and Practical Center LOTIOS” (10, Zmitroka Byaduli str., 220034, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lotios@mail.ru

Berdina Elena Leonidovna – Deputy Head of the Department of Experimental Medicine and Pharmacy. SE “Scientific and Practical Center LOTIOS” (10, Zmitroka Byaduli str., 220034, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lotios@mail.ru

Stasevich Ol'ga Viktorovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical-Chemical Methods for Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: stasevich@belstu.by

Поступила 15.11.2019

ГЕОЭКОЛОГИЯ

УДК 324.354(478)+504.062

И. В. Войтов

Белорусский государственный технологический университет

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОСНОВНЫХ ФУНКЦИЙ И ПРОЦЕССОВ ОБОГАЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ В БЕЛАРУСИ

В статье кратко изложены основные функции, процессы и методы обогащения природных полезных ископаемых. Наиболее часто в практике обогащения используются гравитационные, флотационные и магнитные методы обогащения. Специальные методы обогащения включают: ручную рудоразборку, радиометрическое обогащение, обогащение по трению и форме, обогащение по упругости, термоадгезионное обогащение, а также обогащение, основанное на селективном изменении размера куска при дроблении. Обогащение полезных ископаемых позволяет повысить экономическую эффективность их дальнейшей переработки, а также дает возможность их комплексного использования, так как предварительное обогащение позволяет извлечь не только основные полезные компоненты, но и выделить из минерального сырья те вредные примеси, которые при дальнейшей его переработке могут загрязнять окружающую среду, угрожая здоровью людей и ухудшая качество конечной продукции.

Уделено внимание практическому применению технологии обогащения и вакуумного формования органогенной массы, которая прошла опытное внедрение на ОАО «Зеленоборское».

Ключевые слова: природные полезные ископаемые, процессы обогащения полезных ископаемых, вакуумное формование органогенной массы.

I. V. Voitau

Belarusian State Technological University

SCIENTIFIC AND PRACTICAL ASPECTS OF BASIC FUNCTIONS AND PROCESSES OF ENRICHMENT OF NATURAL USEFUL FOSSILS IN BELARUS

The article summarizes the main functions, processes and methods of enrichment of natural minerals. Most often in the practice of enrichment, gravitational, flotation, and magnetic enrichment methods are used. Special enrichment methods include: manual ore dressing, radiometric enrichment, enrichment by friction and shape, enrichment by elasticity, thermal adhesive enrichment, as well as enrichment based on the selective change in the size of the piece during crushing. The enrichment of minerals allows you to increase the economic efficiency of their further processing, as well as the comprehensive use of minerals, since preliminary enrichment allows you to extract not only the main useful components, but also to isolate those harmful impurities from mineral raw materials that can be further processed pollute the environment, threatening human health and the deterioration of the quality of the final product.

Attention is paid to the practical application of the technology of enrichment and vacuum formation of organogenic mass, which has undergone pilot implementation at OAS "Zelenoborskoye".

Key words: natural minerals, mineral processing, vacuum molding of organogenic mass.

Введение. Обогащение полезных ископаемых – это совокупность процессов механической переработки минерального сырья с целью извлечения полезных (ценных) компонентов и удаления пустой породы и вредных примесей. В результате обогащения из руды получают концентрат (концентраты) и хвосты.

Обогащение полезных ископаемых позволяет повысить экономическую эффективность

их дальнейшей переработки, к тому же в некоторых случаях дальнейшая переработка становится вообще невозможной без стадии обогащения. Например, медные руды (содержащие, как правило, весьма мало меди) нельзя непосредственно переплавить в металлическую медь, так как медь при плавке переходит в шлак. Кроме того, обогащение полезных ископаемых позволяет [1]:

– увеличить промышленные запасы сырья за счет использования месторождений бедных полезных ископаемых с низким содержанием ценных компонентов;

– повысить производительность труда на горных предприятиях и снизить стоимость добываемой руды за счет механизации горных работ и сплошной выемки полезного ископаемого вместо выборочной;

– комплексно использовать полезные ископаемые, так как предварительное обогащение позволяет извлечь не только основные полезные компоненты, но и сопутствующие, содержащиеся в малых количествах;

– снизить расходы на транспортирование к потребителям более богатых продуктов, а не всего объема добываемого полезного ископаемого;

– выделить из минерального сырья те вредные примеси, которые при дальнейшей его переработке могут загрязнять окружающую среду и тем самым угрожать здоровью людей и ухудшать качество конечной продукции.

Обогащательные методы также можно использовать при переработке твердых бытовых отходов (их образуется 350–400 кг/год на человека).

Полезные ископаемые на обогатительных фабриках проходят целый ряд последовательных операций, в результате которых полезные компоненты отделяются от примесей. Процессы обогащения полезных ископаемых по своему назначению делятся на подготовительные, вспомогательные и основные.

К *подготовительным* относят процессы дробления, измельчения, грохочения и классификации. Их задача – разединить полезный минерал и пустую породу («раскрыть» сростки) и создать нужную гранулометрическую характеристику перерабатываемого сырья.

Основная часть. Основные процессы обогащения природных полезных ископаемых. Задача основных процессов обогащения – разделить полезный минерал и пустую породу. В их основе лежат различия в физических и физико-химических свойствах разделяемых минералов [1, 2].

Наиболее часто в практике обогащения используются гравитационные, флотационные и магнитные методы обогащения.

Гравитационный метод обогащения. Гравитационным называют метод, в котором разделение минеральных частиц, отличающихся плотностью, размером и формой, обусловлено различием в характере и скорости их движения в текучих средах под действием силы тяжести и сил сопротивления. Гравитационный метод занимает ведущее место среди других методов обогащения. Гравитационный метод представлен рядом процессов. Они могут быть соб-

ственно гравитационными (разделение в поле силы тяжести – обычно для относительно крупных частиц) и центробежными (разделение в центробежном поле – для мелких частиц). Если разделение происходит в воздушной среде, то процессы называют пневматическими; в остальных случаях – гидравлическими. Наибольшее распространение в обогащении получили собственно гравитационные процессы, осуществляемые в воде.

По типу используемых аппаратов гравитационные процессы можно разделить на отсадку, обогащение в тяжелых средах, концентрацию на столах, обогащение на шлюзах, в желобах, винтовых сепараторах, на центробежных концентраторах, противоточных сепараторах и др. Также к гравитационным процессам обычно относят промывку.

Гравитационные процессы используют при обогащении углей и сланцев, золото- и платино-содержащих руд, оловянных руд, окисленных железных и марганцевых руд, хромовых, вольфрамитовых и руд редких металлов, строительных материалов и некоторых других видов сырья.

Пневматические процессы обогащения основаны на принципе разделения полезных ископаемых по крупности (пневматическая классификация) и плотности (пневматическая концентрация) в восходящей или пульсирующей струе воздуха. Он применяется при обогащении углей, асбеста и других полезных ископаемых, обладающих незначительной плотностью; при классификации фосфоритов, железных руд, сурика и других полезных ископаемых в циклах дробления и сухого измельчения, а также при обеспыливании воздушных потоков в цехах обогатительных фабрик. Применение пневматического метода обогащения целесообразно в суровых климатических условиях северных и восточных районов Сибири или в районах, где ощущается недостаток воды, а также для переработки полезных ископаемых, содержащих легкоразмокаемую породу, образующую большое количество шламов, нарушающих четкость разделения. Преимущества пневматических процессов – в их экономичности, простоте и удобстве утилизации хвостов обогащения, главный недостаток – в сравнительно низкой эффективности разделения из-за чего эти процессы используются весьма редко

Флотационный метод обогащения. Флотацию применяют для обогащения большинства руд цветных металлов, апатитовых, фосфоритовых, графитовых, флюоритовых и других руд, широко используют в сочетании с другими методами при обогащении руд черных металлов, угля. Широкая распространенность флотации объясняется универсальностью процесса, свя-

занной с возможностью разделения практически любых минералов, обогащения бедных руд с весьма тонкой вкрапленностью полезных минералов. Основные недостатки флотационного метода – в экологической вредности процесса и относительно высокой его стоимости.

Флотация основана на различном закреплении частиц разделяемых минералов на межфазной границе, что определяется различием в смачиваемости. При пенной флотации, наиболее применяемой в промышленности, пульпу насыщают газом, и частицы некоторых (несмачиваемых) минералов прилипают к пузырькам газа и всплывают на поверхность, образуя минерализованную пену, которая легко удаляется механическим путем. Другие минералы (смачиваемые) не прилипают и остаются в объеме пульпы.

По способу насыщения пульпы газом различают несколько видов пенной флотации, однако наибольшее распространение получило насыщение пульпы воздухом.

Магнитный метод обогащения. Магнитные методы обогащения основаны на различиях в магнитных свойствах разделяемых минералов. Магнитные методы широко применяются при обогащении руд черных металлов, доводке концентратов редких и цветных металлов, регенерации сильномагнитных утяжелителей, удаления железистых примесей.

Магнитный момент – основная величина, характеризующая намагниченность тел. Магнитный момент, отнесенный к единице объема вещества, называется намагниченностью, к единице массы – удельной намагниченностью.

Основной силовой характеристикой магнитного поля является напряженность. Напряженностью H магнитного поля называется сила, с которой поле воздействует на единицу положительной магнитной массы, помещенной в данной точке поля. Единицей напряженности в системе СИ является ампер на метр (А/м).

Магнитные свойства минералов характеризуются магнитной восприимчивостью и магнитной проницаемостью. Магнитная восприимчивость – физическая величина, характеризующая способность того или иного тела изменять интенсивность собственной намагниченности. Различают объемную и удельную магнитную восприимчивость. Объемная магнитная восприимчивость χ_0 равна отношению намагниченности тела I к напряженности магнитного поля H , в котором находится тело:

$$\chi_0 = \frac{I}{H}. \quad (1)$$

Удельная магнитная восприимчивость χ_y – магнитная восприимчивость, отнесенная к единице массы тела, г/см³:

$$\chi_y = \frac{\chi_0}{\rho}, \quad (2)$$

где ρ – плотность тела, г/см³.

По магнитным свойствам все минералы и горные породы принято классифицировать на сильномагнитные, слабомагнитные и немагнитные.

К сильномагнитным, или ферромагнитным, относятся минералы (магнетит, пирротин и др.) с удельной магнитной восприимчивостью не менее $3 \cdot 10^3$ г/см³, извлекаемые на сепараторах со слабым полем напряженностью H до 1500 Э (до 120 кА/м).

К слабомагнитным относится большая группа минералов (например, гематит, ильменит, гранат) с небольшой удельной магнитной восприимчивостью – от $3 \cdot 10^3$ до $15 \cdot 10^6$ г/см³. Извлечение этих минералов при магнитном обогащении производится на сепараторах с сильным полем напряженностью 10 000–20 000 Э (от 800 до 1600 кА/м).

К немагнитным относятся минералы (кварц, апатит и др.), обладающие удельной магнитной восприимчивостью менее $15 \cdot 10^6$ г/см³ и не извлекаемые методами магнитной сепарации на современных сепараторах с полем напряженностью до 20 000 Э.

Электрическое обогащение. Электрические методы обогащения основаны на различиях в электрических свойствах разделяемых минералов и осуществляются под влиянием электрического поля.

Электрические методы применяются для мелких (–5 мм) сухих сыпучих материалов, обогащение которых другими методами затруднено или неприемлемо по экономическим или экологическим соображениям.

Из многочисленных электрических свойств минералов в основу работы промышленных сепараторов положено два: электропроводность и трибоэлектрический эффект. В лабораторных условиях может также использоваться различие в диэлектрической проницаемости, пироэлектрический эффект.

Мерой электропроводности вещества служит удельная электропроводность λ , численно равная электропроводности проводника длиной 1 см с поперечным сечением 1 см², измеряемая в омах в минус первой степени на сантиметр в минус первой степени (Ом⁻¹/см⁻¹). В зависимости от электропроводности все минералы условно делят на три группы: проводники, полупроводники и непроводники (диэлектрики).

Сущность электрического способа обогащения состоит в том, что на частицы, имеющие различный заряд, в электрическом поле дей-

ствует разная по значению сила, поэтому они движутся по различным траекториям. Главная сила, действующая в электрических методах, – кулоновская сила:

$$F_э = Q \cdot E, \quad (3)$$

где $F_э$ – сила электрического поля (ньютон); Q – заряд частицы (кулон); E – напряженность поля (В/м).

Электрические методы обогащения относительно широко применяют при переработке руд редких металлов, они особенно перспективны в засушливых районах, так как не требуют воды. Также электрические методы можно использовать для разделения материалов по крупности (электрическая классификация) и для очистки газов от пыли.

Специальные методы обогащения. Они включают ручную рудоразборку, радиометрическое обогащение, обогащение по трению и форме, обогащение по упругости, термоадгезионное обогащение, а также обогащение, основанное на селективном изменении размера куска при дроблении [1, 2].

Ручная сортировка (рудоразборка) представляет собой метод обогащения, при котором используется разница во внешних признаках (цвет, блеск, форма) минералов. Например, в маритовой руде часто присутствуют сплошные включения известняка. Раздробив такую руду до крупности 100 мм, легко можно выбрать куски известняка.

Радиометрическое обогащение применяют при переработке руд цветных металлов (радиоактивных, редких, тяжелых и др.), алмазов, флюоритовых руд. Принцип всех способов радиометрического обогащения одинаков: на руду, перемещаемую в пространстве, действует какое-либо излучение от источника; сигнал, возникающий от взаимодействия минералов с этим излучением, улавливается приемником; информация передается в специальный прибор – радиометр, где она обрабатывается и подается команда на исполнительный механизм, направляющий кусок или в сборник концентрата, или в сборник хвостов. Для отсеивания посторонних сигналов в схеме предусматривается установка фильтров. В случае авторадиметрического обогащения схема значительно упрощается, так как радиоактивные минералы сами испускают излучение. В качестве первичного используются излучения широкого диапазона длины волн, от самых коротких гамма-излучений до самых длинных радиоволн. По длине волны различают следующие группы первичного излучения, применяемого в радиометрических сепараторах (табл. 1) [1].

Таблица 1

Показатели излучения, применяемого в радиометрических сепараторах

Характер излучения	Длина волны, нм (нм – 10^{-9} м)
Гамма	$<10^{-3}$
Бета	$10^{-3}-10^{-2}$
Нейтронное	$10^{-2}-10^{-1}$
Рентгеновское	$10^{-1}-10$
Ультрафиолетовое	$3 \cdot 10^2$
Видимый свет	$3,8-7,6 \cdot 10^2$
Инфракрасное	10^2-10^4
Радиоволны	10^5-10^{14}

По характеру взаимодействия минералов с первичным излучением различают следующие группы: 1) возбуждение вторичного излучения (люминесценции, нейтронного и др.); 2) отражение первичного излучения; 3) поглощение (абсорбция) первичного излучения.

Одними из самых распространенных способов радиометрического обогащения нерадиоактивных руд являются фотометрический и рентгенолюминесцентный.

Рентгено-люминесцентный метод основан на различиях в интенсивности люминесценции (холодного свечения) минералов под влиянием рентгеновского излучения. Процесс люминесценции складывается из трех стадий: поглощения энергии возбуждающего излучения, преобразования и передачи энергии возбуждения внутрь тела и испускания света в центрах свечения с возвращением минерала в равновесное состояние. Способностью люминесцировать обладают многие минералы: шеллит, флюорит, алмаз и др. Люминесценция большей части минералов обусловлена присутствием в них примесей-активаторов (люминогенов).

Фотометрический метод основан на использовании различий в способности минералов отражать, пропускать или преломлять свет.

