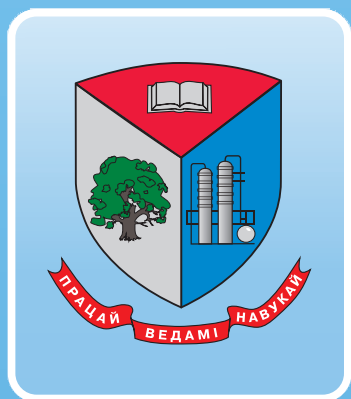


ISSN 2520-2669



ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал



Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 2 (247) 2021 год

Рубрики номера:

Химические технологии. Биотехнологии

Геоэкология



Минск 2021

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Издается с июля 1993 года

Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 2 (247) 2021 год

Выходит два раза в год

Минск 2021

Учредитель – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

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

Редакционная коллегия журнала:

Шетько С. В., кандидат технических наук, доцент (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Жарский И. М., кандидат химических наук, профессор (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Черная Н. В., 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;
Куликович В. И., кандидат филологических наук, доцент, Республика Беларусь;
Торчик В. И., доктор биологических наук, Республика Беларусь;
Барчик Стэфан, доктор наук, профессор, Словацкая Республика;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Харша Ратнавира, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Пайвинен Ристо, доктор наук, профессор, Финляндская Республика;
Шкляр Б. Ш., профессор, Государство Израиль;
Кох Барбара, доктор наук, профессор, Федеративная Республика Германия;
Лайда П. И., доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Украина;
Головко М. Ф., член-корреспондент НАН Украины, доктор физико-математических наук, профессор, Украина;
Бир Петр, доктор технических наук, профессор, Республика Польша;
Савельев А. Г., кандидат технических наук, профессор, Латвийская Республика;
Агриракис Панос, доктор наук, Греческая Республика;
Горинштейн Ш., доктор наук, профессор, Государство Израиль;
Эркаев А. У., доктор технических наук, профессор, Республика Узбекистан;
Башкиров В. Н., доктор технических наук, профессор, Российская Федерация;
Каклаускас А., доктор экономических наук, профессор, Литовская Республика;
Каухова И. Е., доктор фармацевтических наук, профессор, Российская Федерация;
Хассель Л. Г., доктор наук, профессор, Королевство Швеция;
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;
Скрипюнас Г., доктор технических наук, профессор, Литовская Республика;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Харша Ратнавира, 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;
Каухова И. Е., доктор фармацевтических наук, профессор, Российская Федерация;
Кузьминский Е. В., доктор химических наук, профессор, Украина;
Мосей Йозеф, хабилитированный 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;
Горинштейн Ш., доктор наук, профессор, Государство Израиль;
Эркаев А. У., доктор технических наук, профессор, Республика Узбекистан;
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) 343-94-32;

главного редактора серии – (+375 17) 379-65-62.

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. 2 (247) 2021

Published biannually

Minsk 2021

Publisher – educational institution “Belarusian State Technological University”

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

Editorial (Journal):

Shet’ko S. V., PhD (Engineering), Associate Professor (deputy editor-in-chief), Republic of Belarus;
Zharskiy I. M., PhD (Chemistry), Professor (deputy editor-in-chief), Republic of Belarus;
Chernaya N. V., 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;
Kulikovich V. I., PhD (Philology), Associate Professor, Republic of Belarus;
Torchik V. I., DSc (Biology), Republic of Belarus;
Barcik Štefan, DSc, Professor, Slovak Republic;
Zhantasov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;
Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;
Paivinen Risto, DSc, Professor, Republic of Finland;
Shklyar B. Sh., Professor, State of Israel;
Koch Barbara, DSc, Professor, Federal Republic of Germany;
Lakida P. I., DSc (Agriculture), Professor, Ukraine;
Golovko M. F., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, DSc (Physics and Mathematics), Professor, Ukraine;
Beer Piotr, DSc (Engineering), Professor, Republic of Poland;
Savel’ev A. G., PhD (Engineering), Professor, Republic of Latvia;
Agryrakis Panos, DSc, Republic of Greece;
Gorinshteyn Sh., DSc, Professor, State of Israel;
Erkayev A. U., DSc (Engineering), Professor, Republic of Uzbekistan;
Bashkirov V. N., DSc (Engineering), Professor, Russian Federation;
Kaklauskas A., DSc (Economics), Professor, Republic of Lithuania;
Kaukhova I. E., DSc (Pharmaceutics), Professor, Russian Federation;
Hassel L. G., DSc, Professor, Kingdom of Sweden;
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;
Vaytsekhovich 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;
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;
Kruľ 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;
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;
Gorinshteyn Sh., DSc, Professor, State of Israel;
Erkayev A. U., DSc (Engineering), Professor, Republic of Uzbekistan;
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) 343-94-32;
managing editor (+375 17) 379-65-62.

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

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, БИОТЕХНОЛОГИИ

CHEMICAL ENGINEERING, BIOTECHNOLOGIES

УДК 634.0.86

В. С. Болтовский

Белорусский государственный технологический университет

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АВТОГИДРОЛИЗА-ВЗРЫВА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

В данной статье выполнен анализ литературных источников по применению метода автогидролиза-взрыва при химической, механохимической и биотехнологической переработке постоянно возобновляемой лигноцеллюлозной растительной биомассы для ее делигнификации и активирования с целью получения древесноволокнистой массы, целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы, древесноволокнистых и древесностружечных плит, повышения эффективности процессов ферментативного гидролиза и биоконверсии с получением различных продуктов и оценки перспектив его промышленной реализации.

Рассмотрены теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы.

Взрывной автогидролиз-взрыв обеспечивает кратковременную высокотемпературную обработку исходного влажного лигноцеллюлозного материала при повышенном давлении с последующим мгновенным сбросом давления до атмосферного (эффект парового взрыва). При этом осуществляется гидролиз гемицеллюлоз без внесения катализаторов (автогидролиз), а также происходит деструкция лигнина и уменьшение его молекулярной массы. В результате быстрой декомпрессии автогидролизованного материала обеспечивается его фракционирование на продукты гидролиза гемицеллюлоз и низкомолекулярной фракции лигнина, а также твердый остаток, состоящий из целлюлозы и лигнина.

В настоящее время разработаны конструкции лабораторных, пилотных и опытно-промышленных установок для осуществления процесса автогидролиза-взрыва и разделения образующихся при этом компонентов.

Метод автогидролиза-взрыва является экологически безопасным и эффективным процессом высокотемпературной обработки лигноцеллюлозной растительной биомассы для получения различных видов востребованной продукции и представляет безусловный интерес для реализации в промышленности.

Ключевые слова: растительная биомасса, автогидролиз, декомпрессия (взрыв), гемицеллюлозы, моносахариды, целлюлоза, лигнин.

Для цитирования: Болтовский В. С. Применение метода автогидролиза-взрыва при переработке растительной биомассы (обзор) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 5–12.

V. S. Boltovskiy

Belarusian State Technological University

APPLICATION OF THE AUTOHYDROLYSIS-EXPLOSION METHOD IN THE PROCESSING OF PLANT BIOMASS

This article analyzes the literature on the application of the auto-hydrolysis-explosion method in the chemical, mechanochemical and biotechnological processing of permanently renewable lignocellulosic plant biomass for its delignification and activation in order to obtain wood-fiber mass, cellulose and microcrystalline cellulose, wood-fiber and chipboard, increase the efficiency of enzymatic hydrolysis

and bioconversion processes to obtain various products and assess the prospects for industrial implementation.

The theoretical and applied aspects of the method of explosive autohydrolysis of growing biomass are considered.

Explosive autohydrolysis—an explosion provides a short-term high-temperature treatment of the initial wet lignocellulose material at an increased pressure and then an instantaneous pressure relief to atmospheric pressure (the effect of a steam explosion). In this case, the hydrolysis of hemicellulose and the amorphous part of cellulose is carried out without the introduction of catalysts (autohydrolysis), as well as the destruction of lignin and a decrease in its molecular weight. As a result of rapid decompression of the autohydrolyzed material, it is fractionated into the products of hydrolysis of hemicelluloses and low-molecular fraction of lignin and a solid residue consisting of cellulose and lignin.

At present, the designs of laboratory, pilot and pilot-industrial installations for the implementation of the process of autohydrolysis-explosion and separation of the components formed in this process have been developed

The autohydrolysis-explosion method is an environmentally safe and effective process of high-temperature processing of lignocellulosic plant biomass to obtain various types of popular products and is of absolute interest for implementation in industry.

Key words: plant biomass, autohydrolysis, decompression (explosion), hemicelluloses, monosaccharides, cellulose, lignin.

For citation: Boltovskiy V. S. Application of the autohydrolysis-explosion method in the processing of plant biomass (review). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 5–12 (In Russian).

Введение. В настоящее время в связи с прогрессирующим сокращением запасов ископаемого органического сырья все большую актуальность приобретают возможности промышленного использования постоянно возобновляемой растительной биомассы (в литературе также часто применяется термин «лигноцеллюлозные материалы»).

Одним из наиболее перспективных направлений использования растительного сырья является его химическая, механохимическая и биотехнологическая переработка, обеспечивающая получение различной востребованной продукции, зачастую не получаемой другими способами.

Уникальные особенности состава и строения растительной биомассы, основными высокомолекулярными компонентами которой являются гемицеллюлозы, целлюлоза и лигнин, обуславливают необходимость применения эффективных методов ее делигнификации, гидролиза полисахаридов, повышения реакционной способности для получения разнообразных продуктов.

К числу таких методов относятся автогидролиз и автогидролиз-взрыв. Метод автогидролиза (при котором катализаторами процесса являются преимущественно уксусная кислота, образующаяся при деацетилировании гемицеллюлоз, и муравьиная кислота, получающаяся в значительно меньшем количестве при вторичных превращениях моносахаридов, но обладающая более высокой активностью) [1] применяется в промышленных масштабах для получения фурфурола парофазным гидролизом пентозансодержащего растительного сырья [2].

В настоящее время перспективным является метод автогидролиза-взрыва (взрывной автогидролиз, паровой взрыв, паровой крекинг, флеш-автогидролиз и т. п.), продолжительность которого (от нескольких секунд до нескольких минут) значительно меньше автогидролиза (2 ч и более), а эффект парового взрыва обеспечивает эффективное фракционирование основных компонентов лигнифицированной растительной биомассы – гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина.

В данной статье основное внимание уделено анализу прикладных аспектов применения метода автогидролиза-взрыва при химической, механохимической и биотехнологической переработке растительного сырья для его делигнификации и активирования с целью получения древесноволокнистой массы, целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы, древесноволокнистых и древесностружечных плит, повышения эффективности процессов ферментативного гидролиза и биоконверсии с получением различных продуктов и оценке перспектив промышленной реализации.

Основная часть. Наиболее подробно теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы, включающие историю и состояние проблемы, описание физической и технической сущности процесса, его кинетику и рекомендации по использованию, изложены в часто цитируемой различными авторами работе Гравитиса Е. А. [1], например, подробно – в статье [3] с подтверждением основных положений результатами собственных исследований.

Сущность взрывного автогидролиза заключается в кратковременной высокотемпературной обработке исходного влажного лигноцеллюлозного материала при повышенном давлении и последующем мгновенном сбросе давления до атмосферного (эффект парового взрыва). При этом осуществляется гидролиз гемицеллюлоз (а при режимах получения микрокристаллической целлюлозы – и аморфной части целлюлозы) без внесения катализаторов. Кроме того, при высокотемпературном взрывном автогидролизе происходит деструкция лигнина и уменьшение его молекулярной массы. В результате быстрой декомпрессии автогидролизованного материала обеспечивается его фракционирование на компоненты с последующим разделением на жидкую фазу, содержащую главным образом раствор моносахаридов и низкомолекулярные фракции лигнина (извлекаемые последующей экстракцией), и твердый остаток, состоящий из целлюлозы и лигнина.

При автогидролизе-взрыве за счет быстрого расширения перегретой воды и пара в клетках сырья при декомпрессии происходит разрыхление структуры древесины, увеличение ее удельной поверхности, образование водорастворимых продуктов, содержащих олигомеры ксилана, ксилозу и другие моносахариды, а также глюкуроновую кислоту, лигнин, таннины, экстрагируемые соединения, жирные кислоты и др. [4]. Увеличение скорости и глубины автогидролиза древесины объясняется [1] топологическими эффектами и изменениями в конформационной структуре цепей целлюлозы.

Эффективность применения автогидролиза-взрыва для расщепления волокон и костры конопля и льна и отделения гемицеллюлоз, лигнина, пектинов и восков последующей обработкой водой и 0,4%-ным раствором щелочи подтверждена в работе [5].

На основании исследования механизма разделения на волокна древесины паровзрывным методом показано [6] влияние условий обработки (температуры и продолжительности декомпрессии) на дисперсные свойства получаемого материала. Установлено, что с увеличением скорости (и, соответственно, сокращением продолжительности) декомпрессии наблюдается интенсивное уменьшение размера частиц и увеличение удельной поверхности материала. Быстрый перепад давления за счет увеличения скорости открывания клапана для сброса давления и удаления автогидролизованного материала обеспечивает высвобождение потенциальной энергии перегретой жидкости и необходимую силу разрыва частиц.

Эффект уменьшения размера частиц и увеличения удельной поверхности материала при

паровом взрыве имеет важное значение при использовании этого метода для предварительной обработки лигноцеллюлозных материалов перед их ферментативным гидролизом или прямой биоконверсией с целью получения обогащенных белком растительных углеводно-белковых кормовых добавок.

В настоящее время по приведенным в литературе схемам переработки лигноцеллюлозных материалов предусматривается комплексная переработка древесины хвойных и лиственных пород, включающая разделение водорастворимых продуктов после осуществления процесса взрывного автогидролиза, их каталитическую обработку (переработкой моносахаридов возможно производство фурфурола, ксилита, этанола и других продуктов), получение целлюлозо-содержащих полуфабрикатов, технической и высококачественной целлюлозы, а также – активных углей пиролитической переработкой остаточного лигнина [3, 7, 8].

Применение парового взрыва перспективно для получения целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы, особенно из лигноцеллюлозных материалов [9]. Разработана технология получения микрокристаллической целлюлозы из активированного паровзрывной обработкой лигноцеллюлозного материала [10].

Показана эффективность применения взрывного автогидролиза для получения раствора моносахаридов из пентозансодержащего растительного сырья [11]. Установлено, что при 240°C, давлении 3,3 МПа и продолжительности 60 с обеспечивается максимальный выход сахаров после дополнительной инверсии водорастворимой фракции (29,3% от абс. сухого сырья), что составляет 73,6% от их потенциального количества в легкогидролизуемых полисахаридах сырья. Высокое содержание истинных сахаров (70–80% от редуцирующих веществ) и незначительное количество фурфурола обеспечивают возможность их микробиологической переработки, использования в качестве углеводного корма, а высокое содержание ксилозы (82% от суммы моносахаридов) – получения пищевого ксилита.

Методом высокотемпературного автогидролиза взрыва при сверхкритических параметрах процесса (давлении 6,2 МПа, что соответствует температуре 277,6°C) обеспечивается достаточно высокий выход моносахаридов даже при гидролизе наиболее трудногидролизуемой микрокристаллической целлюлозы (52,8%) и медноаммиачного шелка (67,77%), не содержащих легкогидролизуемых гемицеллюлоз [12].

При получении древесноволокнистой массы высокотемпературным (180°C, 1,7 МПа) паровзрывным автогидролизом лигноцеллюлозного

материала установлено [13], что при экстракции сахаров водным раствором автогидролизованной древесины при температуре 90°C в течение 15 мин выход сахаров составляет 6,84% от массы абсолютно сухого остатка после автогидролиза, а с применением системы этанол – вода (9 : 1) при аналогичных параметрах – 6,77%. Оптимальным экстрагентом лигнина из автогидролизованной древесины (из исследованных в качестве экстрагентов при различных параметрах и концентрациях растворов карбоната натрия и гидроксида натрия) является раствор гидроксида натрия концентрацией 0,1 н (0,4–2,0%) при температуре 20–25°C и продолжительности экстракции 30 мин. При таких параметрах обеспечивается наиболее полное удаление лигнина и исключение негативного воздействия на количественное содержание и качество α -целлюлозы.

Полученная методом сброса давления из древесных отходов и побочных отходов основного производства древесная масса может использоваться для получения древесноволокнистых и древесностружечных плит (в том числе древесных плит без применения связующего), различных плитных утеплителей на основе гидролизного лигнина [14].

Механохимическая модификация различных видов растительного сырья (солома злаковых культур, шелуха овса, лузга семян подсолнечника, зелень хвойных пород древесины и т. п.) методом взрывного автогидролиза в среде водяного пара при давлении 1,01–2,03 МПа приводит к частичному растворению в воде углеводов, урановых кислот, части лигнина и взаимодействию углеводов с фенилпропановыми звеньями лигнина. Это позволяет получить при последующем горячем прессовании остатка после автогидролиза-взрыва плитные материалы, не уступающие по основным характеристикам (прочностным свойствам, водопоглощению и разбуханию) традиционно изготовленным на основе древесностружечных и древесноволокнистых плит [15].

Разработаны режимные параметры трех направлений высокотемпературной паровзрывной обработки древесных отходов [16]:

- для предварительной обработки древесного сырья: температура пара – 160–180°C, давление 0,7–1,1 МПа, продолжительность выдерживания – 3–5 мин, декомпрессии – 0,2 с;

- для получения высокодисперсного волокнистого полуфабриката из древесины ели и сосны: температура пара – от 250°C, давление от 3,5 МПа, продолжительность выдерживания – от 10 мин, декомпрессии – от 0,05 до 0,2 с;

- для получения технической целлюлозы из древесины ели и сосны: температура пара –

210–230°C, давление 2,2–2,9 МПа, продолжительность выдерживания – 10 мин, декомпрессии – 0,2 с, экстракция низкомолекулярного лигнина 0,4–2,0%-ным раствором гидроксида натрия при температуре 20°C.