Обогащение по трению и форме. Скорость движения частиц по наклонной плоскости (при заданном угле наклона) зависит от состояния поверхности самих частиц, их формы, влажности, плотности, крупности, свойств поверхности, по которой они перемещаются, характера движения (качение или скольжение), а также среды, в которой происходит разделение [1, 2]. Основным параметром, характеризующим минеральные частицы с точки зрения движения их по наклонной плоскости, является коэффициент трения, величина которого определяется в основном формой минеральных частиц. Обогащение по трению будет тем благоприятнее, чем больше разница в коэффициенте трения для частиц пустой породы и полезных минералов.

Частицы могут перемещаться под действием собственной силы тяжести (при движении по наклонным плоскостям), центробежной силы (при движении по горизонтальной плоскости вращающегося диска) и в результате комбинированного действия сил собственной тяжести, центробежной и трения (винтовые сепараторы).

Термоадгезионный способ обогащения заключается в том, что при облучении руды световым потоком темноцветные минералы нагреваются сильнее, чем светлые. Попадая затем на конвейер, поверхность которого покрыта термочувствительным материалом (температура пластификации 30–50°C), более нагретые темноцветные минералы прилипают к этой поверхности, а светлые минералы не прилипают и движутся по своей траектории. Способ широко применяется при обогащении каменных солей.

Процесс обогащения по твердости заключается в том, что при измельчении минерального сырья разрушаются более мягкие материалы. Более твердые остаются в крупных кусках. Затем на грохотах или классификаторах отделяют мелкий продукт от крупного. Такой процесс называют избирательным измельчением. Очень часто дробление и грохочение совмещены в одном аппарате. Способ широко применяется при обогащении углей и осуществляется в барабанных дробилках.

Комбинированные методы обогащения. В комбинированных методах наряду с традиционными способами обогащения используются пиро- или гидрометаллургические операции, приводящие к изменению химического состава сырья. Используемые пирометаллургические операции: обжиг, плавка, конвертирование; гидрометаллургические: выщелачивание, осаждение, экстракция, сорбция [1].

Например, обжиг применяется для изменения магнитных свойств слабомагнитных минералов железа (карбонатов, окислов, гидроокислов). При нагревании до 600–800°C гематит (красный железняк Fe_2O_3) восстанавливается газообразными или твердыми восстановителями (окись углерода, водород, природный газ, уголь и др.) до сильномагнитного магнетита (Fe_3O_4). Процесс этот иногда называют восстановительным обжигом. Обожженную руду обогащают на магнитных сепараторах со слабым магнитным полем аналогично обогащению природных магнетитовых руд.

Гидрометаллургические операции (химическое обогащение) применяют для руд сложного состава. Основа химического обогащения – это селективное растворение минералов и последующее извлечение ценных компонентов из растворов. При этом используется различная способность разделяемых минералов растворяться.

Обогащительные фабрики. Наиболее экономичным является размещение обогащительной фабрики непосредственно у месторождения. При работе фабрики выделяются пыль, дымовые газы, поэтому ее располагают на достаточном удалении от населенных пунктов с подветренной стороны [1].

Обогащительная фабрика обычно состоит из цеха крупного дробления (отдельный корпус); склада крупнодробленой руды; цеха среднего и мелкого дробления (отдельный корпус); главного корпуса (цеха обогащения), включающего отделение измельчения и отделение обогащения; цеха обезвоживания, включающего отделение сгущения, фильтрования, сушки; складов готовой продукции; хвостового хозяйства. Кроме того, в состав фабрики входят административно-бытовой корпус, вспомогательные цеха и службы.

Комбинированный метод технологии обогащения и вакуумного формования органо-генной массы. В данном подразделе статьи приведен практический материал по применению технологии обогащения и вакуумного формования органо-генной массы, разработанный в научно-исследовательской работе С. Г. Шульдовой, выполненной в БНТУ в 2012 г. [3].

Формованные из органо-генной гидромассы изделия получили широкое распространение как емкости для выращивания рассады и саженцев сельскохозяйственных культур (торфяные горшочки) и упаковки для самых различных товаров.

Самой распространенной технологией получения таких изделий является обогащение органо-генного сырья, включающее приготовление гидромассы посредством разделения материала в водной среде, удаление крупных фракций и добавление минеральных удобрений с последующим вакуумным формованием и сушкой. По такой же технологии получают упаковочные изделия из гидромассы на основе макулатуры, что позволяет не только производить высококачественную и экологически чистую упаковку, но и утилизировать отходы.

В связи с увеличением потребности в торфяной продукции для овощеводства и садоводства, ростом экологических требований к упаковке можно было с большой вероятностью прогнозировать дальнейшее развитие технологий обогащения и вакуумного формования изделий из органо-генной гидромассы, что соответствовало бы приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2010–2015 гг. и на период до 2020 гг.

Развитие этих технологий невозможно без изучения свойств используемого при этом

сырья, процессов его переработки, их моделирования и оптимизации. Поэтому особую остроту и актуальность приобретает проблема формирования общих принципов и методики обеспечения оптимальных с точки зрения эффективности параметров технологии обогащения и вакуумного формования изделий из органогенной гидромассы.

Основная цель научно-исследовательской работы С. Г. Шульдовой заключалась в разработке научно-методических основ обеспечения оптимальных параметров технологии обогащения и вакуумного формования изделий из смеси жидкости с сырьем органогенного происхождения.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- определены физико-механические свойства органогенной гидромассы, установлена их взаимосвязь и закономерности пространственно-временной изменчивости;

- оценено влияние свойств гидромассы на режимы технологического процесса обогащения и вакуумного формования, а также качественные показатели формованных изделий;

- в результате анализа взаимовлияния размеров пробоотборника и частиц твердого в гидромассе теоретически обоснованы объем проб для получения достоверных результатов при исследовании свойств гидромассы в процессах ее приготовления и транспортирования;

- обоснованы критерии оптимизации и разработана математическая модель технологического процесса обогащения и вакуумного формования изделий из органогенной гидромассы;

- на основе анализа математической модели с использованием разработанного программного обеспечения для ЭВМ предложена методика расчета и рекомендации по обеспечению оптимальных параметров технологии;

- на основе статистических данных по эксплуатации технологической линии производства торфяных горшочков и бугорчатой упаковки на ОАО «Зеленоборское» установлена возможность повышения производительности технологической линии и снижения удельных затрат топлива и энергии.

Используемые в технологии обогащения сырья и вакуумного формования изделий гидросмеси при достижении определенной концентрации твердых частиц проявляют вязкопластичные свойства, обусловленные процессами структурообразования в гидросмеси. При оценке вязкопластичного течения гидромассы органогенных систем автором исследования было использовано уравнение З. П. Шульмана [3]:

$$\tau^{n_1} = \tau_0^{n_1} + (\eta_{пл} \cdot \dot{\epsilon}) \frac{1}{m_1}, \quad (4)$$

где τ – напряжение сдвига; τ_0 – предел текучести; $\eta_{пл}$ – пластическая вязкость, $\dot{\epsilon}$ – градиент скорости; n_1 , m_1 – реологические параметры, определяемые природой вещества и его внутренней структурой.

Эта формула отражает нелинейность вязкости и обобщает большинство употребляемых в настоящее время моделей: Ньютона ($\tau_0 = 0$; $m_1 = n_1 = 0$), Шведова – Бингама ($m_1 = n_1 = 1$), Оствальда – Вейля ($\tau_0 = 0$), Кэссона ($m_1 = n_1 = 2$) и др.

Для оценки процессов гидравлического розпуска и перемешивания сырья были использованы показатели энергетической эффективности и качества перемешивания либо степени переработки гидромассы.

Эффективность перемешивания определена количеством затрачиваемой на перемешивание энергии. Связь между мощностью и условиями процесса была выражена зависимостью

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n_0^3 \cdot d_0^5, \quad (5)$$

где K_N – критерий мощности, аналог критерия Эйлера; ρ – плотность гидромассы; n_0^3 – частота вращения ротора (или перемешивающего устройства); d_0^5 – наибольший диаметр расположения кромок ротора.

Метод расчета гидротранспорта базируется на установлении рабочей скорости движения гидросмеси и потерь давления, обеспечивающих эти условия.

Потери давления на трение определены по формуле Дарси – Вейсбаха:

$$\Delta p_{тр} = \lambda \frac{L}{D} \cdot \frac{\rho \cdot v_{ср}^2}{2}, \quad (6)$$

где λ – безразмерный коэффициент, являющийся функцией обобщенного критерия Re^* Рейнольдса для вязкопластичной гидросмеси; L , D – размеры трубы; $v_{ср}$ – средняя скорость потока.

Анализ многочисленных исследований, выполненный при изучении движения вязкопластичных гидросмесей торфяных и бумажных масс, свидетельствует о возможности применения формулы Дарси – Вейсбаха, если известны соотношения для коэффициента λ .

Расчет полных потерь давления представлен в выражении

$$\sum \Delta p = \Delta p_{тр} + \Delta p_{м} + \Delta p_{п}, \quad (7)$$

где $\Delta p_{тр}$ – линейные потери давления трения; $\Delta p_{м}$ – местные потери давления; $\Delta p_{п}$ – потери

давления на преодоление разности высот между началом и концом трубопровода.

В научно-практической работе С. Г. Шульдовой изложены методология и методы проведения исследований и обработки экспериментальных данных, а также разработанная методика определения объема пробы при оценке однородности состава гидромассы в процессах ее приготовления и транспортирования.

Контроль качества гидромассы проводится по величине концентрации, которая выражается процентным содержанием абсолютно сухого вещества в пробе, и степени помола А. Степень помола А определялась с помощью аппарата Шоппер-Риглера (ШР), действие которого основано на фильтрационных свойствах гидросмеси.

В качестве прибора для определения реологических свойств пульпы использовался ротационный вискозиметр Реотест-2 с измерительной системой в виде коаксиальных цилиндров.

Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью методов математической статистики в соответствии с общепринятой методикой, которая заключается в составлении выборок из результатов наблюдений, их анализа с целью нахождения интегральных или дифференциальных функций распределения, и установления статистических зависимостей между исследуемыми величинами. Для оценки согласованности теоретического и статистического распределений использовались критерий χ – потери давления на преодоление разности высот между началом и концом трубопровода.

При оценке качества перемешивания (степени переработки) посредством отбора проб важное значение имело обоснование объема проб и их количества, для того чтобы с необходимой точностью охарактеризовать действительное распределение твердого в смеси и реологические свойства пульпы. Объем пробы был установлен на основании анализа взаимовлияния размеров пробоотборника и частиц твердого. Достоверность исследований обусловлена требованием, чтобы коэффициент вариации V_g массы проб m_g , отбираемых из объема v , был меньше или равен некоторой величине α , соответствующей точности проведенных исследований, то есть

$$V_g = \frac{\sigma_g}{m_g} \leq \alpha, \quad (8)$$

где $\sigma_g = \sqrt{d_g} \cdot \sigma_g$ – среднеквадратическое отклонение массы пробы (здесь d_g – дисперсия); m_g – ее математическое ожидание.

В случае когда процесс приготовления гидросмеси закончен, математическое ожидание

массы твердого в пробе определено как $m_{\text{ч}} = q \cdot m_g$, а дисперсия – $d_{\text{ч}} = q \cdot (1 - q) \cdot m_g^2$.

Тогда $m_{\text{ч}}$ и $d_{\text{ч}}$ находятся в прямой пропорциональной зависимости от массы пробы m_g , а коэффициент вариации V_g , %, изменяется от массы пробы m_g по зависимости

$$V_g = 100 \sqrt{\frac{(1 - q) \cdot m_{\text{ч}}}{q \cdot m_g}}, \quad (9)$$

где $m_{\text{ч}}$ – масса отдельной частицы; q – вероятность появления частиц твердого в пробе; $d_{\text{ч}}$ – дисперсия частицы; $m_g = k_{\text{ч}} \cdot m_{\text{ч}} \cdot m_b$ (здесь $k_{\text{ч}}$ – число частиц; m_b – масса жидкости в пробе пульпы).

Формула (9) использовалась для выбора необходимой массы пробы по заданному коэффициенту вариации.

Таким образом, теоретически обоснован объем проб для получения достоверных результатов исследований характеристик гидромассы и их дальнейшей обработки приведенными методами и средствами.

В задачи анализа работы технологической линии ОАО «Зеленоборское» (предприятие было выбрано в качестве практической апробации проведенных исследований) входило изучение характера изменений производительности и удельных затрат энергии и газа за длительный период эксплуатации линии, а также определение статистических характеристик, закономерностей распределения значений этих величин и взаимосвязей между ними. Установлено, что посменные удельные затраты газа уменьшились с ростом производительности согласно зависимости

$$P_{\text{п}} = 379,9 \cdot \Pi^{-0,56}, \quad (10)$$

где $P_{\text{п}}$ – расход газа $\text{м}^3/1000$ шт.; Π – производительность в смену, тыс. шт. Критерий детерминации R^2 составил 0,77.

Таким образом, были получены соотношения по качественным показателям гидросмеси и формованных изделий. Установлена возможность регулирования режимов технологического процесса обогащения и вакуумного формования органогенной гидромассы и качества формованных изделий на основе изменения значений характеристик гидромассы.

В работе С. Г. Шульдовой представлены результаты исследования математической модели технологического процесса обогащения и вакуумного формования изделий из органогенной гидромассы и предложена методика определения оптимальных параметров этого процесса. Проанализировано влияние режимных и некоторых конструктивных параметров аппаратов,

используемых в технологическом процессе, на его эффективность. Для этого математическая модель адаптирована к действующей на ОАО «Зеленоборское» технологической линии по производству формованных изделий. Структура линии приведена на рис. 1 [3]. На рис. 2 [3] приведена принципиальная технологическая схема линии по производству формованных изделий.

Основные обозначения: V_i – объемы емкостей; C_{gi} – концентрации гидромассы; N_2 – мощность гидроразбивателя; N_{mi} – мощности, расходуемые на перемешивание; Q_r , Q_{mi} – циркуляционные расходы в соответствующих емкостях; L_j , D_j – размеры трубопроводов; m_3 , W_3 – масса и влагосодержание заготовок на выходе из формовочной машины; m_c , W_c – масса и влажность изделий после сушки; Δp_b , Q_b , N_b – соответственно разрежение, производительность и мощность вакуумнасоса; Δp_k , Q_k , N_k – то же компрессора; T – температура в сушилке; i – номер перемешивающего устройства; j – номер транспортного участка.

В исследовании С. Г. Шульдовой была разработана математическая модель сложных систем на основе принципа декомпозиции и представлена аддитивной целевой функцией составляющих технологических стадий и системой соотношений, обеспечивающих качество ведения процесса. Формирование математической модели базировалось на выборе основных параметров формовочной машины, поскольку она определяет важнейшую характеристику процесса – производительность по заготовке, которая определяется выражением

$$Q_b = \frac{n_{\phi} \cdot m_3}{t_{\text{ц}}}, \quad (11)$$

где n_{ϕ} – число параллельно работающих форм; $t_{\text{ц}} = t_{\phi} + t_b$ – время цикла их работы; t_{ϕ} – время вакуумного формования; t_b – вспомогательное время.

Для определения времени формования использовано уравнение, полученное на основе балансовых соотношений производительности и зависимости скорости фильтрации от перепада давлений на перегородке.

В результате проведенных исследований была определена эффективность перемешивания гидромассы, которая характеризуется двумя основными факторами: качеством достигаемого результата перемешивания и количеством затрачиваемой энергии. В технологических процессах производства формованных изделий мешальные бассейны предназначены для поддержания и выравнивания концентрации гидросмеси по объему аппарата. Поэтому критерием качества перемешивания было использовано распределение концентрации взвешенных частиц по высоте аппарата.

В результате определения мощности технологических стадий и производительности процесса по формуле (11) было получено следующее выражение целевой функции:

$$E = \frac{t_{\text{ц}}}{n_{\phi} \cdot m_3} \times \left(Q_r \cdot p_{T_r} + M_{\text{кр}i} \cdot \omega_{0i} + \Delta p_j + Q_j \cdot \sum_j Q_p \cdot \sum_j \Delta p_p \right) \rightarrow \min, \quad (12)$$

где i – номер мешального устройства; j – номер трубопровода гидромассы; p – номер компрессора или вакуумного насоса.

Исследование влияния характеристик гидромассы на энергетические затраты было проведено для технологического процесса в целом, поскольку установлены взаимозависимости свойств гидромассы и, следовательно, минимизация энергозатрат на отдельном участке процесса может привести к повышению энергоемкости другой технологической стадии.

При выполнении расчетов в качестве исходных данных (массы и влагосодержания заготовки, начальной концентрации гидромассы) использованы значения, полученные в результате обработки экспериментальных данных на ОАО «Зеленоборское», которые приведены в исследованиях С. Г. Шульдовой. В табл. 2 [3] представлены результаты исследования влияния температуры на удельные затраты энергии при перемешивании для концентраций гидромассы $C_{g3} = 1\%$ (мешальные бассейны 3 и 4 (рис. 2)), $C_{g2} = 1,4\%$ (сортировщик волокон 2), $C_{g1} = 2,18\%$ (гидроразбиватель 1).

Таблица 2

Удельные затраты энергии при перемешивании

$T, ^\circ\text{C}$	Удельные затраты энергии, Вт·с/кг		
	$C_{g3} = 1\%$	$C_{g2} = 1,4\%$	$C_{g1} = 2,18\%$
25	3737,8	3740,3	3744,8
30	3660,5	3662,9	3667,4
43	3584,0	3586,4	3590,7
50	3546,0	3548,4	3552,7
60	2286,5	2288,1	2290,8

На основании данных табл. 2 [3] можно сделать вывод о том, что увеличение температуры T до 30°C позволяет снизить удельные затраты мощности на несколько киловатт, изменение температуры T в пределах 30 – 50°C практически не влияет на затраты энергии, тогда как рост температуры до 60°C позволяет существенно уменьшить энергоемкость технологического процесса.

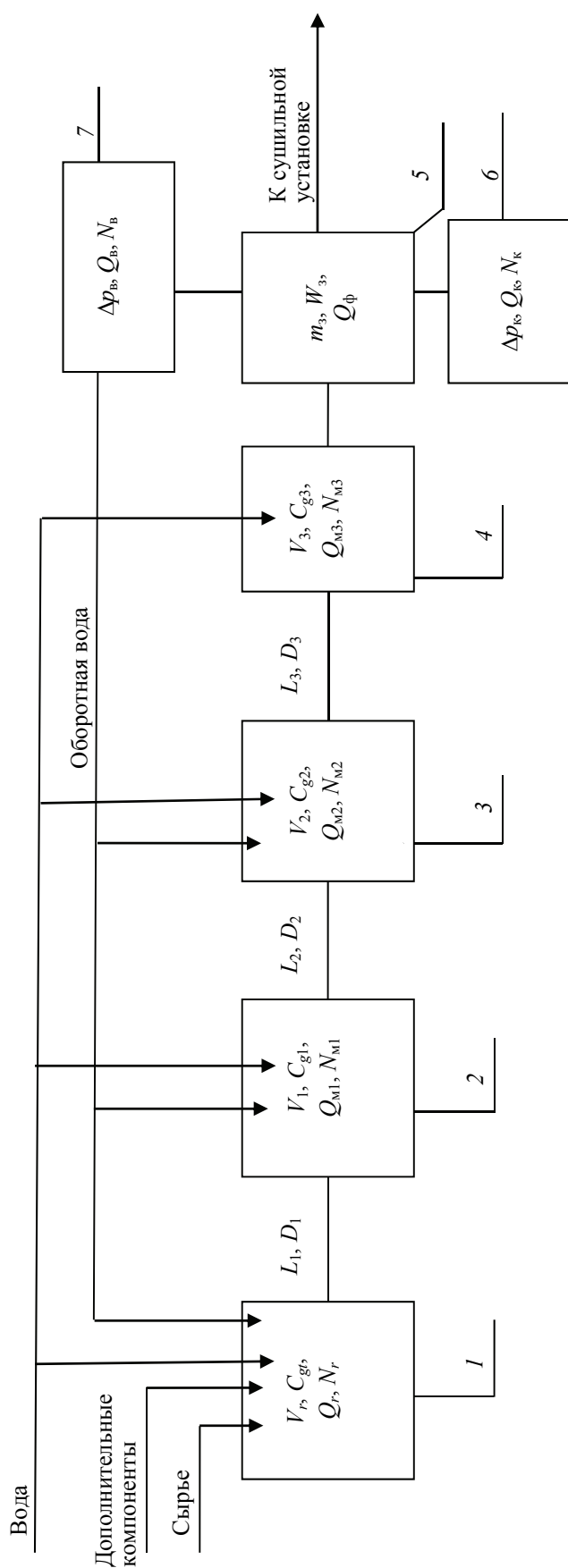


Рис. 1. Структура линии по производству формованных изделий:
 1 – гидроразбиватель; 2, 3 – промежуточные емкости с перемешивающим устройством для гидромассы различной концентрации (мешальные бассейны);
 4 – емкость заданной концентрации гидромассы; 5 – формовочная машина; 6 – компрессор; 7 – вакуум-насос

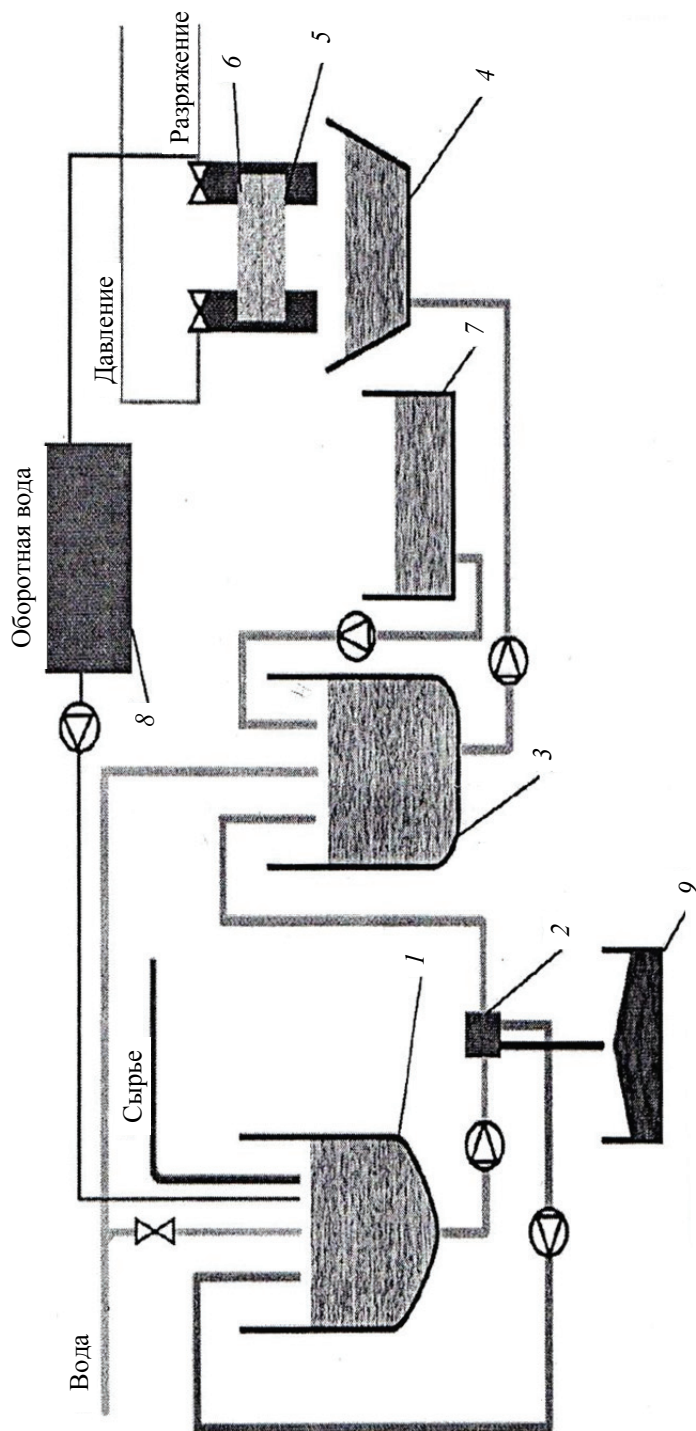


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема линии по производству формованных изделий:

1 – гидроразбиватель; 2 – сортировщик волокон;

3, 4 – промежуточные емкости с перемешивающим устройством (мешальный бассейн – бак формовочной машины);

5, 6 – формы; 7 – емкость для сбора излишков гидромассы;

8 – емкость для сбора фильтрата; 9 – емкость для сбора инородных включений

Заключение. На основании проведенных расчетов и исследований можно сделать вывод о возможности снижения удельных энергетических затрат технологической линии за счет уменьшения начальной концентрации C_{g1} и подогрева гидромассы. Для подогрева воды предложено использовать теплоту, выделяемую сушильной установкой, что не повлечет за собой дополнительных затрат.

Таким образом, предложенная С. Г. Шульдовой математическая модель технологического процесса позволяет проанализировать воз-

можности снижения энергетических затрат за счет изменения характеристик гидромассы, а также некоторых конструктивных и режимных параметров аппаратов и устройств, и может быть использована как для интенсификации существующих, так и при проектировании новых производств. Разработанные методика и рекомендации по расчету режимных параметров технологического процесса производства формованных из гидромассы изделий внедрены на ОАО «Зеленоборское» [3].

Литература

1. Кусков В. Б. Основы обогащения полезных ископаемых (конспект лекций). Санкт-Петербург, 2015 [Электронный ресурс]. URL: <https://studfiles.net/preview/5897584/> (дата обращения: 16.03.2019).
2. Технологические показатели обогащения полезных ископаемых [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://pdnr.ru/b10798.html> (дата доступа: 16.03.2019).
3. Шульдова С. Г. Обоснование параметров технологии обогащения и вакуумного формования органогенной гидромассы: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13. Минск, 2012. 23 с.

References

1. Kuskov V. B. *Osnovy obogashcheniya poleznykh iskopayemykh (konspekt lektsiy)* [Basics of mineral processing (lecture notes)]. St. Petersburg, 2015. Available at: <https://studfiles.net/preview/5897584/> (accessed 16.03.2019).
2. *Tekhnologicheskiye pokazateli obogashcheniya poleznykh iskopayemykh* [Mineral Processing Technological Indicators]. Available at: <https://pdnr.ru/b10798.html> (accessed 16.03.2019).
3. Shul'dova S. G. *Obosnovaniye parametrov tekhnologii obogashcheniya i vakuumnogo formovaniya organogennoy gidromassy. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Justification of the parameters of the technology of enrichment and vacuum molding of organogenic hydromass. Abstract of thesis cand. of techn. sci.]. Minsk, 2012. 23 p.

Информация об авторе

Войтов Игорь Витальевич – доктор технических наук, профессор, ректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rector@belstu.by.

Information about the author

Voitau Ihar Vital'evich – DSc (Engineering), Professor, Rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rector@belstu.by.

Поступила 25.09.2019

УДК 628.3(0.75.8)

В. Л. Еловик

Белорусский государственный технологический университет

**ОСОБЕННОСТИ РЕЖИМОВ РАБОТЫ НАСОСНЫХ СТАНЦИЙ
ВОДОЗАБОРНЫХ СООРУЖЕНИЙ ПОДЗЕМНЫХ ВОД, СИСТЕМ КАНАЛИЗАЦИИ
И КОМБИНИРОВАННЫХ СИСТЕМ ВОДОСНАБЖЕНИЯ**

Рассмотрены особенности режимов работы и энергопотребления насосных станций водозаборов подземных вод, канализационных насосных станций, насосных станций комбинированных систем водоснабжения с децентрализованными точками питания, оборудованных насосными агрегатами с регулируемым приводом. Даны рекомендации по выбору способа регулирования и определению количества регулируемых насосных агрегатов, входящих в систему. Необходимость в подобных рекомендациях вызвана тем, что применение регулируемого привода на вышеперечисленных насосных станциях не всегда приводит к экономии энергоресурсов. А зачастую из-за необоснованного внедрения регулируемого привода наблюдается перерасход электроэнергии, выход оборудования из допустимых режимов работы, возникновение проблем на смежных участках системы подачи и распределения воды или транспортирования стоков. Обусловлено это тем, что такие насосные станции работают в нехарактерных условиях и режимах, значительно отличающихся от классических насосных станций. По этой причине выбор регулируемого привода для перечисленных выше станций должен производиться с учетом специфики работы оборудования.

Ключевые слова: энергоэффективность, частотно-регулируемый привод, водопроводно-канализационное хозяйство, насосный агрегат, скважина, погружной насос, регулирующая емкость, комбинированная система водоснабжения.

V. L. Yalovik

Belarusian State Technological University

**FEATURES OF OPERATING MODES OF PUMPING STATIONS
OF GROUNDWATER INTAKE STRUCTURES, SEWAGE SYSTEMS
AND COMBINED WATER SUPPLY SYSTEMS**

The features of the operating modes and energy consumption of pumping stations of groundwater abstractions, sewage pumping stations, pumping stations of combined water supply systems with decentralized supply points are considered. Recommendations are given on choosing a control method and determining the number of adjustable pump units included in the system. The need for such recommendations is due to the fact that the use of a controlled drive at the above pumping stations does not always lead to energy savings. And often due to the unreasonable implementation of a variable drive, electricity is overspent, equipment comes out of acceptable operating modes, problems arise in adjacent sections of the water supply and distribution system or the wastewater transportation. It occurs due to the fact that such pumping stations operate in uncharacteristic conditions and modes that are significantly different from classical pumping stations. For this reason, the choice of an adjustable drive for this type of pumping stations should be made taking into account the specifics of the equipment.

Key words: energy efficiency, variable frequency drive, water and sewage utilities, pumping unit, well, submersible pump, regulating storage, combined water supply system.

Введение. В условиях дефицита и постоянно растущих цен на энергоносители вопрос экономного использования электроэнергии весьма актуален и во всех отраслях промышленности и в быту. Не является исключением и водопроводно-канализационное хозяйство (ВКХ) промышленных предприятий или жилищно-коммунального сектора. Тем более если учесть, что в структуре себестоимости услуг водоснабжения и водоотведения 50–60% приходится на долю стоимости электроэнергии, затраченной на транспортирование чистых и сточных вод.

За последние 15–20 лет у специалистов сформировалось мнение, что основным и чуть

ли не единственным способом снизить энергозатраты на транспортирование воды и перекачку стоков является внедрение на насосных станциях регулируемого электропривода (РЭП) [1]. Во многих случаях данное мнение не безосновательно, но, к сожалению, не всегда подтверждается на практике. Связано это с рядом факторов, которые при принятии решения о внедрении РЭП зачастую не учитываются по тем или иным причинам. Ведь учесть все факторы, влияющие на эффективность внедрения нового оборудования, можно только выполнив технико-экономическое сравнение рассматриваемых технических решений и анализ условий

работы всей системы подачи и распределения воды (СПРВ) с новым оборудованием [2]. А это достаточно непростая и трудоемкая задача, которой незаслуженно пренебрегают. Помимо того, не всякая насосная станция изначально нуждается во внедрении РЭП для достижения экономического эффекта. В некоторых случаях внедрение РЭП может привести к увеличению затрат на электроэнергию или выходу из строя оборудования и коммуникаций. Такие условия могут возникнуть на следующих типах насосных станций:

- насосные станции водозаборов подземных вод, работающих непосредственно в водоразборную сеть;
- насосные станции, работающие на запасно-регулирующие емкости;
- канализационные насосные станции;
- насосные станции систем водоснабжения с несколькими децентрализованными источниками питания.