В дальнейшем автором [17] доказана целесообразность использования активированного лигноцеллюлозного материала, полученного после паровзрывной обработки древесины, в качестве сырья для получения целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы, разработаны рекомендуемые параметры процесса:

- делигнификации для получения целлюлозы: температура обработки 190–210°C, давление 1,1–1,9 МПа, продолжительность выдерживания – 2–5 мин;

- гидролиза с получением микрокристаллической целлюлозы: температура пара 200–210°C, давление 1,1–1,9 МПа, продолжительность выдерживания – 2–5 мин.

Методом взрывного автогидролиза получены волокнистые древесно-полистирольные сорбенты для ликвидации нефтяных загрязнений, в которых наполнитель достаточно полно удерживается в полимерной матрице без связующих веществ [18]. Разработана установка и определены условия процесса (температура 125°C, давление 3,0 МПа, продолжительность выдержки – 60 с), обеспечивающие выход сорбента 95–98 мас. %.

Как видно из рассмотренных литературных источников, наиболее широко метод взрывного автогидролиза применяется для получения (помимо растворимых продуктов) древесноволокнистой массы, технической и чистой целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы.

В то же время в качестве одного из перспективных направлений можно рассматривать применение этого метода для предварительной обработки лигноцеллюлозных материалов с целью удаления гемицеллюлоз и частично лигнина и повышения эффективности последующего ферментативного гидролиза и биоконверсии активированных лигноцеллюлозных субстратов в различные продукты.

Так, предварительная обработка паровым взрывом древесины осины при температуре 250°C в течение 20–60 с применена для ферментативного гидролиза фильтратами культуральной жидкости *Trichoderma reesei* RMTS-30 и *Trichoderma harzianum* E 58 с получением этанола и бутандиола [19], а багассы и рисовой соломы при температуре 231°C для повышения эффективности гидролиза целлюлазами [20].

Показано [21], что предварительная обработка жома сахарного тростника паровым взрывом является более эффективной для по-

следующей ферментации в этанол, чем его окисление во влажном состоянии в щелочной среде.

Обработка ячменной шелухи автогидролизом и пшеничной соломы паровым взрывом повышает эффективность ферментативного гидролиза [21, 22].

Предварительная обработка пшеничной соломы паровым взрывом повышает эффективность ферментативного гидролиза и сбраживания моносахаридов в этанол [23].

Проведены исследования по модернизации метода парового взрыва лигноцеллюлозных материалов. В частности показано [24], что автогидролиз-взрыв целлюлигноинового остатка древесины лиственницы в присутствии катализаторов (с добавлением 0,5%-ного раствора серной кислоты и 10%-го пероксида водорода) при температурах 200 и 220°C и продолжительности 2 и 5 мин помимо гидролиза гемицеллюлоз приводит к значительной деструкции целлюлозы при одновременном образовании псевдолигнина в твердом автогидролизованном остатке.

Осуществление автогидролиза в среде неконденсирующихся газов позволяет проводить процесс при относительно невысокой температуре (200°C). После автогидролиза в среде диоксида углерода при 6,9; 10,3 и 13,8 МПа давление газа использовалось для разгрузки автогидролизованного материала через дефибрирующее сопло при скоростях, близких к скорости звука. Давление диоксида углерода выше 4,8 МПа для дефибрирования достигалось вводом сжатого азота [25].

Основной проблемой, сдерживающей полномасштабное применение взрывного автогидролиза в промышленности, являются конструктивные сложности при создании аппарата, обеспечивающего практически мгновенное удаление полученного в процессе автогидролиза продукта.

В то же время разработаны конструкции лабораторных, пилотных и опытно-промышленных установок [8, 14, 26, 27] для осуществления автогидролиза-взрыва и разделения образующихся при этом компонентов.

Кроме того, для этой цели могут быть использованы сохранившиеся на некоторых гидролизных заводах гидролизаторы периодического действия, в которых удаление лигнина после жидкофазного перколяционного гидролиза растительного сырья или парофазного гидролиза при получении фурфурола осуществляется быстрым сбросом давления до атмосферного («выстрел»).

Заключение. Таким образом, автогидролиз-взрыв является экологически безопасным и эффективным процессом высокотемпературной обработки лигноцеллюлозной растительной

биомассы при получении сахаров, лигнина, древесноволокнистой массы, технической и чистой целлюлозы, микрокристаллической целлюлозы, а при использовании его в качестве предварительной обработки сырья перед последующей биотехнологической переработкой – для производства этанола и кормовых добавок.

В зависимости от вида применяемого в качестве сырья лигноцеллюлозного материала представляются целесообразными следующие схемы его химической (гидролитической), механической и биотехнологической переработки.

При использовании пентозансодержащего растительного сырья (отходов сельскохозяйственного производства и древесины лиственных пород), в котором содержание пентозанов в 2–3 раза больше, чем в древесине хвойных пород [2], предпочтительной является переработка следующим образом. Измельченное влажное или увлажненное сырье подвергается автогидролизу-взрыву при параметрах, обеспечивающих гидролиз легкогидролизуемых полисахаридов гемицеллюлоз. Автогидролизованная масса промывается водой для удаления растворенных моносахаридов (преимущественно пентоз) и затем раствором щелочи (гидроксида натрия) для экстрагирования низкомолекулярной фракции лигнина.

Водный раствор может быть использован для жидкофазной дегидратации пентоз в фурфурол, а твердый остаток после автогидролиза-взрыва (содержащий целлюлозу и лигнин) можно подвергать прямой биоконверсии мицелиальными грибами для обогащения белком и получения растительной углеводно-белковой кормовой добавки (при этом получаемый после экстракции водой раствор моносахаридов можно использовать для приготовления питательных сред и посевного материала).

В древесине хвойных пород преобладает содержание трудногидролизуемых полисахаридов (преимущественно целлюлозы), например в древесине ели и сосны – 48,0–47,7% [2]. Поэтому более рациональными направлениями ее переработки с использованием метода автогидролиза-взрыва является получение из автогидролизованного остатка после экстракции растворимых веществ древесноволокнистой массы, древесноволокнистых и древесностружечных плит, технической и чистой целлюлозы, микрокристаллической целлюлозы и/или осуществление его кислотного или ферментативного гидролиза с получением гексозного гидролизата и его последующей ферментацией в этанол. Оставшийся после гидролитической обработки технический лигнин можно подвергать переработке различными способами, например, для получения сорбентов и других продуктов.