Ввиду особенностей режимов работы этих насосных станций вопрос о целесообразности применения в их составе оборудования РЭП носит особый характер и требует детального обоснования.

Основная часть. Рассмотрим более подробно режимы работы таких насосных станций и проанализируем возможность использования на них РЭП.

Как показывает практика, в инженерных расчетах режимов работы насосных станций водозаборов подземных вод в основном используются те же принципы и зависимости, что и при расчете обычных насосных станций. Например, эквивалентная характеристика напорного трубопровода $H_{тр}$, м, выражается в виде

$$H_{тр} = H_{г} + S \cdot Q^2, \quad (1)$$

где $H_{г}$ – геометрическая высота подъема воды, определяемая для скважинных водозаборов как разность отметок требуемой высоты пьезометра у потребителя и динамического уровня воды в скважине, м; S – коэффициент гидравлического сопротивления трубопровода; Q – требуемый расход воды, м³/ч.

Но в отличие от насосных станций 2-го подъема для скважинных водозаборов значение геометрической высоты подъема не является постоянным и зависит от объема забора воды из скважины. Связано это с тем, что для водозаборных скважин характерно изменение уровня воды в зависимости от величины ее забора, выражаемое понижением s , м. Величину понижения можно выразить через удельный дебит скважины Δq , м³/ч/м:

$$s = \frac{Q}{\Delta q}, \quad (2)$$

В соответствии с выражением (2) эквивалентная характеристика (1) принимает вид

$$H_{тр} = H_{г}^{ст} + \frac{Q}{\Delta q} + S \cdot Q^2, \quad (3)$$

где $H_{г}^{ст}$ – геометрическая высота подъема воды, м, определяемая как разность отметок требуемой высоты пьезометра у потребителя и статического уровня воды в скважине. Понижение уровня воды в скважине при расчетном дебите может достигать нескольких десятков метров, поэтому пренебрегать этой величиной в расчетах не допустимо.

В качестве примера рассмотрим режимы работы скважинного насоса ЭЦВ как наиболее часто встречающейся марки скважинных насосов на территории нашей страны, работающего на водоразборную сеть населенного пункта численностью 4000 чел. (рис. 1). На основании п. 6 ТКП 45-4.01-320-2018 требуемый объем водопотребления составит 866 м³/сут. Максимально часовое водопотребление составит 65 м³/ч, а средне- и минимально часовое – 32,8 и 3,6 м³/ч соответственно. Требуемые величины потерь напора и уровней воды для данного примера составят: разность отметок устья скважины и пьезометра в диктующей точке сети $H_{г} = 20$ м, глубина статического уровня относительно устья скважины $H_{ст} = 30$ м, глубина динамического уровня относительно устья скважины $H_{дин} = 50$ м, потери напора в водопроводной сети при максимальной подаче $\Delta h_l = 11,56$ м. На рис. 1 показано, что рабочая зона насоса при работе в рассматриваемых условиях ограничена режимной точкой 2 (38 м³/ч) при поддержании постоянного давления на оголовке скважины и режимной точкой 3 (36 м³/ч) при работе на диктующую точку водоразборной сети. Минимально возможная подача насоса в режимных точках 2 и 3 в 10–10,5 раз превышает расчетное минимальное водопотребление и на 12–18% – среднерасчетное. Аналогичная ситуация наблюдается при анализе всего типового ряда насосов ЭЦВ, обладающих достаточно узкой рабочей зоной: min 75% и max 120% от номинальной производительности. Отсюда становится очевидно, что установка преобразователя частоты тока для регулирования производительности подобных насосов с глубиной регулирования более 40–50% от номинала не оправдана с технической точки зрения, так как не способна решить поставленной задачи. Справедливости ради, стоит отметить, что на рынке существуют модели скважинных насосов иностранных производителей, имеющие более широкую рабочую зону: min 10% и max 130% от номинальной производительности, которые

позволяют при помощи частотного регулирования обеспечивать водопотребление в довольно широком диапазоне. Но при этом в обязательном порядке следует учитывать следующие факторы:

- стоимость импортных насосов намного превосходит стоимость насосов ЭЦВ отечественных производителей;

- минимальная производительность скважинного насоса при большой глубине регулирования зависит не только от границы рабочей зоны, но и от минимальной скорости потока воды в скважине вдоль корпуса насоса, достаточной для охлаждения электродвигателя (как правило, 0,15–0,2 м/с). Такой предел может быть намного выше допустимых 10% по производительности;

- гарантированное обеспечение требуемых минимальных скоростей воды в скважине вдоль корпуса насоса возможно обеспечить установкой на насос охлаждающего кожуха, но данная опция еще более увеличивает стоимость насосного агрегата.

К насосным станциям, работающим на регулирующие емкости, относятся:

- насосные станции 1-го подъема водозаборов, подающих воду в резервуары чистой воды (РЧВ) или сооружения водоподготовки;

- насосные станции башенных систем водоснабжения;

- канализационные насосные станции.

Регулирующие емкости тем или иным образом предназначены для сглаживания неравномерности режимов работы насосного оборудования. Ввиду этого факта производительность таких насосных станций зависит главным образом от уровня воды в источнике водоснабжения и (или) резервуаре-приемнике.

Регулирование производительности насосной станции, подающей воду в резервуар или водонапорную башню в случае необходимости, осуществляется за счет количества работающих насосов (циклический режим работы) (рис. 2). Но на практике встречаются случаи, когда применение РЭП обосновывается следующими причинами:

- экономией электроэнергии за счет обеспечения режимов с максимальными к.п.д. насосов;

- поддержанием постоянного уровня воды в резервуарах;

- предотвращением частого включения/выключения насосов;

- обеспечением плавного пуска насосных агрегатов.

Теоретически в некоторых режимах работы путем изменения частоты вращения рабочего колеса можно повысить к.п.д. насоса до максимального значения, тем самым обеспечив снижение энергопотребления. Но практически

внедрение РЭП не обеспечит достаточного положительного эффекта по экономии электроэнергии. В ряде случаев эффект может оказаться отрицательным. Причина этому кроется в следующем. Как показывает анализ характеристик центробежных насосов, отклонение к.п.д. насоса $\Delta\eta$ от максимального значения при правильно подобранном оборудовании, в среднем составляет 3–5%. Таким образом, существующий потенциал по снижению энергопотребления составит максимум 3–5%. Но с внедрением РЭП к существующим потерям добавятся потери в преобразователе частоты тока (ПЧТ). Величина этих потерь составляет в среднем 4–6% (к.п.д. большинства современных ПЧТ ≈ 94 –96%). Таким образом, энергопотребление фактически может понизиться на 1% или повыситься на 3%. Принимая во внимание высокую стоимость ПЧТ, очевидно, что даже при наличии экономии электроэнергии внедрение РЭП экономически нецелесообразно.

Поддержание постоянного уровня воды в резервуаре, как и предотвращение частого включения/выключения насосов, может быть необходимым только в случае заниженных регулирующих объемов, что противоречит требованиям нормативной документации. В таких случаях необходимо строительство дополнительного резервуара либо реконструкция существующих.

Обеспечение плавного пуска насоса возможно и менее дорогостоящими способами, например, установкой устройств плавного пуска.

Объем потребленной насосом энергии за расчетный период при циклическом режиме работы можно определить по формуле

$$W_{\Sigma} = \sum \frac{T_i \cdot Q_i \cdot H_i}{\eta_i}, \quad (4)$$

где Q_i и H_i – подача и напор насосной станции в i -м режиме работы; η_i – суммарное к.п.д. насоса в i -м режиме работы; T_i – продолжительность работы насосной станции в i -м режиме работы в течение расчетного периода.

Режимы работы насосных станций систем водоотведения сходны по своей сути с режимами насосных станций предыдущего типа. Разница заключается, во-первых, в том, что подача таких насосных станций зависит от наличия воды в резервуаре-источнике (приемный резервуар). Во-вторых, в том, что насосы работают, как правило, на подъем сточных вод на требуемую высоту, часто по относительно коротким трубопроводам. Хотя и встречаются в практике водоотведения напорные коллекторы канализационных насосных станций (КНС) длиной до нескольких десятков километров.

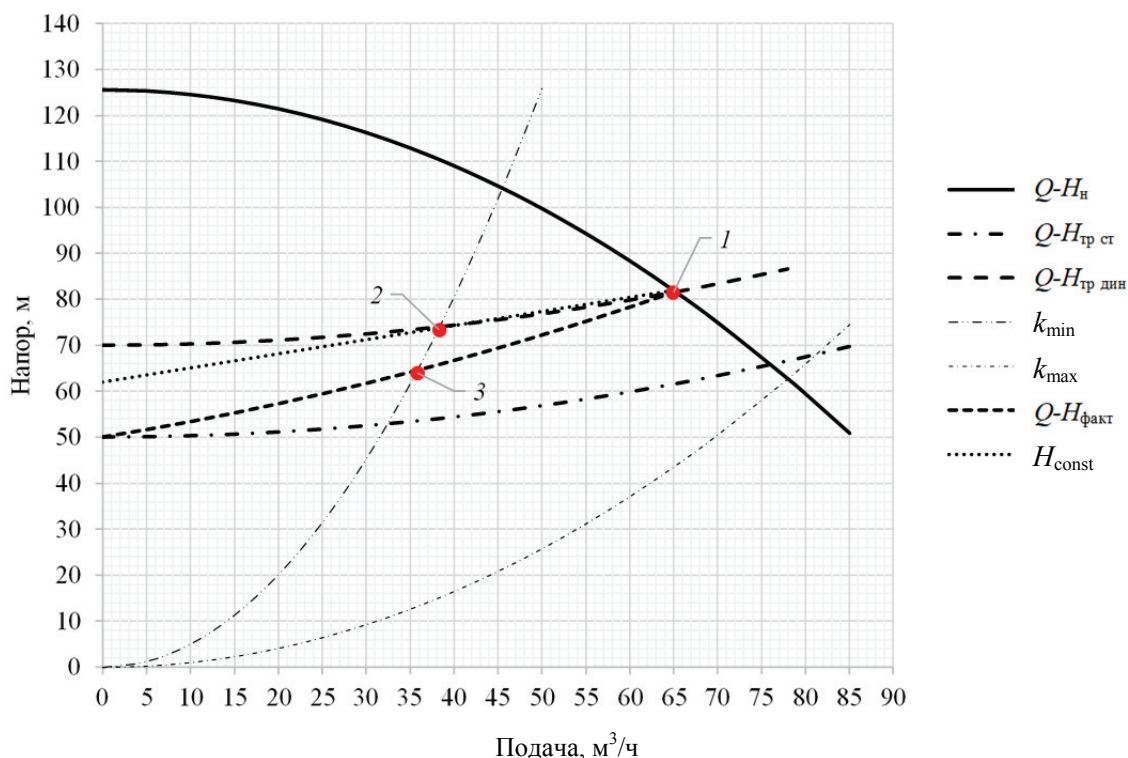


Рис. 1. Режимы работы насосной станции водозабора подземных вод:
 $Q-H_n$ – напорная характеристика насоса ЭЦВ 8-65-80; $Q-H_{тр ст}$ – характеристика сети при статическом уровне воды в скважине; $Q-H_{тр дин}$ – характеристика сети при динамическом уровне воды в скважине; k_{min} – левая граница рабочей зоны насоса; k_{max} – правая граница рабочей зоны насоса; $Q-H_{факт}$ – фактическая характеристика сети с учетом переменного понижения; H_{const} – характеристика сети при условии поддержания постоянного давления 81,9 м на оголовке скважины;
 1 – номинальный режим работы насоса при максимальной частоте вращения рабочих колес;
 2 – рабочий режим работы насоса на левой границе рабочей зоны при поддержании постоянного давления 81,9 м на оголовке скважины; 3 – рабочий режим работы насоса на левой границе рабочей зоны при поддержании требуемого давления в диктующей точке

Для КНС также характерен циклический режим работы, при котором подача регулируется количеством работающих насосов в зависимости от притока сточных вод в приемный резервуар. Для анализа расчет потребленной насосом энергии удобнее вести относительно притока сточных вод в приемный резервуар. При этом потребляемую мощность N_i относительно притока Q_i можно выразить для работы одного насоса как:

$$N_i = N_n \cdot t_i, \tag{5}$$

где N_n – номинальная потребляемая мощность насосом при номинальной подаче Q_n и напоре H_n ; t_i – относительное время работы насоса при фиксированном притоке Q_i в долях единицы, определяется как

$$t_i = \frac{Q_i}{Q_n}. \tag{6}$$

Для параллельной работы n -го количества насосов общая потребляемая мощность выражается следующим образом:

$$N_i^n = t_i^{n-1} \cdot N_n^{n-1} + t_i^n \cdot N_n^n, \tag{7}$$

где N_n^n – суммарная потребляемая мощность n параллельно работающих насосов в номинальном режиме при номинальной подаче Q_n^n и напоре H_n^n ; t_i^n – относительное время работы n -го количества насосов при фиксированном притоке Q_i в долях единицы, определяется как

$$t_i = \frac{Q_n^n - Q_i}{Q_n^n - Q_n^{n-1}}. \tag{8}$$

N_n^{n-1} – суммарная потребляемая мощность $n - 1$ параллельно работающих насосов в номинальном режиме при номинальной подаче Q_n^{n-1} и напоре H_n^{n-1} ; t_i^{n-1} – относительное время работы $n - 1$ насосов при фиксированном притоке Q_i в долях единицы, определяется как

$$t_i^{n-1} = 1 - t_i^n. \tag{9}$$

Объем потребленной энергии за расчетный период определяется исходя из полученной зависимости потребляемой мощности $Q_i - N_i$ [2].

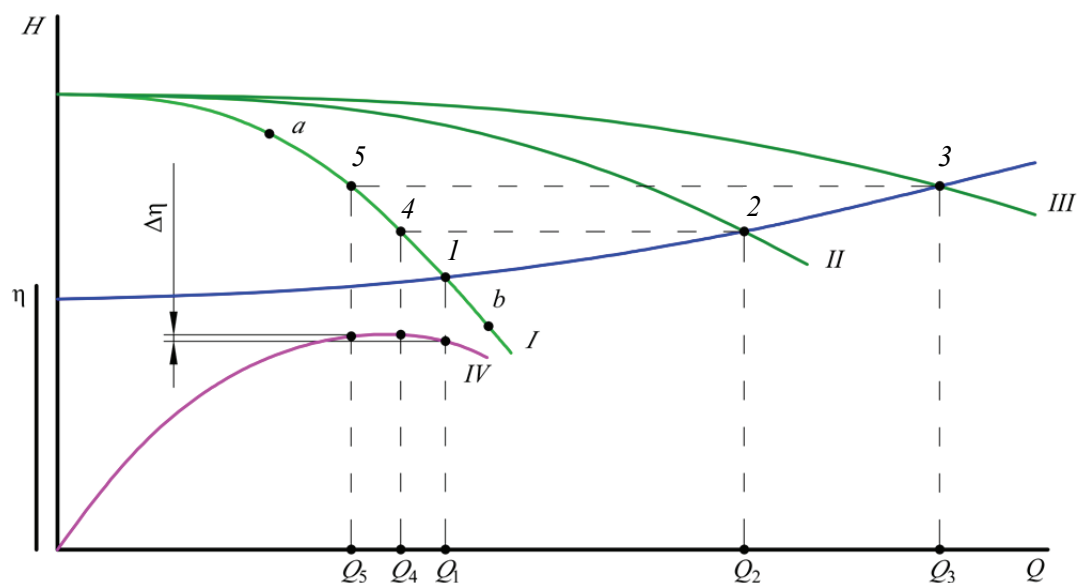


Рис. 2. Режимы работы насосной станции 1-го подъема:

I – напорная характеристика одного насоса; *II* – напорная характеристика параллельной работы двух насосов; *III* – напорная характеристика параллельной работы трех насосов; *IV* – характеристика к.п.д. насоса; 1, 2, 3 – режимы работы насосной станции; 4, 5 – режимы работы одного насоса при параллельной работе двух и трех насосов соответственно; $\Delta\eta$ – отклонение к.п.д. насоса от максимального значения; *a*–*b* – рабочая зона насоса

Альтернативой циклическому режиму работы насосного оборудования КНС может послужить использование РЭП, о чем и свидетельствуют многие источники. Как показывает практика, применение РЭП на КНС в ряде случаев может привести к положительному эффекту:

- за счет некоторого снижения потребляемой энергии;
- в результате предотвращения гидроударов при плавном пуске насосного оборудования;
- за счет усреднения притока сточных вод на очистные сооружения (в случае с ГКНС).

Но при этом следует учитывать возможность возникновения следующих негативных последствий при снижении частоты вращения рабочего колеса:

- заиливание напорных трубопроводов при малых подачах;
- засорение проточной части насоса;
- перегрев насосного оборудования в результате низкой циркуляции охлаждающей жидкости (насосы с активным охлаждением электродвигателя) и несинусоидальности входного электрического тока.

Кроме того, снижение потребляемой энергии не является обязательным следствием применения РЭП и на практике чаще всего достигается при изначально плохо подобранных насосах. При определенных условиях РЭП может вызвать и перерасход электроэнергии.

Исходя из этого можно полностью согласиться с С. Е. Березиным, что целесообразность применения РЭП на КНС должна быть тщательно просчитана.

Проблемы централизованного водоснабжения малых и средних городов Беларуси в большинстве случаев однотипны и связаны с созданием комбинированных систем с централизованной водопроводной сетью и децентрализованными источниками водоснабжения. Этому способствует тот факт, что в качестве источников водоснабжения используются подземные воды. Ограниченный дебит скважин и поэтапность застройки городов определяют их количество, расположение и места подключения к водопроводной сети. Кроме того, расположение одиночных водозаборных скважин обуславливается расположением промышленных предприятий и крупных учреждений, на нужды которых требуется большое количество воды.

Режимы работы насосных станций, входящих в состав комбинированных систем водоснабжения, взаимозависимы. Изменение режимов работы насосного оборудования одной насосной станции неизбежно влечет за собой изменение режимов работы насосов на остальных насосных станциях, входящих в состав системы. Вследствие этого расчет энергопотребления любой насосной станции без учета режимов работы остальных насосных станций невозможен.

В данном случае для получения достоверных данных о прогнозируемом энергопотреблении необходим комплексный расчет всей системы подачи и распределения воды. Это является сложной и трудоемкой задачей, требующей инновационных методов анализа и расчета непосредственно с привлечением мощностей современной вычислительной техники.

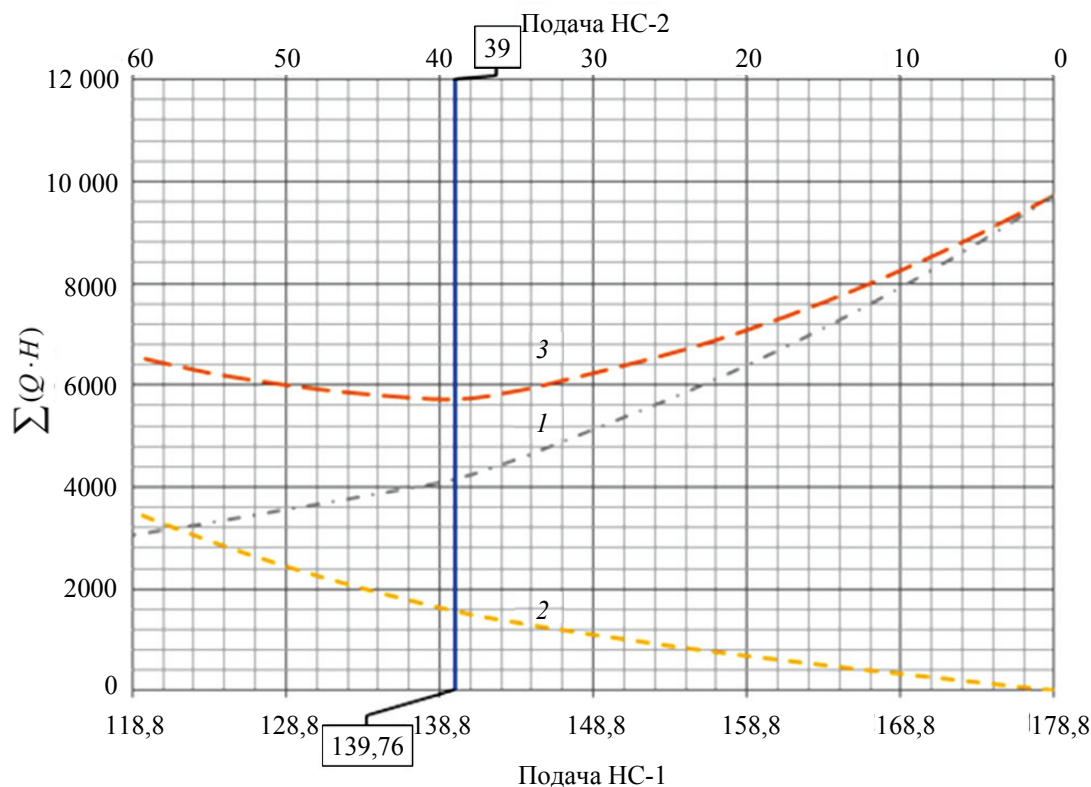


Рис. 3. Определение оптимального распределения подач между водопитателями:

1 – потребляемая энергия НС-1; 2 – потребляемая энергия НС-2;

3 – суммарная потребляемая энергия НС-1 и НС-2

На данном этапе развития методов расчета комбинированных систем подачи и распределения воды можно выделить следующие тезисы, характерные для рассматриваемых систем:

- распределение общей производительности между точками питания системы с учетом факторов экономичности и надежности и фактических возможностей источников.

- выбор способа регулирования режимов работы для каждой насосной станции;

- гидравлический расчет системы подачи и распределения воды при характерных режимах водопотребления с учетом распределения подачи между точками питания (внешняя увязка сети);

- определение режимных характеристик и характеристик потребляемых мощностей для каждого насоса, входящего в состав системы.

Распределение общей производительности между точками питания системы должно обеспечивать минимальные суммарные затраты электроэнергии по системе в целом на транспортирование воды при сохранении требуемой степени надежности.

При сопоставимых условиях экономичность системы водоснабжения можно выразить как затраты энергии N_{Σ} , затрачиваемой на подачу потребителю воды $Q_{\text{тр}}$ с требуемым напором $H_{\text{тр}}$:

$$N_{\Sigma} = \frac{Q_{\text{тр}} \cdot H_{\text{тр}}}{\eta_{\Sigma}} \quad (10)$$

В этом случае наиболее оптимальным вариантом распределения производительности будет тот вариант, в котором сумма потребляемых мощностей будет минимальна. Так как $Q_{\text{тр}}$ – величина в каждом расчетном случае постоянная, то очевидно, что основным параметром, влияющим на величину N_{Σ} , будет требуемый напор $H_{\text{тр}}$, необходимый для подачи воды в сеть. Величиной осредненного к.п.д. η_{Σ} на данном этапе можно пренебречь и принять его равным 1. В таком случае, для распределения производительности между точками питания системы диктующей можно принять величину условного энергопотребления N'_{Σ} :

$$N'_{\Sigma} = \sum (Q_i \cdot H_i), \quad (11)$$

где Q_i и H_i – требуемая подача и требуемый напор i -й насосной станции, подающей воду в водопроводную сеть. На рис. 3 представлен пример решения данной задачи для системы с двумя водопитателями.

При этом необходимо учитывать возможность обеспечения населения водой при выходе любой насосной станции из строя в соответствии со степенью надежности системы.

Выбор способа регулирования режимов работы каждой насосной станции, входящей в систему, также должен основываться на соображениях экономической и эффективной работы. Логично предположить, что применение РЭП позволит добиться оптимальных энергетических показателей. Но на всех ли насосных станциях следует устанавливать РЭП, если нет, то на каких следует, а на каких нет? Данный вопрос весьма принципиален, так как от его решения зависят режимы работы системы и, следовательно, объем энергопотребления. Как показывает практика, для децентрализованных систем водоснабжения достаточно оборудовать регулируемым электроприводом одну насосную станцию для обеспечения плавного регулирования без избыточных напоров в сети во всем диапазоне водопотребления.

При выборе регулируемой насосной станции следует руководствоваться следующими замечаниями:

- режимы работы скважинных насосных станций имеют уникальные особенности, связанные с изменением геометрической высоты подъема в довольно широких пределах. РЭП в таком случае предпочтительнее применить на скважине с высоким удельным дебитом;

- оборудовать РЭП удобнее всего самую большую по производительности насосную станцию;

- предпочтительнее для внедрения РЭП насосные станции 2-го подъема (забирающие воду из РЧВ) или скважинные насосные станции с небольшим понижением расчетного динамического уровня.

Гидравлический расчет системы подачи и распределения воды с учетом распределения подачи между точками питания следует производить для ряда характерных режимов водопотребления. Для приблизительного анализа системы водоснабжения необходимо рассчитать основные ее характеристики как минимум для минимально-, средне- и максимальночасового водопотребления. При увеличении характерных режимов точность анализа соответственно увеличивается.

В настоящее время существует достаточное количество методов как внутренней, так и внешней увязки водопроводной сети [3]. На данном этапе можно использовать любой из них.

Заключение. Из вышесказанного следует, что без детального и скрупулезного анализа каждого конкретного случая и соответствующего обоснования применение РЭП на скважинных насосах, насосах, перекачивающих воду в регулирующие или технологические емкости и резервуары, а также на насосных станциях комбинированных децентрализованных систем водоснабжения не только не даст экономического эффекта, но и может привести к выходу насосного оборудования из строя.

Литература

1. Седлуха С. П. Нужен ли ПЧ центробежному насосу? Если да, то какой? // Энергия и менеджмент. 2004. № 2 (17). С. 17–23.
2. Седлухо Ю. П., Еловик В. Л. Методика прямого расчета потребляемой энергии частотно-регулируемым насосом за расчетный период // Вода: химия и экология. 2010. № 7. С. 46–50.
3. Седлухо Ю. П., Еловик В. Л. Оптимизация систем водоснабжения малых населенных пунктов при использовании децентрализованных подземных источников // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2016. № 12. С. 60–61.

References

1. Sedlukha S. P. Do I need a centrifugal pump? If so, which one? *Energiya i menedzhment* [Energy and Management], 2004, no. 2 (17), pp. 17–23 (In Russian).
2. Sedlukho Yu. P., Yalovik V. L. The method of direct calculation of energy consumption by a variable frequency pump for the billing period. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology], 2010, no. 7, pp. 46–50 (In Russian).
3. Sedlukho Yu. P., Yalovik V. L. Optimization of water supply systems in small settlements using decentralized underground sources. *Vodochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzheniye* [Water purification. Water treatment. Water supply], 2016, no. 12, pp. 60–61 (In Russian).

Информация об авторе

Еловик Валерий Леонидович – аспирант, кафедра промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: valery.yalovik@outlook.com

Information about the author

Yalovik Valery Leanidavich – PhD student, the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republik of Belarus). E-mail: valery.yalovik@outlook.com

УДК 628.316:54:544.72

Е. Г. Сапон

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА УДАЛЕНИЯ ФОСФАТОВ
ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫМ ШЛАКОМ**

Одним из эффективных методов очистки сточных вод от фосфатов является применение сорбционных материалов. Целью работы было оценить вклад хемосорбции и реакций с участием ионов металлов, переходящих в воду при ее контакте с сорбционным материалом, в качестве которого использовался электросталеплавильный шлак (ЭШ), в механизм удаления фосфатов.

Установлено, что основным путем удаления фосфатов ЭШ является их связывание в виде труднорастворимых соединений на основе кальция. В результате гидролиза соединений кальция с поверхности шлака в жидкой фазе образуется гидроксид кальция, связывающий фосфаты в осадок, частицы которого могут задерживаться в фильтрующей загрузке на основе ЭШ.

Определены знак поверхностного заряда и размер частиц малорастворимых фосфатов кальция, формирующихся в процессе очистки. Показано, что дзета-потенциал и размер частиц зависят от исходной концентрации фосфатов. Рост концентрации фосфатов в диапазоне 2–8 мгР/дм³ приводит к увеличению размеров частиц от 0,94 до 4,06 мкм, а также к увеличению их дзета-потенциала от 3,5 мВ до 11,8 мВ, при этом знак поверхностного заряда – отрицательный.

Для ЭШ фракцией 5–10 мм определено предельное количество кальция, который может переходить в раствор с единицы массы шлака, – 23,4 мг/г, что составляет 13% от его общего содержания, на основе которого рассчитана предельная емкость ЭШ по фосфору, составляющая 20 мгР/г.

Ключевые слова: электросталеплавильный шлак, механизм сорбции, фосфаты, потенциал удаления фосфатов.

Ye. G. Sapon

Belarusian State Technological University

**INVESTIGATION OF PHOSPHATE REMOVAL MECHANISM
BY ELECTRIC ARC FURNACE SLAG**

All over the world special attention is paid to limiting phosphates supply to water bodies by sorption materials with high phosphorus removal potential (PRP). One of these materials is electric arc furnace steel slag (EAF slag). The conditions for the technological process of wastewater treatment from phosphates by granular filters based on EAF slag depends of the processes underlying sorption. The aim of this work was evaluated as a contribution adsorption by EAF slag and chemical precipitation to his phosphate removal mechanism.

The result is shown that main phosphate removal mechanism is the chemical precipitation of sparingly soluble calcium phosphates. As a result of the hydrolysis of calcium compounds into a surface slag calcium hydroxide is formed, which binds phosphates in the precipitate, which can be retained in the filtering bed of EAF slag.

The sign of the surface charge and particle size of poorly soluble calcium phosphate are determined. It has been shown that their zeta potential and particle size depend on the initial concentration of phosphates. An increase the concentration of phosphates in the range of 2–8 mgP/dm³ leads to an increase in particle sizes from 0,94 to 4,06 μm. The sign of the surface charge is negative, zeta potential increases in from 3,5 mV to 11,8 mV.

For EAF slag with fraction of 5–10 mm, the limiting amount of calcium, which can go into solution from a unit mass of slag, is determined to be 23,4 mg/g. On the basis of which PRP of slag is 20 mg/g.

Key words: electric arc furnace slag, sorption mechanism, phosphates, phosphate removal potential.

Введение. Сброс фосфора со сточными водами приводит к его безвозвратным потерям и эвтрофированию водных объектов. В связи с этим во всем мире особое внимание уделяют ограничению поступления фосфатов в поверхностные водные объекты [1] и использованию технологий, позволяющих не только удалять фосфор из сточных вод, но и замкнуть его антропогенный цикл за счет возврата в хозяй-

ственный оборот. Одним из возможных решений данной проблемы является использование в процессе очистки сточных вод сорбционных материалов с высоким потенциалом удаления фосфора (ПУФ), которые после исчерпания сорбционной емкости могут использоваться в качестве источника фосфора. Исследования в этом направлении проводятся начиная с 70-х годов прошлого столетия [2, 3]. К настоящему

времени изучено более тридцати таких материалов. Результаты по их исследованию обобщены в нескольких обзорах [2–4].

Особенно привлекательно использование таких сорбционных материалов на небольших очистных сооружениях производительностью не более 10 000 ЭН (эквивалентное население), на которых реализовать другие технологии удаления фосфора не представляется возможным. Отработанные материалы могут найти применение в сельском хозяйстве в качестве минеральных добавок в почву и частичной замены удобрений [2, 5]. Как показано в работе [6], их применение в качестве источника фосфора позволяет сократить количество вносимых удобрений.