Список литературы

1. Гравитис Я. А. Теоретические и прикладные аспекты взрывного автогидролиза растительной биомассы // *Химия древесины*. 1987. № 5. С. 3–21.
2. Холькин Ю. И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная пром-сть, 1989. 496 с.
3. Ефремов А. А., Кротова И. В. Комплексная переработка древесных отходов с использованием метода взрывного автогидролиза // *Химия растительного сырья*. 1999. № 2. С. 19–39.
4. Xylan derivatives from steam-exploded lignocellulosic resources – structure and properties / N. Raushenberg [et al.] // *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry*. 1990. Vol. 31, no. 1. P. 650–652.
5. Putnina A., Kukle S., Gravitis J. Steam explosion as the pretreatment method of lignocellulosic biomass // *Scientific Journal of RTU*. 2012. № 7. P. 80–83.
6. Просвирников Д. Б., Халитов Р. А., Лашков В. А. Исследование механизма паровзрывного диспергирования лигноцеллюлозного материала // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2014. № 1. С. 241–243.
7. Кузнецов Б. Н., Кузнецова С. А., Тарабанько В. Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород // *Рос. хим. журн*. 2004. Т. XLVIII, № 3. С. 4–20.
8. Комплексная переработка древесных отходов паровзрывным методом в аппарате высокого давления / Д. Ф. Зиятдинова [и др.] // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2011. № 2. С. 124–131.
9. Method for producing microcrystalline cellulose: pat. US 5769934, МПК C08B15/02. № 5769934; publ. date: 23.06.1998. URL: <https://patents.google.com/patent/US5769934A> (date of access: 03.03.2019).
10. Ахметшин И. Р. Получение микрокристаллической целлюлозы из лигноцеллюлозного материала, активированного паровзрывной обработкой: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. Казань, 2003. 133 л.
11. Исследование взрывного автогидролиза стержней початков кукурузы / А. М. Филатова [и др.] // *Гидролизная и лесохимическая пром-сть*. 1987. № 6. С. 3–6.
12. Direct hydrolysis of cellulose to glucose using ultra-high temperature and pressures team explosion / Sasaki Ch. [et al.] // *Carbohydr. Polym.: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*. 2012. Vol. 89, no. 1. P. 298–301.
13. Зиятдинова Д. Ф., Сафин Р. Г., Просвирников Д. Б. Извлечение примесей из древесноволокнистой массы, полученной при обработке лигноцеллюлозного материала высокотемпературным паровзрывным автогидролизом // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2011. № 12. С. 70–77.
14. Зиятдинова Д. Ф., Сафин Р. Г., Зиятдинов Р. Р. Современное состояние техники и технологии производства древесной массы сбросом давления // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2011. № 7. С. 53–57.
15. Химическая модификация отходов растительного происхождения методом взрывного автогидролиза / В. В. Коньшин [и др.] // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 26–30 сент., 2016 г.: тез. докл.: в 5 т. Екатеринбург, 2016. Т. 4. С. 67.
16. Просвирников Д. Б. Совершенствование техники и технологии процесса паровзрывной обработки древесных отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.05 и 05.21.03. Казань, 2013. 19 с.
17. Просвирников Д. Б. Переработка лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки: автор. дис. ... докт. техн. наук: 05.21.03. Казань, 2019. 38 с.
18. Волокнистые древесно-полистирольные сорбенты для ликвидации нефтяных загрязнений / Е. В. Веприкова [и др.] // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2011. № 4. С. 27–37.
19. Enzymatic hydrolysis pretreated lignocellulosic substrates and the fermentatijn of the sugars to ethanol and butandiol / J. N. Saddler [et al.] // *Biotechnol. Bioeng. Symp*. 1983. № 13. P. 225–238.
20. Ando S., Ono O., Kieto S. Production of ethanol from bagasse and rice straw treated by steam explosion // *Hanal hakko kogaku kaishi*. 1987. Vol. 65, no. 2. P. 137–141.
21. Investigation of cellulose convertibility and ethanolic fermentation of sugarcane bagasse pretreated by wet oxidation and steam explosion / C. Martin [et al.] // *J. Chem. Technol. and Biotechnol*. 2006. Vol. 81, no. 10. P. 1669–1677.
22. Enzymatic hydrolysis of autohydrolysed husks / L. A. Ares-Peon [et al.] // *J. Chem. Technol. and Biotechnol*. 2011. Vol. 86, no. 2. P. 251–260.
23. Untersuchung der Vorhydrolyse von Lignocellulose mittels Steam Explosion / J. Lindorfer [et al.] // *Chem. Ing. Techn*. 2010. Vol. 82, no. 8. P. 1169–1176.
24. Трофимов Н. Н., Бабкин В. А., Чемерис М. М. Катализируемый паровзрывной гидролиз целлолигнинового остатка древесины лиственницы // *Химия растительного сырья*. 2002. № 2. С. 53–56.
25. Purl V. D., Mammers H. Explosive pretreatment of lignocellulosic residues with high-pressure carbon dioxide for the production of fermentation substrates // *Biotechnol. and Bioeng*. 1983. Vol. 25, no. 12. P. 3149–3161.

26. Малхасян Л. Г., Кузнецов В. М. Лабораторная установка для проведения автогидролиза взрыва // Гидролизная и лесохимическая пром-сть. 1989. № 4. С. 17–18.

27. Зиятдинова Д. Ф., Сафин Р. Г., Просвирников Д. Б. Разработка опытно-промышленной установки для разделения лигноцеллюлозного материала на компоненты методом высокотемпературного парового гидролиза // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2011. № 12. С. 93–101.

References

1. Gravitis Ya. A. Theoretical and applied aspects of explosive autohydrolysis of plant biomass. *Khimiya drevesiny* [Chemistry of Wood], 1987, no. 5, pp. 3–21 (In Russian).
2. Khol'kin Yu. I. *Tekhnologiya gidroliznykh proizvodstv* [Technology of hydrolysis production]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1989. 496 p.
3. Efremov A. A., Krotova I. V. Complex processing of wood waste using the method of explosive autohydrolysis. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 1999, no. 2, pp. 19–39 (In Russian).
4. Raushenberg N., Dhara K., Palmer J., Glasser W. Xylan derivatives from steam-exploded lignocellulosic residues – structure and properties. *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry*, 1990, vol. 31, no. 1, pp. 650–652.
5. Putnina A., Kukle S., Gravitis J. Steam explosion as the pretreatment method of lignocellulosic biomass. *Scientific Journal of Russian Technological University*, 2012, no. 7, pp. 80–83.
6. Prosvirnikov D. B., Khalitov R. A., Lashkov V. A. Investigation of the mechanism of steam-explosive dispersion of lignocellulose material. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [The Bulletin of the Kazan Technological University], 2014, no. 1, pp. 241–243 (In Russian).
7. Kuznetsov B. N., Kuznetsova S. A., Taraban'ko V. E. New methods for obtaining chemical products from the biomass of Siberian tree species. *Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal* [Russian Journal of General Chemistry], 2004, vol. XLVIII, no. 3, pp. 4–20 (In Russian).
8. Ziatdinova D. F., Prosvirnikov D. B., Safin R. G., Bilgildeeva E. I. Complex processing of wood waste by steam-explosive method in a high-pressure apparatus. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [The Bulletin of the Kazan Technological University], 2011, no. 2, pp. 124–131 (In Russian).
9. Manfred J., Bergfeld J. Method for producing microcrystalline cellulose. Patent US, no. 5769934, 1998. Available at: <https://patents.google.com/patent/US5769934A> (accessed 03.03.2019).
10. Akhmetshin I. R. *Polucheniye mikrokristallicheskoj tsellyulozy iz lignotsellyuloznogo materiala, aktivirovannogo parovzryvnoy obrabotkoy. Dis. kand. tekhn. nauk* [Obtaining microcrystalline cellulose from lignocellulosic material activated by steam explosion treatment. Cand. Diss.]. Kazan, 2003. 133 p.
11. Filatova A. M., Khomenko N. D., Glazman B. A., Papazov Yu. G., Gorelov A. V., Evlanova A. G. Investigation of explosive autohydrolysis of corn cob rods. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and forest chemical industry], 1987, no. 6, pp. 3–6 (In Russian).
12. Sasaki Ch., Sumimoto K., Asada Ch., Nakamura Yo. Direct hydrolysis of cellulose to glucose using ultra-high temperature and pressures team explosion. *Carbohydrate Polymers: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*, 2012, vol. 89, no. 1, pp. 298–301.
13. Ziatdinova D. F., Safin R. G., Prosvirnikov D. B. Extraction of impurities from wood-fiber mass obtained during the processing of lignocellulose material by high-temperature steam-explosive autohydrolysis. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [The Bulletin of the Kazan Technological University], 2011, no. 12, pp. 70–77 (In Russian).
14. Ziatdinova D. F., Safin R. G., Ziatdinov R. R. Modern state of technology and technology of wood mass production by pressure relief. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [The Bulletin of the Kazan Technological University], 2011, no. 7, pp. 53–57 (In Russian).
15. Kon'shin V. V., Afan'kov A. N., Beusheva O. S., Skurydin Yu. G., Skurydina E. M. Chemical modification of plant waste by explosive auto-hydrolysis. *XX Mendeleevskiy s'yezd po obshchey i prikladnoy khimii. V 5 tomach* [20 Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. In 5 vol.]. Yekaterinburg, 2016, vol. 4, p. 67 (In Russian).
16. Prosvirnikov D. B. *Sovershenstvovaniye tekhniki i tekhnologii protsessa parovzryvnoy obrabotki drevesnykh otkhodov. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Improving the technique and technology of the process of steam-explosive treatment of wood waste. Abstract of thesis cand. of tech. sci.]. Kazan, 2013. 19 p.
17. Prosvirnikov D. B. *Pererabotka lignotsellyuloznoy biomassy, aktivirovannoy metodom parovzryvnoy obrabotki. Avtoref. dis. dokt. tekhn. nauk* [Processing of lignocellulose biomass, activated by steam-blast treatment. Abstract of thesis doct. of tech. sci.]. Kazan, 2019. 38 p.
18. Veprikova E. V., Tereshchenko E. A., Chesnokov N. V., Kuznetsov B. N. Fibrous wood-polystyrene sorbents for the elimination of oil pollution. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya* [Journal of Siberian Federal University. Chemistry], 2011, no. 4, pp. 27–37 (In Russian).

19. Saddler J. N., MesHartree M., Yu E. K. S., Brownell H. H. Enzymatic hydrolysis pretreated lignocellulosic substrates and the fermentatijn of the sugars to ethanol and butandiol. *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, 1983, no. 13, pp. 225–238.
20. Ando S., Ono O., Kieto S. Production of etanj from bagasse and rise straw treated by steam explosion. *Hanal hakko kogaku kaishi*, 1987, vol. 65, no. 2, pp. 137–141.
21. Martin C., González Yo., Fernández T., Thomsen A. B. Investigation of cellulose convertibility and ethanolic fermentation of sugarcane bagasse pretreated by wet oxidation and steam explosion. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, vol. 81, no. 10, pp. 1669–1677.
22. Ares-Peón I. A., Vila C., Garrote G., Parajó J. C. Enzymatic hydrolysis of autohydrolysed husks. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011, vol. 86, no. 2, pp. 251–260.
23. Lindorfer J., Steinmüller H., Auer W., Jäger A., Eder A. Untersuchung der Vorhydrolyse von Lignocellulosestolier mittels Steam Explosion. *Chemie Ingenieur Technik*, 2010, vol. 82, no. 8, pp. 1169–1176.
24. Trofimov N. N., Babkin V. A., Chemeris M. M. Catalyzed vapor-explosive hydrolysis of cello-lignin residue of larch wood. *Khimiya rastitel'no go syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2002, no. 2, pp. 53–56 (In Russian).
25. Purl V. D., Mammers H. Explosive pretreatment of lignocellulosic residues with high-pressure carbon dioxide for the production of fermentation substrates. *Biotechnology and Bioengineering*, 1983, vol. 25, no. 12, pp. 3149–3161.
26. Malkhasyan L. G., Kuznetsov V. M. Laboratory setup for autohydrolysis of explosion. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and forest chemical industry], 1989, no. 4, pp. 17–18 (In Russian).
27. Ziatdinova D. F., Safin R. G., Prosvirnikov D. B. Development of a pilot plant for separating lignocellulosic material into components by high-temperature steam hydrolysis. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [The Bulletin of the Kazan Technological University], 2011, no. 12, pp. 93–101 (In Russian).

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 04.03.2021

УДК 634.0.86

В. С. Болтовский

Белорусский государственный технологический университет

**НАПРАВЛЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА
КОРМОВЫХ ДРОЖЖЕЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ ГИДРОЛИЗАТОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ КИСЛОТНЫМ ГИДРОЛИЗОМ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

В данной статье выполнен анализ традиционной технологии производства кормовых дрожжей из гидролизатов растительного сырья и даны рекомендации по направлениям совершенствования процессов жидкофазного кислотного гидролиза растительной биомассы, подготовки гидролизата к биохимической переработке и получения кормовых дрожжей с учетом современных достижений науки, технологии и техники, обеспечивающих возможность снижения энергозатрат, повышения выхода целевой продукции и снижения экологической нагрузки.

Совершенствование способов гидролиза растительного сырья и получения кормовых дрожжей последующей переработкой гидролизатов возможно изменением кинетических параметров процесса, методов подвода энергии, технологических режимов и конструкции применяемого оборудования.

Наиболее перспективными направлениями совершенствования процессов осуществления основных технологических операций гидролиза растительного сырья, подготовки гидролизата к биохимической переработке, ферментации, концентрирования дрожжевой суспензии и сушки дрожжей могут быть следующие: высокотемпературный гидролиз лигноцеллюлозного сырья в аппаратах непрерывного действия, применение современных конструкций флотаторов, сепараторов, ферментаторов и другого оборудования.

Кардинальным решением проблемы уменьшения энергозатрат и повышения экологической безопасности производства белоксодержащих кормовых добавок является сочетание кислотного гидролиза гемицеллюлоз и ферментативного гидролиза целлолигнина или его прямая биоконверсия микроорганизмами, что позволит исключить из технологического процесса наиболее энергоемкие операции и образование крупнотоннажного отхода – гидролизного лигнина.

Ключевые слова: растительная биомасса, кислотный гидролиз, гидролизат, кормовые дрожжи, совершенствование процессов.

Для цитирования: Болтовский В. С. Направления совершенствования процессов производства кормовых дрожжей переработкой гидролизатов, полученных кислотным гидролизом растительного сырья // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 13–18.

V. S. Boltovskiy

Belarusian State Technological University

**DIRECTIONS FOR IMPROVING PRODUCTION PROCESSES
OF FEED YEAST BY PROCESSING OF HYDROLYSATES,
OBTAINED BY ACID HYDROLYSIS OF VEGETABLE RAW MATERIALS**

This article analyzes the traditional technology of production of feed yeast from hydrolysates of plant raw materials and provides recommendations for improving the processes of liquid-phase acid hydrolysis of plant biomass, preparation of hydrolysate for biochemical processing and production of feed yeast, taking into account modern achievements of science, technology and technology, which provide the possibility of reducing energy consumption, increasing the yield of target products and reducing the environmental burden.

Improving the methods of hydrolysis of plant raw materials and obtaining feed yeast by subsequent processing of hydrolyzates is possible by changing the kinetic parameters of the process, methods of energy supply, technological modes and the design of the equipment used.

The most promising areas for improving the processes of implementing the main technological operations of hydrolysis of plant raw materials, preparation of hydrolysate for biochemical processing, fermentation, concentration of yeast suspension and drying of yeast can be the following: high-temperature hydrolysis of lignocellulose raw materials in continuous-action apparatuses, the use of modern designs of flotators, separators, fermenters and other equipment.

The cardinal solution to reduce energy consumption and increase the environmental safety of the production of protein-containing feed additives is a combination of acid hydrolysis of hemicelluloses

and enzymatic hydrolysis of cellolignin or its direct bioconversion by microorganisms, which will eliminate the most energy-intensive technological processes from the technological process and the formation of large – capacity waste-hydrolysis of lignin.

Key words: plant biomass, acid hydrolysis, hydrolysate, feed yeast, process improvement.

For citation: Boltovsky V. S. Directions for improving production processes of feed yeast by processing of hydrolysates, obtained by acid hydrolysis of vegetable raw materials. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 13–18 (In Russian).

Введение. Одной из актуальных проблем во многих странах, как и в Республике Беларусь, является обеспечение животноводства и птицеводства высококачественными сбалансированными по основным компонентам кормами, в том числе по содержанию белка (в кормопроизводстве согласно ТНПА применяется термин сырой протеин и в кормах, комбикормах и комбикормовом сырье определяется его содержание).

Применение для этих целей высокобелковых растительных культур ограничено климатическими условиями, особенно в странах с рисковым земледелием, длительностью выращивания, трудоемкостью сбора, хранения и переработки и другими причинами.

Восполнение дефицита белка в кормах сельскохозяйственных животных за счет применения получаемых при производстве растительных масел жмыхов и шротов, а также крупнотоннажного белоксодержащего отхода производства спирта из пищевого сырья (послеспиртовой барды), как и других продуктов, полностью не компенсирует потребности в нем.

Получение белоксодержащих кормовых добавок микробным синтезом обеспечивает высокую скорость накопления биомассы вне зависимости от климатических условий с использованием доступного постоянно возобновляемого растительного сырья (преимущественно в виде отходов основного производства) и получение белка, сбалансированного по аминокислотному составу и другим компонентам [1].

Существовавшее на протяжении длительного времени в СССР производство кормовых дрожжей из гидролизатов, получаемых кислотным гидролизом растительного сырья, в настоящее время на постсоветском пространстве практически прекращено, несмотря на востребованность этого вида продукции. Это обусловлено применением неэффективных энергоемких и экологически небезопасных технологических процессов (фактически кардинально не менявшихся с периода основания отрасли и не обеспечивающих высокого выхода целевых продуктов) при значительном количестве отходов (главным образом гидролизного лигнина и загрязненных сточных вод), а также морально и физически устаревшего оборудования (износ основных фондов в последние годы работы отрасли на большинстве заводов превышал допустимые нормы).

Недостатки кислотного гидролиза достаточно детально описаны в работах [2, 3].

Состояние и перспективы развития гидролизного и микробиологического производства (как и других отраслей промышленности) в значительной степени зависят (помимо наличия необходимой сырьевой базы и спроса на выпускаемую продукцию) от эффективности технологических процессов и применяемого оборудования.

Для повышения эффективности технологических процессов гидролиза полисахаридов и последующей микробиологической переработки гидролизатов в кормовые дрожжи возможно применение различных решений, некоторые из которых предлагались еще в наиболее эффективный период работы отрасли [2]. Однако реализация этих способов зачастую ограничивается отсутствием либо экономически целесообразных технологических решений, либо соответствующего оборудования (аппаратурного оформления).

В данной статье выполнен анализ традиционной технологии производства кормовых дрожжей из гидролизатов растительного сырья и предложены некоторые перспективные направления совершенствования процессов жидкофазного кислотного гидролиза растительной биомассы, подготовки гидролизата к биохимической переработке и получения кормовых дрожжей с учетом современных достижений науки, технологии и техники, обеспечивающих возможность снижения энергозатрат, повышения выхода целевой продукции и снижения экологической нагрузки.

Основная часть. Совершенствование способов гидролиза растительного сырья и получения кормовых дрожжей последующей переработкой гидролизатов (как и производства других видов продукции) возможно изменением кинетических параметров процесса (вида, активности и концентрации катализатора, температуры процесса и его продолжительности), методов подвода энергии, технологических режимов и конструкции применяемого оборудования.

Существенным фактором, во многом определяющим экономическую целесообразность производства, являются также энергетические затраты на выпуск целевой продукции. Так, на заводах гидролизно-дрожжевого профиля затраты на технологический пар в структуре себестоимости дрожжей составляли 22% [1].