Для оценки перспективности использования новых материалов для очистки сточных вод от фосфатов используют показатель ПУФ, который представляет собой сорбционную емкость по фосфатам – массу удаленных фосфатов, отнесенную к единице массы использованного материала. По классификации, предложенной Кукареллой и Ренманом, за высокое и очень высокое значение ПУФ принята емкость более 1 мгР/г и 10 мгР/г соответственно [4]. Кроме того, материал должен быть доступным и недорогим, обеспечивать фиксацию фосфора в биологически доступной форме [5, 7].

Среди испытанных в лабораторных и производственных условиях материалов с высоким ПУФ наиболее полно представлены кальцийсодержащие [2]. К ним относится электросталеплавильный шлак (ЭШ) – крупнотоннажный отход металлургического производства, образующийся при выплавке стали в электродуговых сталеплавильных печах. Он представляет собой многофазный материал, в составе которого преобладают силикаты и алюмосиликаты кальция, магния и железа (шеннонит, ларнит, мервинит, монтичеллит, ранкинит, гиленин, андрадит), оксид железа – магнетит и карбонат кальция [8]. Особенностью ЭШ является то, что его физико-химические и минералогические свойства сильно зависят от условий производства [9, 10]. В настоящее время он находит применение в дорожном строительстве и производстве строительных материалов [11].

Дризо с соавторами была первой, кто исследовал эффективность удаления фосфатов ЭШ, производимом в Контрекере (Канада) [12]. Она показала, что при его использовании может быть достигнута степень очистки более 95% в диапазоне концентрации от 20 до 400 мг Р/л. Кроме этого, благодаря щелочной природе ЭШ способен снижать концентрацию патогенных микроорганизмов [13]. В последующих исследованиях в качестве сорбентов для фосфатов

были испытаны ЭШ металлургических заводов США [9, 14], России [15], Новой Зеландии [10] и Западной Европы (Испания, Франция, Люксембург и Германия) [16]. В Республике Беларусь на Белорусском металлургическом заводе ежегодно образуется более 500 тыс. т ЭШ [11]. Как показано в работах [8, 17], данный шлак также обладает высоким ПУФ и может рассматриваться в качестве материала для удаления фосфатов.

В некоторых работах ЭШ называют сорбентом фосфатов, однако его нельзя в полной мере характеризовать как классический сорбент, обладающий определенным набором характерных свойств. Механизм извлечения фосфатов ЭШ достаточно сложен и не укладывается в рамки обычной сорбции. Описание процессов, лежащих в основе извлечения фосфатов из сточных вод ЭШ, нуждается в дальнейшем теоретическом и экспериментальном подтверждении. Глубокое понимание особенностей механизма, лежащего в основе удаления фосфатов ЭШ, позволит обосновать оптимальные технологические параметры его использования для очистки сточных вод.

Выдвинуто несколько предположений о механизме удаления фосфатов шлаком. Так, по мнению Дризо, фосфаты могут фиксироваться на поверхности шлака в результате хемосорбции гидроксидами металлов [12]. Может иметь место кристаллизация фосфатов на поверхности ЭШ, о чем свидетельствует рост кристаллов фосфатов кальция на малых участках поверхности кальцита [18]. Кроме того, металлы, содержащиеся в составе шлака, способны переходить в жидкую фазу и образовывать с фосфатами малорастворимые соединения [9].

Для выбора условий проведения процесса и аппаратного оформления очистки сточных вод от фосфатов с помощью ЭШ необходимо знать, какой механизм удаления фосфатов является преобладающим – хемосорбция или образование труднорастворимых соединений, задерживаемых в слое фильтрующей загрузки или удаляемых осаждением.

Цель работы состояла в оценке вклада хемосорбции и реакций с участием металлов, переходящих в воду при контакте с ЭШ, в механизм удаления фосфатов.

За рабочую гипотезу было принято, что основным механизмом удаления фосфатов ЭШ является их связывание в жидкой фазе с последующим отделением из раствора. В данном случае можно выделить следующие основные стадии процесса:

– переход в водную фазу ионов металлов в результате растворения (гидратации) поверхности ЭШ;

- протекание химических реакций и образование малорастворимых соединений;
- формирование зародышей твердой фазы;
- агрегация частиц;
- фиксация на поверхности ЭШ или осаждение частиц твердой фазы.

Основная часть. В качестве объекта исследования использовали ЭШ фракцией 5–10 мм, который наиболее пригоден для использования в качестве загрузки фильтров [4, 12]. Шлак для исследований был любезно предоставлен производственным унитарным предприятием «БМЗ-Экосервис». Химический состав используемого в работе шлака показан в табл. 1.

Как видно из данных таблицы, в ЭШ преобладают кремний, кальций, железо и кислород. Суммарное их количество превышает 80 мас. %.

Для определения вклада упомянутых выше процессов в извлечение фосфатов из раствора был составлен план эксперимента, реализация которого позволила их разделить и оценить вклад каждого. За общую эффективность удаления фосфатов принимали степень очистки при непосредственном контакте шлака и раствора фосфатов. Ее оценивали по определению остаточной концентрации фосфатов в растворе с исходной концентрацией 8 мгР/дм³. Для оценки вклада жидкофазных реакций проводили предварительное выщелачивание компонентов ЭШ в дистиллированной воде в течение 24 ч. Затем в раствор выщелачивания дозировали фосфаты в количестве, соответствующем концентрации 8 мгР/дм³, после 24 ч определяли их остаточную концентрацию. Также на всех этапах контролировали содержание растворенных веществ, кальция и рН. В экспериментах использовали два образца шлака: исходный (ЭШ1) и прошедший более 100 стадий выщелачивания дистиллированной водой (ЭШ2). Контакт ЭШ с дистиллированной водой и раствором фосфатов проводили при массовом отношении жидкой и твердой фаз 20 : 1 (шейкер LS-110 ЛАБ-ПУ-01, 24 ч) в закрытых стеклянных емкостях, для предотвращения поглощения СО₂ из воздуха. Продолжительность контакта была выбрана исходя из результатов исследования кинетики удаления фосфатов ЭШ [8]. Для разделения жидкой и твердой фазы использовали мембранные фильтры с размерами пор 0,2 мкм.

С целью определения влияния концентрации фосфора на характеристики образующейся

дисперсной фазы в растворы выщелачивания ЭШ1 дозировали фосфаты. Диапазон концентраций фосфатов соответствовал диапазону концентраций в хозяйственно-бытовых сточных водах – 2–8 мгР/дм³. После перемешивания в растворе определяли наличие дисперсной фазы, ее дзета-потенциал и размеры частиц.

Наличие дисперсной фазы контролировали на мутномере AQ4500 Thermo Scientific Orion (США). Концентрацию кальция определяли титрованием ЭДТА, фосфаты – фотометрически с молибдатом аммония, рН – потенциометрически [19]. О содержании растворимых веществ в растворах судили по общей минерализации в перерасчете на ppm NaCl, которую определяли кондуктометром Thermo Scientific Orion Star A112. Элементный состав ЭШ определяли на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios (PANalytical, Нидерланды). Определение дзета-потенциала и размера частиц, образующихся в результате дозирования растворов и дистиллированной воды после контакта с ЭШ, проводили на анализаторе размеров частиц, дзета-потенциала и молекулярной массы 90 Plus Practicle Size Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation, USA) с использованием программы The Mas option.

Так как при непосредственном контакте раствора фосфатов с ЭШ задействованы оба механизма их удаления, а при взаимодействии фосфатов с компонентами, перешедшими в раствор при выщелачивании, лишь химическое осаждение, то, сравнивая остаточное содержание фосфатов в соответствующих растворах, можно сделать вывод о преобладании того или иного механизма. В табл. 2 представлены характеристики растворов фосфатов, исходной дистиллированной воды и растворов выщелачивания.

О процессе выщелачивания компонентов шлака дистиллированной водой судили по изменению рН и общей минерализации. Как видно из данных табл. 2, при контакте шлака и дистиллированной воды, общая минерализация в ней возрастает более чем в 10 раз. Вместе с тем растет концентрация кальция и рН, что объясняется гидратацией и растворением компонентов ЭШ с поверхности. Химические реакции гидратации шлака аналогичны тем, что лежат в основе гидратации силикатов и алюмосиликатов кальция портландцемента [20], и описываются уравнениями реакций (1)–(3).

Таблица 1

Элементный состав ЭШ фракции 5–10 мм, мас. %

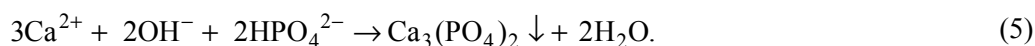
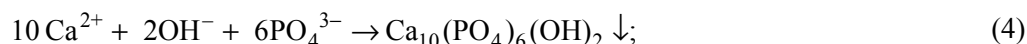
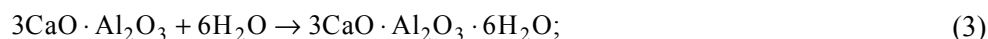
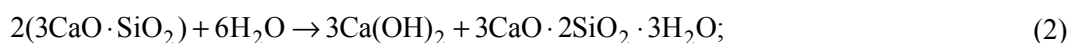
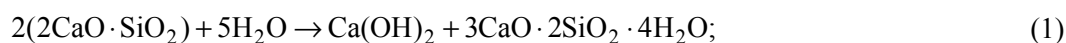
О	Fe	Ca	Si	Mn	Al	Mg	Cr	Na	S	Cl	Ti	K	P
33,8	31,1	17,8	6,7	4,0	2,3	1,6	0,9	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1

Таблица 2

Характеристики состава исследуемых растворов

Наименование	Общая минерализация, ppm NaCl	pH	Кальций, мг/дм ³	Фосфаты, мгР/дм ³	Степень очистки от фосфатов, %
Раствор фосфатов	20 ± 2	5,3 ± 0,1	–	8,0 ± 0,2	–
Раствор фосфатов после контакта с ЭШ1	81 ± 5	10,3 ± 0,06	14,3 ± 0,7	0,53 ± 0,11	93,2 ± 1,4
Раствор фосфатов после контакта с ЭШ2	44 ± 4	6,2 ± 0,2	8,4 ± 0,7	6,39 ± 0,61	19,8 ± 7,4
Дистиллированная вода	5 ± 2	5,1 ± 0,2	–	–	–
Раствор выщелачивания (ЭШ1)	95 ± 5	10,62 ± 0,03	21 ± 1,92	–	–
Раствор выщелачивания (ЭШ2)	51 ± 3	8,62 ± 0,1	9 ± 0,4	–	–
Раствор выщелачивания (ЭШ1) после дозирования фосфатов	64 ± 3	9,6 ± 0,08	10,8 ± 0,7	2,47 ± 0,24	68,3 ± 3,1

Примечание. ЭШ1 – исходный шлак; ЭШ2 – шлак после 100 стадий выщелачивания дистиллированной водой.



Гидратация силикатов кальция приводит к образованию гидроксида кальция и, соответственно, повышению pH раствора. Растворенный в воде $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вступает во взаимодействие с фосфатами, образуя малорастворимые соединения: гидросилапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), трикальцийфосфат ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), октакальцийфосфат ($\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_6 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) – и брусит ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [21].

Для оценки доли фосфатов, удаляемой в данном случае, в раствор выщелачивания дозировали их раствор. После добавления фосфатов в растворе зафиксировано снижение содержания, связанное с образованием твердой фазы. Одновременно наблюдалось снижение pH и количество растворенных фосфатов и кальция, что обусловлено протеканием реакций (4)–(5).

Образовавшиеся малорастворимые соединения отделяли фильтрованием через фильтры с разным размером пор. Наличие твердой фазы контролировали путем определения мутности растворов. Установлено, что при использовании мембранных фильтров (0,2 мкм) в фильтрате отсутствовали частицы дисперсной фазы. Это свидетельствует о том, что размер образующихся частиц превышает 0,2 мкм. Как указа-

но выше, соотнеся степени очистки раствора фосфатов после контакта с ЭШ1 и ЭШ2, а также в растворе выщелачивания после дозирования в него раствора фосфатов, можно определить вклад жидкофазных реакций в механизм удаления фосфатов. Степень удаления фосфатов в растворе, непосредственно контактирующем с ЭШ1, составила 93,2%, соответствующий ПУФ – 0,186 мг/г. В то же время выщелачивание ЭШ дистиллированной водой привело к снижению достигаемой степени очистки до 19,8% и уменьшению ПУФ до 0,04 мг Р/г. Дозирование в раствор выщелачивания раствора фосфатов приводит к снижению концентрации фосфатов на 68,3%, что соответствует ПУФ – 0,137 мгР/г. Таким образом, можно утверждать, что основной вклад в механизм удаления фосфатов ЭШ вносят жидкофазные реакции. Отметим также, что образование новой фазы сопровождается снижением pH и концентрации растворенного кальция. Это подтверждает протекание указанных выше реакций и может свидетельствовать о том, что именно кальций, перешедший в раствор, играет ключевую роль в удалении фосфатов. Это подтверждает предположение о том, что ЭШ является источником гидроксида кальция, который в жидкой фазе

способен образовывать с фосфатами малорастворимые соединения [14, 22].

Образование фосфатов кальция в результате контакта ЭШ и сточной воды является сложным многостадийным физико-химическим процессом. Кинетика процесса очистки определяется скоростью перехода кальция в раствор и образования твердой фазы, а полнота реакций – растворимостью фосфатов кальция [23].

Для оценки количества кальция, который доступен для растворения с поверхности шлака, проводили его выщелачивание дистиллированной водой, которую заменяли при достижении значения $pH=10$. Скорость выщелачивания кальция оценивали по результатам определения содержания кальция в отделяемой воде и продолжительности контакта. На рис. 1 представлена зависимость скорости перехода кальция в раствор при увеличении количества циклов выщелачивания, которая моделирует условия использования ЭШ на очистных сооружениях.

Как видно из представленной зависимости, первые 20 циклов выщелачивание кальция идет интенсивно, но по мере истощения легкодоступных соединений кальция – замедляется, что согласуется с результатами работы [22]. Скорость перехода кальция в жидкую фазу определяется кинетикой процесса гидратации соответствующих силикатов и удельной поверхностью. Суммарное количество кальция, перешедшего в жидкую фазу за 140 циклов, составило 23,4 мг/г шлака, или 13% от массового содержания кальция в ЭШ. При полном связывании такого количества кальция в гидроксипатит максимальный ПУФ ЭШ составит 20 мгР/г.

Общая эффективность удаления фосфатов ЭШ зависит не только от образования новой фазы, но и ее фиксации в слое фильтрующего материала [22]. Это обусловлено тем, что реакции, сопровождающиеся образованием осадка, как правило, протекают быстро, и лимитирующей стадией процесса удаления фосфатов является рост размера частиц и фиксация их на поверхности зерен и в межзерновом пространстве фильтрующего слоя, или скоростью оседания частиц (при отделении их осаждением).

Образование новой фазы приводит к формированию дисперсной системы, стабильность которой определяется электрокинетическим потенциалом поверхности и размером частиц дисперсной фазы [24]. Фиксация взвешенных частиц в фильтрующем слое возможна за счет механического перехвата, осаждения на поверхности зерен фильтрующей загрузки под действием сил тяжести и инерции, гетероадагляции и др. [25].

Определив размер и дзета-потенциал частиц, можно обоснованно подойти к выбору условий отделения их от жидкой фазы. Для изучения свойств образующейся дисперсной системы в раствор выщелачивания ЭШ1 вводили раствор фосфатов, доза которого соответствовала концентрации фосфатов 2–8 мгР/дм³ и после перемешивания определяли размер и дзета-потенциал образующихся частиц. Диапазон концентраций выбран на основе концентраций фосфатов в хозяйственно-бытовых сточных водах [6]. На рис. 3 и 4 представлены зависимости эффективного диаметра и дзета-потенциала частиц дисперсной фазы, образующейся в растворе, от исходной концентрации фосфатов.