По данным БРУП «Гидролизный завод» (в настоящее время ОАО «Бобрыйский завод биотехнологий») за последний период производства кормовых дрожжей из гидролизатов растительного сырья (2002–2004 гг.) затраты тепловой, электрической энергии и топлива на 1 т продукции по основным технологическим операциям составили:

- 1) электроэнергии (кВт/т дрожжей):
- гидролиз растительного сырья – 343,2;
 - подготовка гидролизата – 331,8;
 - ферментация – 895,2;
 - концентрирование дрожжей – 300,0;
 - сушка дрожжевого концентрата – 528,0.
- Всего 2400 кВт/т.

Затраты топлива на сушку 1 т кормовых дрожжей – 1367 кг условного топлива;

- 2) тепловой энергии (Гкал/т дрожжей):
- гидролиз – 8,75;
 - концентрирование дрожжей – 2,05.
- Всего 10,8 Гкал/т.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что все основные операции производства кормовых дрожжей являются весьма энергоемкими по потреблению технологического пара, электрической и тепловой энергии и топлива. Это явилось одной из основных причин прекращения их выпуска.

Повышение эффективности и снижения энергопотребления процесса *гидролиза* растительного сырья возможно за счет изменения кинетических параметров.

Так как гидролиз полисахаридов в присутствии воды осуществляется в кислой среде, то в качестве *катализаторов* применяются сильные минеральные или слабые органические кислоты различной концентрации, из которых наибольшее применение (в том числе в промышленности) получила серная кислота 0,5%-ной концентрации. При этом катализатором процесса является ион гидроксония (H_3O^+) или, как доказано впоследствии, непосредственно протона (H^+) [4]. Кислоты по каталитической активности к реакции гидролиза целлюлозы располагаются следующим образом (по мере убывания коэффициента каталитической активности): хлористоводородная, бромистоводородная, азотная (однако при температуре гидролиза целлюлозы 180°C в 0,1 н растворе она разлагается с образованием оксидов азота и значительно теряет свои каталитические свойства – коэффициент каталитической активности становится почти в 2 раза меньше серной кислоты), серная, сернистая, фосфорная, муравьиная, уксусная [4].

Известно использование в качестве катализатора газов, например гидролиз древесины сосны в среде газообразного диоксида серы при 248°C обеспечивает полное растворение гемицеллюлоз и гидролиз 25% целлюлозы [5].

В последние годы появились многочисленные публикации о применении в качестве катализаторов ионных жидкостей, что позволяет проводить процесс гидролиза лигноцеллюлозных растительных материалов при сравнительно невысоких температурах (90–120°C), но которые в настоящее время имеют достаточно высокую стоимость, ограничивающую их использование в промышленных масштабах. В публикации [6] приведены наиболее характерные новые способы гидролиза, включающие те, в которых применяются в качестве катализаторов ионные жидкости.

В целом можно отметить, что применение различных катализаторов для жидкофазного кислотного гидролиза растительного сырья достаточно хорошо изучено и возможности совершенствования повышения эффективности процесса в этом направлении ограничены.

С практической точки зрения одним из наиболее реальных путей повышения эффективности процесса кислотного гидролиза полисахаридов растительного сырья за счет изменения кинетических факторов является варьирование *температуры* процесса. По применяемым температурам гидролиз подразделяют на низкотемпературный, при повышенных температурах, высокотемпературный и при замораживании. В промышленных условиях был реализован одностадийный перколяционный гидролиз при повышенной температуре (около 190°C), двухстадийный (гидролиз гемицеллюлоз при 150–160°C и целлюлозы при температуре около 190°C), который реализован также в варианте возврата части гексозного гидролизата на загрузку сырья и первую перколяцию (гидролиз гемицеллюлоз) [1].

Как известно из кинетики процесса гидролиза [1, 4], при осуществлении высокотемпературного процесса (выше 210°C) скорость гидролиза полисахаридов растет быстрее скорости вторичных превращений моносахаридов, что позволяет обеспечить повышение их выхода. А как показано современными исследованиями [7, 8], осуществление гидролиза целлюлозы при сверхкритических температурах (400°C) позволяет проводить процесс без использования катализаторов.

Из различных методов *подвода энергии* (термического, радиационного) наиболее широко применяется термический метод, который в промышленности осуществляется за счет использования технологического пара. Осуществление радиолита связано с применением специального оборудования и требует соблюдения требований безопасности при работе.

В настоящее время проведены исследования, показывающие эффективность осуществления процесса гидролиза лигноцеллюлозных

материалов под действием СВЧ-энергии и предложены конструкции аппаратов для его реализации [9]. В этом случае принцип подвода энергии основан на физических процессах (колебательном движении молекул материала под действием электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона). При этом происходит преобразование волновой энергии в тепловую, что обеспечивает интенсивный и равномерный нагрев в массе материала.

Отмечено [10], что под действием СВЧ-энергии газообразный водород ионизируется с образованием свободных радикалов, вследствие чего осуществление технологических процессов можно проводить без внесения катализатора. При этом возможно получение атомарного водорода, который будет или являться катализатором процесса, или позволит увеличить эффективность другого недорогого катализатора.

Один из важнейших аспектов повышения эффективности технологических процессов связан с разработкой и применением высокоэффективного *оборудования*, в том числе непрерывного действия при соответствующих технологических режимах.

Применявшееся долгое время в гидролизно-дрожжевом производстве оборудование практически не модернизировалось, особенно гидролиз-аппараты периодического действия, при использовании для осуществления последующих операций подготовки гидролизата к ферментации, концентрирования дрожжевой суспензии и сушки дрожжей аппаратов непрерывного действия.

Особенности конструкции и характеристика различных современных реакторов для кислотного жидкофазного гидролиза лигноцеллюлозного сырья (периодического действия, с поршневым потоком (в том числе винтовой экструдер, проточные перколяционные, двухступенчатые обратного потока, противоточные с уплотненным слоем сырья или со сжимающимся слоем)) рассмотрены в обзоре [11]. Они обеспечивают высокую эффективность гидролиза полисахаридов, например, реакторы с уплотнением сырья обеспечивают выход ксилоты 100%, глюкозы – 83% при концентрации моносахаридов в гидролизате 3,6%.

Особый интерес представляют винтовые экструдеры, обеспечивающие высокий выход глюкозы (50–60% от теоретического) при непрерывном высокотемпературном гидролизе макулатуры (230–235°C, 8–15 с) и древесных опилок (232°C, 10–12 с)

Таким образом наиболее перспективными направлениями совершенствования процессов производства кормовых дрожжей из гидролизатов растительного сырья могут быть следующие.

Проведение процесса высокотемпературного гидролиза растительного сырья (а в перспективе –

при сверхкритических температурах) с использованием гидролизаторов непрерывного действия позволит значительно интенсифицировать процесс и повысить выход моносахаридов, например с использованием экструдеров, конструкции которых разработаны и широко применяются в различных отраслях промышленности.

Аппараты подобного типа могут быть модернизированы в варианте осуществления процесса гидролиза с использованием СВЧ-энергии, что позволит значительно интенсифицировать процесс и отказаться от получения и применения в качестве теплоносителя технологического пара.

Проведение трехстадийного гидролиза (на первой стадии гидролиз гемицеллюлоз при «мягких» параметрах процесса, на второй – целлюлозы, на третьей – кислотный гидролиз остаточных полисахаридов лигнина или щелочная обработка для получения растворимого лигнина) позволит обеспечить комплексное использование основных по содержанию компонентов растительного сырья и существенно уменьшить количество отходов.

Подготовка гидролизата к биохимической переработке по реализованной в промышленности технологии включает операции самоиспарения, нейтрализации и отстаивания, охлаждения и аэрирования.

При подготовке к ферментации гидролизатов, полученных без применения катализатора, отпадает необходимость проведения нейтрализации серной кислотой и последующего отстаивания (при использовании в качестве нейтрализующего агента известкового молока).

В гидролизно-дрожжевом производстве глубинная *ферментация* суслу осуществляется с его разбавлением водой, что обусловлено несовершенством применяемых в промышленности воздухораспределительных систем ферментаторов (даже с многозонным распределением воздуха конструкции УКРНИИСП) [1].

Осуществление процесса ферментации без разбавления суслу (с концентрацией редуцирующих веществ 3,5% и выше) за счет использования ферментаторов с высокоэффективной системой воздухораспределения и отвода избыточного тепла (которые апробированы в производственных условиях) позволит значительно уменьшить расход воды на разбавление суслу и охлаждение ферментаторов. При этом необходимо применять более продуктивные штаммы микроорганизмов, адаптированные к работе на концентрированных субстратах.

Концентрирование дрожжевой суспензии, в которой содержится около 40 г/л (по прессованным дрожжам), традиционно осуществляется последовательным проведением операций флотирования (при использовании применяе-

мых на производстве пневматических флотаторов до примерно 80 г/л), двухступенчатого сепарирования (до концентрации 600 г/л) и выпаривания под вакуумом (до 22–25%) [1].

Повышение концентрации дрожжевой суспензии при флотировании (до 135 г/л) может быть достигнуто при использовании вместо традиционно применяемых флотаторов аппаратов с эжекционным диспергированием воздуха и винтовым осушителем пены (так называемых шнековых флотаторов). В принципе это может позволить осуществление последующей операции сепарирования в одну ступень.

Кардинальным решением, существенно снижающим энергетические затраты при производстве белоксодержащих кормовых добавок, является осуществление процесса гидролитической деградации гемицеллюлоз кислотным жидкофазным или парофазным (при получении фурфурола) гидролизом растительного сырья с последующим ферментативным гидролизом целлолигнина ферментными препаратами [12–14] или его прямой биоконверсии микроорганизмами с целью обогащения белком [15]. При этом из технологического процесса исключаются наиболее энергоемкие операции кислотного гидролиза (при использовании его для предварительной обработки сырья перед ферментативным гидролизом), подготовки гидролизата к ферментации, концентрирования дрожжевой суспензии и сушки дрожжевого концентрата. Кроме того, не происходит образования основного крупнотон-

нажного отхода гидролизного производства – технического лигнина.

Для *высушивания* дрожжевого концентрата традиционно используются сушилки распылительные центробежные. Одним из направлений снижения затрат тепла является рециркуляция сушильного агента, апробированная на передовых предприятиях отрасли.

Заключение. Таким образом, наиболее перспективными направлениями совершенствования процессов осуществления основных технологических операций при производстве кормовых дрожжей переработкой гидролизатов, полученных кислотным гидролизом растительного сырья (гидролиза сырья, подготовки гидролизата к биохимической переработке, ферментации суслу, концентрирования дрожжевой суспензии и сушки дрожжей) могут быть следующие: осуществление высокотемпературного гидролиза лигноцеллюлозного сырья в аппаратах непрерывного действия, применение современных конструкций флотаторов, сепараторов, ферментаторов и другого оборудования. Кардинальным решением проблемы уменьшения энергозатрат и повышения экологической безопасности производства белоксодержащих кормовых добавок является сочетание кислотного гидролиза гемицеллюлоз и ферментативного гидролиза целлолигнина или его прямой биоконверсия микроорганизмами, что позволяет исключить из технологического процесса наиболее энергоемкие технологические операции и образование крупнотоннажного отхода – гидролизного лигнина.

Список литературы

1. Холькин Ю. И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная пром-сть, 1989. 496 с.
2. Огарков В. И., Киселев О. И., Быков В. А. Биотехнологические направления использования растительного сырья // Биотехнология. 1985. № 3. С. 1–15.
3. Болтовский В. С. Гидролитическая переработка полисахаридных компонентов растительной биомассы: проблемы и перспективы // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2014. № 1. С. 118–123.
4. Корольков И. И. Перколяционный гидролиз растительного сырья. М.: Лесная пром-сть, 1978. 263 с.
5. 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.
6. Болтовский В. С. Новые способы кислотного гидролиза растительного сырья // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук, 2021. Т. 57, № 1. С. 119–128.
7. Pressure and temperature effect on cellulose hydrolysis in pressurized water / A. Cantero Danilo [et al.] // Chemical Engineering Journal. 2015. Vol. 276. P. 145–154.
8. Hydrolysis of microcrystalline cellulose for fermentable hexose in supercritical water / M. Zhang [et al.] // Journal of Energy Engineering. 2015. Vol. 141, no. 4. P. 401–403.
9. Болтовский В. С. Использование СВЧ-энергии для гидролитической переработки растительного сырья, состояние и перспективы // Труды БГТУ. Сер. 2, Хим. технологии, биотехнологии, геоэкология. 2020. № 1. С. 82–92.
10. СВЧ-энергетика: в 3 т. / под ред. Э. Окресса. М.: Мир, 1971. Т. 2: Применение энергии сверхвысоких частот в промышленности. 271 с.
11. Харина М. В., Григорьева О. Н. Особенности конструкции реакторов для кислотного гидролиза лигноцеллюлозного сырья // Вестн. технол. ун-та. 2017. Т. 20, № 13. С. 143–150.
12. Нуртдинов Р. М. Эффективность процесса осахаривания соломы и оценка качества гидролизатов при культивировании сахаромикетов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.01.06. Казань, 2012. 20 с.

13. Ферментативный гидролиз лигноцеллюлозных материалов в зависимости от способа их подготовки / Е. А. Скиба [и др.] // Ползуновский вестник. 2013. № 3. С. 197–202.

14. Ферментация целлюлозосодержащих остатков производства фурфурола из отходов растительного сырья / А. А. Вазетдинова [и др.] // Башкирский хим. журн. 2017. Т. 24, № 1. С. 27–31.

15. Болтовский В. С. Теория и технология комплексной гидролитической переработки растительного сырья. Минск: БГТУ, 2014. 267 с.

References

1. Khol'kin Yu. I. *Tekhnologiya gidroliznykh proizvodstv* [Technology of hydrolysis production]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1989. 496 p.

2. Ogarkov V. I., Kiselev O. I., Bykov V. A. Biotechnological directions of using plant raw materials. *Biotehnologiya* [Biotechnology], 1985, no. 3, pp. 1–15 (In Russian).

3. Boltovskiy V. S. Hydrolytic processing of polysaccharide components of plant biomass: problems and prospects. *Vestsi Natsyyanal'nay akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series], 2014, no. 1, pp. 118–123 (In Russian).

4. Korol'kov I. I. *Perkolyatsionnyy gidroliz rastitel'nogo syr'ya* [Percolation hydrolysis of plant raw materials]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1978. 263 p.

5. 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.

6. Boltovskiy V. S. New methods of acid hydrolysis of plant raw materials. *Vestsi Natsyyanal'nay akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series], 2021, vol. 57, no. 1, pp. 119–128 (In Russian).

7. Cantero Danilo A., Tapia Ángel Sánchez, Dolores Bermejo M., José Cocero M. Pressure and temperature effect on cellulose hydrolysis in pressurized water. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 276, pp. 145–154.

8. Zhang M., Gong G., Hui K. S., Hui K. N. Hydrolysis of microcrystalline cellulose for fermentable hexose in supercritical water. *Journal of Energy Engineering*, 2015, vol. 141, no. 4, pp. 401–403.

9. Boltovskiy V. S. Use of microwave energy for hydrolytic processing of plant raw materials, state and prospects. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2020, no. 1, pp. 82–92 (In Russian).

10. *SVCh-energetika: v 3 tomach. Tom 2: Primeneniye energii sverkhvysokikh chastot v promyshlennosti* [Microwave energy: in 3 vol. Vol. 2: Application of microwave energy in industry]. By ed. E. Okress. Moscow, Mir Publ., 1971. 271 p.

11. Kharina M. V., Grigor'yeva O. N. Design features of reactors for acid hydrolysis of lignocellulosic raw materials. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Technological University Bulletin], 2017, vol. 20, no. 13, pp. 143–150 (In Russian).

12. Nurdinov R. M. *Effektivnost' protsessa osakharivaniya solomy i otsenka kachestva gidrolizatov pri kul'tivirovaniy sakharomitsetov. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Efficiency of the process of saccharification of straw and assessment of the quality of hydrolysates in the cultivation of saccharomycetes. Abstract of thesis cand. of tech. sci.]. Kazan, 2012. 20 p.

13. Skiba E. A., Momot T. O., Bychin N. V., Zolotuhin V. N. Enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials depending on the method of their preparation. *Polzunovskiy Vestnik* [The Polzunov Bulletin], 2013, no. 3, pp. 197–202 (In Russian).

14. Vazetdinova A. A., Harina M. V., Loginova I. V., Kleshchevnikov L. I. Fermentolysis of cellulose-containing residues of furfural production from plant waste. *Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal* [The Bashkir Chemical Journal], 2017, vol. 24, no. 1, pp. 27–31 (In Russian).

15. Boltovskiy V. S. *Teoriya i tekhnologiya kompleksnoy gidroliticheskoy pererabotki rastitel'nogo syr'ya* [Theory and technology of complex hydrolytic processing of plant raw materials]. Minsk, BGTU Publ., 2014. 267 p.

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 30.04.2021

УДК 678.046:547.565.2

Е. П. Усс¹, Ж. С. Шашок¹, Н. Р. Прокопчук¹, О. А. Кротова¹,
О. И. Шадыро², Г. А. Ксендзова²

¹Белорусский государственный технологический университет

²Учреждение Белорусского государственного университета
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН С НОВЫМИ СТАБИЛИЗАТОРАМИ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА

Исследована возможность совместного применения модифицированных пространственно-затрудненных 1,2-дигидроксibenзолов и промышленного противостарителя аминного типа (6PPD) в рецептурах наполненных эластомерных композиций на основе комбинации непредельных натурального и синтетического полибутадиенового каучуков. Установлено влияние комбинаций противостарителей фенольного и аминного типов на упруго-прочностные свойства резин, стойкость вулканизатов к воздействию повышенных температур, а также на усталостную выносливость образцов при многократном растяжении. Модифицированные стабилизаторы различаются типом, количеством и пространственным расположением заместителей в бензольном кольце. Исследуемые ингредиенты вводились в резиновые смеси в дозировке 2,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. В качестве образца сравнения использовались эластомерные композиции, содержащие комбинацию промышленных стабилизаторов фенольного 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенол (ионол) и аминного N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-*p*-фенилендиамин (6PPD) типов в дозировке по 2,0 мас. ч. Определено, что замена промышленного стабилизатора ионола на модифицированные производные 1,2-дигидроксibenзолов позволяет получать резины, не уступающие или превосходящие по физико-механическим характеристикам вулканизаты с комбинацией промышленных стабилизаторов. Выявлено, что применение в резиновых смесях стабилизатора с азепанильным циклом совместно с 6PPD обеспечивает наиболее существенное улучшение упруго-прочностных свойств резин как до, так и после теплового старения, а также позволяет получать вулканизаты с наибольшей усталостной выносливостью.