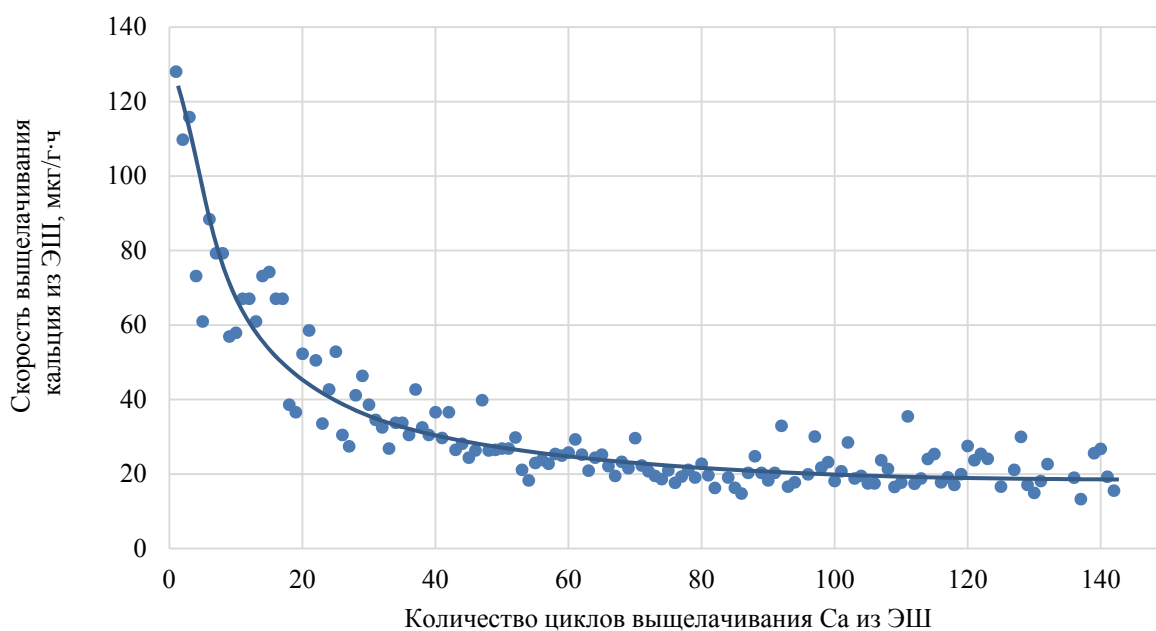


Рис. 1. Интенсивность растворения кальция с поверхности ЭШ

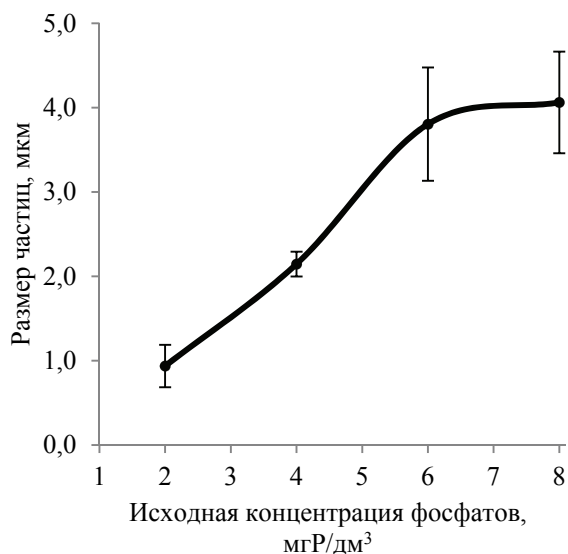


Рис. 2. Зависимость размера частиц от исходной концентрации фосфатов

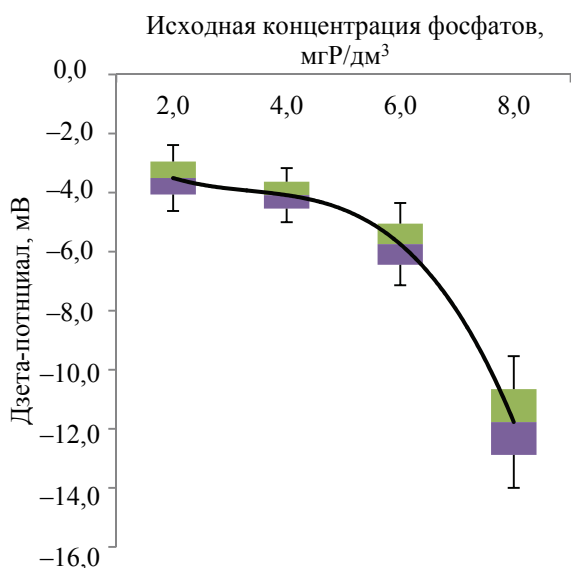


Рис. 3. Зависимость дзета-потенциала от исходной концентрации фосфатов

Как видно из рис. 2 и 3, концентрация фосфатов в растворе, контактирующем с ЭШ, оказывает существенное влияние как на размер образующихся частиц, так и их дзета-потенциал. В исследуемом диапазоне концентраций эффективный диаметр частиц увеличивается от 0,94 до 4,06 мкм с ростом исходной концентрации от 2 до 8 мгР/л. Известно, что при извлечении из воды взвешенных частиц в слое фильтрующей загрузки преобладающую роль играют: для частиц с размерами до 0,10 мкм – броуновское движение и молекулярные силы притяжения; для частиц с размерами 0,1–1,0 мкм – сила тяжести и молекулярные силы притяжения; для частиц с размерами 1,0–25,0 мкм – сила тяжести, инерции и захват касанием; для частиц с размерами более 25,0 мкм – ситовой эффект [25].

На степень закрепления частиц в зернистом слое фильтрующей загрузки также оказывают влияние молекулярные силы притяжения и силы ионно-электростатического отталкивания. Область действия и преобладание тех или иных сил зависят от характера структуры фильтрующего слоя, удельной поверхности зерен и порового пространства, физико-химических свойств частиц, извлекаемых из потока, гидродинамических характеристик фильтрационного потока [25].

Исследование влияния исходной концентрации фосфатов на дзета-потенциал показало, что рост концентрации приводит к увеличению абсолютной его величины от 3,5 до 11,8 мВ, при этом знак поверхностного заряда – отрицательный. Согласно теории устойчивости дисперсных систем, при величине зарядов коллоидов менее 20 мВ по абсолютной величине, коллоидная система термодинамически не устойчива, что может приводить к образованию микроагрегатов, их объединению и седиментации [26]. Кроме того, следует отметить сильную обратную корреляцию между размерами образующихся частиц и дзета-потенциалом, которая может объясняться заполнением поверхности отрицательно заряженными фосфат-ионами.

Выводы. Показано, что основным путем удаления фосфатов ЭШ является химическое осаждение труднорастворимых фосфатов кальция. Гидролиз соединений кальция на поверхности шлака приводит к их диссоциации и последующему образованию гидроксида кальция, который в растворе вступает в реакцию с фосфатами. В результате реакции осаждения образуются частицы новой фазы, которые способны увеличиваться в размере и задерживаться в фильтрующем слое из ЭШ.

На основе данных о выщелачивании кальция с поверхности шлака рассчитана предельная емкость по фосфору ЭШ, составляющая 20 мгР/г.

Установлены знак поверхностного заряда и размер частиц твердой фазы, образующейся в результате формирования малорастворимых фосфатов кальция, имеющие важное значение для характеристики дисперсной системы. Показано, что дзета-потенциал и размер образующихся частиц зависят от исходной концентрации фосфатов. Рост концентрации фосфатов приводит к увеличению размеров частиц, а также к увеличению абсолютной величины дзета-потенциала. Полученные зависимости имеют определяющее значение для обоснования технологического режима удаления фосфатов из сточных вод ЭШ.

Литература

1. Глобальная экологическая перспектива 5 (ГЕО-5): пятый доклад Программы ООН по окружающей среде. ЮНЕП. 2012. 572 с. URL: www.unepcom.ru (дата обращения: 12.11.2019).
2. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands / C. Vohla [et al.] // *Ecological Engineering*. 2011. Vol. 37, no. 1. P. 70–89.
3. Johansson Westholm L. Substrates for phosphorus removal – potential benefits for on-site wastewater treatment? // *Water Res.* 2006. Vol. 40, no. 1. P. 23–36.
4. Cucarella V., Renman G. Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments. A comparative study // *Journal of Environmental Quality*. 2009. Vol. 38, no. 2. P. 381–392.
5. Bird S. C., Drizo A. Investigations on phosphorus recovery and reuse as soil amendment from electric arc furnace slag filters // *J. Environ. Sci. and Health Part A*. 2009. Vol. 44, no. 13. P. 1476–1483.
6. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.
7. Leader J. W., Reddy K. R., Wilkie A. C. Optimization of low-cost phosphorus removal from wastewater using co-treatments with constructed wetlands // *Water Science & Technology*. 2005. Vol. 51, no. 9. P. 283–290.
8. Сапон Е. Г., Марцуль В. Н. Использование электросталеплавильного шлака в качестве сорбента для очистки сточных вод от фосфатов // *Природные ресурсы: межведомств. науч.-практ. бюл.* 2015. № 1. С. 117–123.
9. New evidence for rejuvenation of phosphorus retention capacity in EAF steel slag / Drizo A. [et al.] // *Environmental science & technology*. 2008. Vol. 42, no. 16. P. 6191–6197.
10. Phosphorus removal mechanisms in active slag filters treating waste stabilization pond effluent / Pratt C. [et al.] // *Environmental science & technology*. 2007. Vol. 41, no. 9. P. 3296–3301.
11. Панковец А. И., Мироевский С. В. Утилизация электросталеплавильных шлаков // *Литьё и металлургия*. 2013. № 1 (69). С. 26–27.
12. Phosphorus Saturation Potential: A Parameter for Estimating the Longevity of Constructed Wetland Systems / A. Drizo [et al.] // *Environmental Science and Technology*. 2002. Vol. 36, no. 21. P. 4642–4648.
13. Drizo A., Picard H. System for removing phosphorus from wastewater. Patent US 8721885, 2014.
14. Claveau-Mallet D., Wallace S., Comeau Yv. Steel Slag Filtration for Extensive Treatment of Mining Wastewater // *Proceedings of the Water Environment Federation*. 2011. Vol. 18. P. 188–201.
15. Свергузова С. В., Василенко Т. А. Очистка сточных вод от фосфатов с помощью шлаков Оскольского электрометаллургического комбината // *Наука производству*. 2001. Т. 41, № 3. С. 38–40.
16. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe / Barca C. [et al.] // *Water research*. 2012. Vol. 46, no. 7. P. 2376–2384.
17. Сапон Е. Г., Марцуль В. Н. Исследование очистки сточных вод от фосфатов материалами, полученными из природного сырья и отходов // *Труды БГТУ*. 2015. № 3: Химия и технология неорг. в-в. С. 20–28.
18. Freeman J. S., Rowell D. L. The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite // *Journal of Soil Science*. 1981. Vol. 32, no. 1. P. 75–84.
19. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* / Eugene W. Rice [et al.]. Washington, DC, 2012. 1445 p.
20. Дубровин В. К., Заславская О. М., Чесноков А. А. Механизм гидратации кристаллогидратных формовочных смесей на основе силикатов кальция // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия*. 2010. Т. 189, № 13. С. 59–63.
21. Evaluation of the role of inherent Ca^{2+} in phosphorus removal from wastewater system / C. Han [et al.] // *Water Science and Technology*. 2016. Vol. 73, no. 7. P. 1644–1651.
22. Modeling phosphate transport and removal in a compact bed filled with a mineral-based sorbent for domestic wastewater treatment // I. Herrmann [et al.] // *Journal of contaminant hydrology*. 2013. Vol. 154, no. 11. P. 70–77.
23. Савостин А. В., Шурай П. Е., Пильников А. Ф. Исследование электрокинетических свойств известкового молока // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. 2008. № 5–6 (305–306). С. 38–41.
24. Определение дзета-потенциала систем на основе Fe(II) , Fe(III) , Al(III) , SO_4^{2-} , Cl^- - H_2O - OH^- и оценка его влияния на процесс коагуляции / И. Д. Сорокина [и др.] // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т. 15, № 7. С. 43–45.

25. Журба М. Г., Нежлукченко В. М. Адгезионные процессы и формирование осадка в зернистых слоях загрузки контактных фильтров // *Химия и технология воды*. 2008. Т. 30, № 4. С. 444–459.

26. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 464 с.

References

1. *Global'naya ekologicheskaya perspektiva 5 (GEO-5): pyatyy doklad Programmy OON po okruzhayushchey srede* [The Global Environment Outlook (GEO-5): Environment for the future we want]. UNEP. 2012. 572 p. Available at: www.unepcom.ru (accessed 12.11.2019).
2. Vohla C., Kõiv M., Bavor H. J., Chazarenc F., Mander Ü. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands. *Ecological Engineering*, 2011, vol. 37, no. 1, pp. 70–89. Doi:10.1016/j.ecoleng.2009.08.003.
3. Johansson Westholm, L. Substrates for phosphorus removal – potential benefits for on-site wastewater treatment? *Water Res.*, 2006, vol. 40, no. 1, pp. 23–36. Doi:10.1016/j.watres.2005.11.006.
4. Cucarella V., Renman G. Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments. A comparative study. *Environ. Qual*, 2009, vol. 38, no. 2, pp. 381–392. DOI: 10.2134/jeq2008.0192.
5. Bird S. C., Drizo A. Investigations on phosphorus recovery and reuse as soil amendment from electric arc furnace slag filters. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2009, vol. 44, no. 13, pp. 1476–1483. Doi: 10.1080/10934520903217922.
6. Zhmur N. S. *Tekhnologicheskiye i biokhimicheskiye protsessy ochistki stochnykh vod na sooruzheniyakh s aerotenkami* [Technological and biochemical processes of wastewater treatment at facilities with aeration tanks]. Moscow, AKVAROS Publ., 2003. 512 p.
7. Leader J. W., Reddy K. R., Wilkie A. C. Optimization of low-cost phosphorus removal from wastewater using co-treatments with constructed wetlands. *Water Science & Technology*, 2005, vol. 51, no. 9, pp. 283–290.
8. Sapon Ye. G., Martsul V. N. Phosphate sorption from wastewater by the electric arc furnace steel slag. *Prirodnyye resursy* [Natural resources], 2015, no. 1, pp. 117–123 (In Russian).
9. Drizo A., Cummings J., Weber D., Twohig E., Druschel G., Bourke B. New evidence for rejuvenation of phosphorus retention capacity in EAF steel slag. *Environmental Science & Technology*, 2008, vol. 42, no. 16, pp. 6191–6197.
10. Pratt C., Shilton A., Pratt S., Haverkamp R. G., Bolan N. S. Phosphorus removal mechanisms in active slag filters treating waste stabilization pond effluent. *Environmental Science & Technology*, 2007, vol. 41, no. 9, pp. 3296–3301.
11. Pankovets A. I., Miroyevskiy S. V. Utilization of electric steel-smelting slags. *Lit'ye i metallurgiya* [Foundry production and metallurgy], 2013, no. 1, pp. 26–27 (In Russian).
12. Drizo A., Comeau Yv., Forget C., Chapuis R. P. Phosphorus Saturation Potential: A Parameter for Estimating the Longevity of Constructed Wetland Systems. *Environmental Science and Technology*, 2002, vol. 36, no. 21, pp. 4642–4648.
13. Drizo A., Picard H. System for removing phosphorus from wastewater. Patent US 8721885, 2014.
14. Claveau-Mallet D., Wallace S., Comeau Yv. Steel Slag Filtration for Extensive Treatment of Mining Wastewater. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2011, vol. 18, pp. 188–201.
15. Sverguzova S. V., Vasilenko T. A. Phosphate wastewater treatment by slag from the Oskol Electrometallurgical Plant. *Nauka proizvodstvu* [Science for manufacturing], 2001, vol. 41, no. 3, pp. 38–40 (In Russian).
16. Barca C., Gérente C., Meyer D., Chazarenc F., Andrès Y. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe. *Water research*, 2012, vol. 46, no. 7, pp. 2376–2384.
17. Sapon Ye. G., Martsul V. N. Phosphates purification of waste water by natural materials and industrial wastes (comparative study). *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 20–28 (In Russian).
18. Freeman J. S., Rowell D. L. The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite. *Journal of Soil Science*, 1981, vol. 32, no. 1, pp. 75–84.
19. Eugene W. Rice, Rodger B. Baird, Andrew D. Eaton, Lenore S. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, DC, 2012. 1445 p.
20. Dubrovin V. K., Zaslavskaya O. M., Chesnokov A. A. Hydration mechanism of crystallohydrated calcium silicate investments. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the South Ural State University, Series Metallurgy], 2010, vol. 189, no. 13, pp. 59–63 (In Russian).

21. Han C., Wang Z., Wu Q., Yang W., Yang H., Xue X. Evaluation of the role of inherent Ca^{2+} in phosphorus removal from wastewater system. *Water Science and Technology*, 2016. vol. 73, no. 7, pp. 1644–1651.

22. Herrmann I., Jourak A., Gustafsson J. P., Hedström A., Lundström T. S., Viklander M. Modeling phosphate transport and removal in a compact bed filled with a mineral-based sorbent for domestic wastewater treatment. *Journal of contaminant hydrology*, 2013, vol. 154, pp. 70–77.

23. Savostin A. V., Shuray P. Ye., Pil'nikov A. F. Research of electrokinetic properties of lime milk. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Pishchevaya tekhnologiya* [News of institution of higher education. Food Technology], 2008, no. 5–6 (305–306), pp. 38–41 (In Russian).

24. Sorokina I. D., Dresvyannikov A. F., Petrova Ye. V., Kamaliyeva A. R. Determination of the zeta potential of systems based on Fe (II), Fe (III), Al (III), SO_4^{2-} , Cl^- – H_2O – OH^- and assessment of its influence on the coagulation process *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2012, vol. 15, no. 7, pp. 43–45 (In Russian).

25. Zhurba M. G., Nezhlukchenko V. M. The adhesive properties and sludge formation in contact filter granular beds. *Khimiya i tekhnologiya vody* [Journal of Water Chemistry and Technology], 2008, vol. 30, no. 4, pp. 444–459 (In Russian).

26. Frolov Yu. G. *Kurs kolloidnoy khimii. Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy* [Colloid chemistry course. Surface phenomena and disperse systems]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 464 p.

Информация об авторе

Сапон Егор Геннадьевич – ассистент кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sapon@belstu.by

Information about the author

Sapon Yehor Gennad'yevich – assistant lecturer, the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sapon@belstu.by

Поступила 20.12.2019

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, БИОТЕХНОЛОГИИ	5
Игнатовец О. С., Совастей О. Г., Феськова Е. В., Леонтьев В. Н., Титок В. В. Идентификация фенольных соединений змееголовника молдавского (<i>Dracocephalum Moldavica</i> L.)	5
Радюк А. Н., Буркин А. Н. Использование отходов пенополиуретанов в производстве деталей низа обуви	11
Касперович О. М., Крутько Э. Т., Ленартович Л. А., Петрушеня А. Ф., Любимов А. Г. Оценка влияния различных типов модификаторов на свойства полимерных смесей на основе полиамида	17
Нестер О. В., Маркевич Р. М., Гребенчикова И. А. Определение условий сохраняемости гранул активного ила, полученных в аэробных условиях	22
Францкевич В. С., Романовский В. И., Козловский В. И., Силипицкий Р. А. Определение источника и механизма образования коррозии емкостного оборудования для перевозки жидких сред	27
Матыс В. Г., Тарасевич А. В., Полещук Е. Ю., Поплавский В. В., Мисюкевич С. С., Ашуйко В. А. Пассивация гальванически оцинкованной стали в растворах, содержащих оксокатионы циркония	34
Любимов А. Г., Авраменко Н. А., Касперович О. М., Ленартович Л. А., Петрушеня А. Ф., Горохов Г. В., Быченко Д. С., Кужир П. П. Электромагнитные свойства решеток Эшби, полученных по FDM технологии, в микроволновом диапазоне частот	47
Гаврилюк А. Н., Дормешкин О. Б., Писаренко А. Н., Мохорт М. С. Исследование возможности получения крупнокристаллического фтористого алюминия путем регулирования технологического режима отдельных стадий	54
Прушак В. Я., Кондратчик Н. Ю., Высоцкая Н. А. Разработка новых технических решений по увеличению выпуска гранулированного хлорида калия с применением валковых прессов, изготавливаемых в ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством»	62
Клинцевич В. Н., Флюрик Е. А. Способы использования лузги гречихи посевной (обзор)	68
Болтовский В. С. Использование СВЧ-энергии для гидролитической и биотехнологической переработки растительного сырья: возможности, состояние и перспективы (обзор)	82
Адамцевич Н. Ю., Феськова Е. В., Болтовский В. С. Извлечение флавоноидов из воробейника лекарственного (<i>Lithospermum officinale</i> L.) и цмина песчаного (<i>Helichrysum arenarium</i> L.)	93
Терещенко И. М., Войтов И. В., Дормешкин О. Б., Кравчук А. П., Жих Б. П. О перспективах организации производства гранулированного пеностекла в Республике Беларусь	98
Игнатенко А. В. Метод пробоподготовки и биотестирования токсичности осадков сточных вод	102
Ламоткин С. А., Скаковский Е. Д., Гиль Е. В. Влияние радиоактивного загрязнения древесной зелени <i>Picea Abies</i> L. Karst на характеристики эфирного масла	108
Кручонок А. В., Попов Е. Г., Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Ламоткин С. А., Титок В. В. Анализ компонентного состава экстрактов растений рода эхинацеи (<i>Echinacea Moench</i>) методами ЯМР и ВЭЖХ	117
Ленартович Л. А., Прокопчук Н. Р., Касперович О. М., Петрушеня А. Ф., Любимов А. Г. Термостабильность смесевых композиций на основе полиамида 6.6 и термоэластопластов	125
Флейшер В. Л., Боркина Я. В. Канифольная композиция с гидрофобизирующим и упрочняющим действием на бумагу	131
Флейшер В. Л., Герман Н. А., Боркина Я. В. Использование синтетических волокон и канифольной композиции для получения бумаги с улучшенными свойствами	138
Чернышева Т. В., Черная Н. В., Гордейко С. А., Карпова С. В., Мисюров О. А., Дашкевич С. А. Исследование процессов термоокисления смоляных кислот канифоли в присутствии катионов металлов переменной валентности	144

Ашуйко В. А., Новикова Л. Н., Матыс В. Г., Урбанович Н. И., Барановский К. Э. Получение и исследование коррозионных свойств цинксодержащих красок на основе отходов производства горячеоцинкованной стали.....	152
Черная Н. В., Карпова С. В., Мисюров О. А., Гордейко С. А., Чернышева Т. В., Дашкевич С. А. Свойства мелованных видов бумаги и картона в зависимости от вида и содержания связующих веществ в нанесенном покрытии.....	160
Сергеенко Л. А., Логвинова А. С., Болтовский В. С. Подготовка соломы зерновых культур к биотехнологической переработке.....	173
Усс Е. П., Шашок Ж. С., Кротова О. А., Шадыро О. И., Ксендзова Г. А. Исследование влияния стабилизирующих добавок на пластоэластические свойства эластомерных композиций.....	183
Шашок Ж. С., Перфильева С. А., Прокопчук Н. Р., Усс Е. П. Исследование влияния нефтёполимерных смол на упругопрочностные свойства шинных резин.....	190
Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., Усс Е. П., Жданок С. А., Крауклис А. В. Модификация эластомерных композиций углеродными наноматериалами.....	198
Дубоделова Е. В., Шпак С. И., Пенкин А. А., Герман Н. А., Соловьева Т. В. Термомеханическая масса с использованием в ее композиции сосны обыкновенной, произрастающей на территории Республики Беларусь.....	204
Остроух О. В., Плаксицкая Е. В. Технология производства диагностических наборов на основе радиоактивных моноклональных антител.....	214
Левиев Л. В., Прокопчук Н. Р. Выбор пленкообразующего и отвердителя для эффективного антикоррозионного покрытия.....	218
Лось В. А., Климович О. М., Бердина Е. Л., Стасевич О. В. Исследование токсичности гидрохлортиазида в экспериментах <i>in vivo</i>	226
ГЕОЭКОЛОГИЯ.....	231
Войтов И. В. Научно-практические аспекты основных функций и процессов обогащения природных полезных ископаемых Беларуси.....	231
Еловик В. Л. Особенности режимов работы насосных станций водозаборных сооружений подземных вод, систем канализации и комбинированных систем водоснабжения.....	242
Сапон Е. Г. Исследование механизма удаления фосфатов электросталеплавильным шлаком.....	249

CONTENTS

CHEMICAL ENGINEERING, BIOTECHNOLOGY	5
Ignatovets O. S., Sovastey O. G., Feskova A., Leontiev V. N., Titok V. V. Identification of the phenolic compounds of the moldavian dragonhead (<i>Dracocephalum Moldavica</i> L.).....	5
Radyuk A. N., Burkin A. N. Use of foam polyurethane waste in the production of shoe bottom parts.....	11
Kasperovich O. M., Krut'ko E. T., Lenartovich L. A., Petrushenya A. F., Lubimau A. G. Evaluation of the influence of various types of modifiers on the properties of polymeric mixtures based on polyamide	17
Nester O. V., Markevich R. M., Grebenchikova I. A. Definition of terms persistence of granules of the activated sludge, obtained under aerobic conditions.....	22
Frantskevich V. S., Romanovski V. I., Kazlouski V. I., Silipitski R. A. Determination of the source and mechanism of formation of corrosion of capacitive equipment for the carriage of liquid media.....	27
Matys V. G., Tarasevich A. V., Poleshchuk Ye. Yu., Poplavskiy V. V., Misyukevich S. S., Ashuyko V. A. Passivation of electrogalvanized steel in solutions containing zirconium oxocations ...	34
Lyubimau A. G., Avramenko N. A., Kasperovich O. M., Lenartovich L. A., Petrushenya A. F., Gorokhov G. V., Bychanok D. S., Kuzhir P. P. Electromagnetic properties of lattices Ashby received on FDM technology in the microwave frequency range	47
Hauryliuk A. N., Dormeshkin O. B., Pisarenko A. N., Mokhart M. S. Analysis of the possibility of producing large-crystal fluorine aluminum by regulating the technological mode of individual stages.....	54
Prushak V. Ya., Kondratchik N. Yu., Vysotskaya N. A. Development of new technical solutions to increase production of granulated potassium chloride with application of roll compactors manufactured by JSC "Soligorsk Institute of Resources Saving Problems with Pilot Production"	62
Klitsavich V. N., Flyurik E. A. Methods of use of buckwheat husband sowing (review)	68
Boltovskiy V. S. The use of microwave energy for hydrolytic and biotechnological processing of vegetable raw materials: the opportunities and prospects (review)	82
Adamtsevich N. Yu., Feskova A., Boltovskiy V. S. Extraction of flavonoids from littlewale (<i>Lithospermum officinale</i> L.) and everlasting (<i>Helichrysum arenarium</i> L.).....	93
Tereshchenko I. M., Voitau I. V., Dormeshkin O. B., Kravchuk A. P., Zhykh B. About the prospects of the organization of manufacture of granulated foam glasses in the Republic of Belarus	98
Ignatenko A. V. Method of sample preparation and sewage sludge wastes toxicity biotesting.....	102
Lamotkin S. A., Skakovskiy E. D., Gil' E. V. Influence of radioactive pollution of woody greens of <i>Picea Abies</i> L. Karst on characteristics of essential oil	108
Kruchonok A. V., Popoff E. H., Skakovski E. D., Tychinskaya L. Yu., Lamotkin S. A., Titok V. V. Analysis of coneflower plants (<i>Echinacea</i> Moench) extracts' chemical composition by NMR and HPLC methods.....	117
Lenartovich L. A., Prokopchuk N. R., Kasperovich V. M., Petrushenya A. F., Lyubimau A. G. Thermal stability of mixed compositions based on polyamide and thermoplastic elastomers	125
Fleisher V. L., Borkina Ya. V. Rosin composition with hydrophobic and hardening effect on paper.....	131
Fleisher V. L., German N. A., Borkina Ya. V. The use of synthetic fibers and rosin composition to obtain paper with improved properties.....	138
Chernysheva T. V., Chernaya N. V., Gordeyko S. A., Karpova S. V., Misyurov O. A., Dashkevich S. A. The analysis of thermal oxidation processes of resin acid with metal cations of variable valence	144
Ashuyko V. A., Novikova L. N., Matys V. G., Urbanovich N. I., Baranovskiy K. E. Synthesis and research of the corrosion properties of zinc-containing paints based on hot-dip galvanized steel product wastes.....	152
Chernaya N. V., Karpova S. V., Misyurov O. A., Gordeyko S. A., Chernysheva T. V., Dashkevich S. A. Properties of coated paper and cardboard depending on the type and content of binders in the coating.....	160

Sergeenko L. A., Logvinova A. S., Boltovskiy V. S. Grain crops straw preparing for biotechnological processing.....	173
Uss E. P., Shashok Zh. S., Krotova O. A., Shadyro O. I., Ksendzova G. A. Study of the effect of stabilizing additives on the plastoelastic properties of elastomeric compositions.....	183
Shashok Zh. S., Perfilieva S. A., Prokopchuk N. R., Uss E. P. Research of influence of petroleum polymer resins on elastic strength properties of tire rubbers	190
Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R., Uss E. P., Zhdanok S. A., Krauklis A. V. Modification of properties of elastomeric compositions by carbon nanomaterials	198
Dubodelova E. V., Shpak S. I., Penkin A. A., Herman N. A., Solov'yeva T. V. Thermomechanical mass using in its composition of ordinary pine growing in the territory of the Republic of Belarus.....	204
Ostroukh O. V., Plaksitskaya E. V. Technology of production of diagnostic kits based on radioactive monoclonal antibodies.....	214
Leviev L. V., Prokopchuk N. R. Selection of film former and hardener for an effective anticorrosion coating.....	218
Los' V. A., Klimovich O. M., Berdina E. L., Stasevich O. V. Study of hydrochlorothiazide toxicity <i>in vivo</i> experiments	226
GEOECOLOGY	231
Voitau I. V. Scientific and practical aspects of basic functions and processes of enrichment of natural useful fossils in Belarus	231
Yalovik V. L. Features of operating modes of pumping stations of groundwater intake structures, sewage systems and combined water supply systems.....	242
Sapon Ye. G. Investigation of phosphate removal mechanism by electric arc furnace slag.....	249

Редакторы *Р. М. Рябая, Е. С. Ватеичкина, О. П. Приходько, Е. И. Гоман, Т. Е. Самсанович*
Компьютерная верстка: *О. А. Солодкевич, Е. В. Ильченко, А. А. Селиванова*
Корректоры *Р. М. Рябая, Е. С. Ватеичкина, О. П. Приходько, Е. И. Гоман, Т. Е. Самсанович*

Подписано в печать 14.02.2020. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 30,5. Уч.-изд. л. 32,7.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.