Ключевые слова: эластомерная композиция, стабилизирующая добавка, производные пирокатехина, 6PPD, прочность, раздир, теплостойкость, динамическая выносливость.

Для цитирования: Усс Е. П., Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., Кротова О. А., Шадыро О. И., Ксендзова Г. А. Технические свойства резин с новыми стабилизаторами фенольного типа // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 19–24.

Е. П. Uss¹, Zh. S. Shashok¹, N. R. Prokopchuk¹, O. A. Krotova¹,
O. I. Shadyro², G. A. Ksendzova²

¹Belarusian State Technological University

²Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University

TECHNICAL PROPERTIES OF RUBBERS WITH NEW PHENOLIC STABILIZERS

The possibility of combined use of modified sterically hindered 1,2-dihydroxybenzenes and industrial antioxidant of amine type (6PPD) in the formulations of filled elastomeric compositions based on combination of unsaturated natural and synthetic polybutadiene rubbers has been investigated. The effect of combinations of phenolic and amine antioxidants on the elastic-strength properties of rubbers, the resistance of vulcanizates to high temperatures, and also on the fatigue endurance of specimens under repeated tension has been established. Modified stabilizers differ in the type, number, and spatial arrangement of substituents in the benzene ring. These ingredients were introduced into rubber mixtures in dosage of 2.0 phr. Elastomeric compositions containing combination of industrial stabilizers phenolic 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (ionol) and amine N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-*p*-phenylenediamine (6PPD) types in dosage of 2.0 phr. It was determined that replacing the industrial stabilizer of ionol with modified derivatives of 1,2-dihydroxybenzenes makes it possible to obtain rubbers that are not inferior or superior in physical and mechanical characteristics to vulcanizates with combination of industrial stabilizers. It was found that the use of stabilizer with an azepanyl cycle in rubber mixtures together with 6PPD provides the most significant improvement in the elastic-strength properties of rubbers both before and after heat aging, and also makes it possible to obtain vulcanizates with the highest fatigue endurance.

Key words: elastomeric composition, stabilizing additive, pyrocatechin derivatives, 6PPD, strength, tear, heat resistance, dynamic endurance.

For citation: Uss E. P., Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R., Krotova O. A., Shadyro O. I., Ksenzova G. A. Technical properties of rubbers with new phenolic stabilizers. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 19–24 (In Russian).

Введение. Окисление высокомолекулярных органических соединений кислородом воздуха представляет собой цепной процесс с участием активных свободных радикалов. Введение даже в небольшом количестве стабилизаторов тормозит процесс термоокислительной деструкции полимеров. Механизм действия широко применяемых стабилизаторов (ароматических аминов и фенолов) в технологии эластомеров состоит в обрыве кинетических цепей окисления по реакции с пероксидными радикалами. При этом продуктами превращения фенольных и аминных стабилизаторов являются хиноидные соединения, способные, в свою очередь, акцептировать алкильные радикалы [1–8]. Известно [9], что антиокислительное действие индивидуальных стабилизаторов на основе производных фенола и амина может быть связано с синергетическими эффектами смесей исходных стабилизаторов с промежуточными продуктами их превращения.

Недостатками применения фенольных антиоксидантов является их высокая летучесть и диффузионная активность в процессах переработки, хранения и эксплуатации эластомерных материалов [2, 9, 10]. В связи с этим поиск новых более эффективных стабилизаторов резиновых изделий не теряет своей актуальности. Для улучшения физико-химических характеристик фенольных стабилизаторов сотрудниками лаборатории химии свободнорадикальных процессов учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ) предложено модифицировать структуры пространственно-затрудненных 1,2-дигидроксибензолов азепанильным циклом и фенилазотетиновой группой. В данной работе была исследована возможность использования композиций синтезированных соединений с промышленными антиоксидантами для защиты резин на основе непредельных каучуков.

Основная часть. Целью работы являлось исследование совместного действия модифицированных фенольных и промышленного аминного стабилизаторов на технические свойства наполненных эластомерных композиций.

Объектами исследования являлись наполненные эластомерные композиции на основе комбинации натурального (НК) и синтетического полибутадиенового (СКД) каучуков. В качестве фенольных стабилизирующих добавок

исследовались следующие производные пирокатехина: 3-(1-азепанилметил)-5-трет-бутил-1,2-дигидроксибензол (стабилизатор 1) и 4,6-ди-трет-бутил-3-(4-гидроксифенилимино-метил)-1,2-дигидроксибензол (стабилизатор 2). Данные стабилизаторы вводились в наполненные резиновые смеси в дозировке 2,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Оценка эффективности стабилизирующего действия опытных добавок проводилась в сравнении с наиболее часто применяемым в промышленности фенольным противостарителем 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом (ионолом), который вводился в резиновые смеси в равнозначной дозировке. Исследуемые добавки фенольного типа использовались совместно с промышленным стабилизатором аминного типа – N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамином (6PPD) в дозировке 2,0 мас. ч.

В табл. 1 приведена характеристика опытных стабилизирующих добавок на основе производных пирокатехина и промышленных противостарителей.

Таблица 1

Характеристика исследуемых стабилизаторов

Стабилизатор	Молярная масса, г/моль	Температура плавления, °С
Стабилизатор 1 [11]	277,41	160–162
Стабилизатор 2 [12]	341,45	148–150
Ионол [13]	220,35	69–73
6PPD [13]	268,40	46–50

Определение упруго-прочностных свойств резин проводилось согласно ГОСТ 270–75. Сопротивление раздиру резин оценивалось на дугообразных образцах с надрезом в соответствии с ГОСТ 262–93. Стойкость вулканизатов к термоокислительной деструкции определялась по изменению условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве после выдержки их в термостате по ускоренной методике проведения испытания, предполагающей использование следующего режима теплового старения: температура $120 \pm 2^\circ\text{C}$, продолжительность $16 \pm 0,25$ ч [14]. Испытание по определению усталостной выносливости резин при многократном растяжении проводилось по ГОСТ 261–79.

Влияние стабилизирующих добавок на упруго-прочностные показатели резин оценивали по строго регламентированному методу

физико-механических испытаний резин. Необходимо отметить, что определяемые стандартные механические показатели резин могут использоваться только для сравнительной оценки различных резин и контроля их качества, поскольку в процессе эксплуатации изделия из эластомеров не испытывают тех предельных нагрузок и деформаций, которые используются при испытании резин [15].

Результаты определения упруго-прочностных показателей резин с исследуемыми стабилизаторами до и после теплового старения представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Упруго-прочностные показатели резин
с исследуемыми стабилизаторами**

Наименование стабилизатора	f_e , МПа	f_p , МПа	ε_p , %	T_s , кН/м
До теплового старения				
Ионол + 6PPD	5,0	15,9	640	95
Стабилизатор 1 + 6PPD	4,2	17,8	700	88
Стабилизатор 2 + 6PPD	5,5	16,5	610	89
После теплового старения				
Ионол + 6PPD	–	12,6	450	61
Стабилизатор 1 + 6PPD	–	16,5	580	89
Стабилизатор 2 + 6PPD	–	13,0	450	89

Примечание. f_e – условное напряжение при 300%-ном удлинении (модуль 300%), МПа; f_p – условная прочность при растяжении, МПа; ε_p – относительное удлинение при разрыве, %; T_s – сопротивление раздиру, кН/м.

Основной причиной изменения свойств каучуков и резин под действием температуры в воздушной среде является окисление и образование свободных радикалов, которые в дальнейшем могут приводить к деструкции и частичному сшиванию полимерных цепей. Этот процесс может быть охарактеризован по степени изменения физико-механических показателей резин [16]. Выявлено, что введение всех опытных стабилизаторов в комбинации с 6PPD в промышленные резиновые смеси позволяет получать резины, не уступающие или превосходящие по термоокислительной стойкости образец с комбинацией промышленных стабилизаторов. Показано, что наибольшей антиокислительной активностью в резинах на основе каучуков НК + СКД обладает комбинация стабилизатора 1 и 6PPD. В данном случае показатель условной прочности после теплового старения для резин с указанными стабилизаторами снижается на 7,3%, относительного удлинения при разрыве – на 17,1%. При этом для образца сравнения выявлено более существенное снижение указанных характеристик – на 20,8 и

29,7% соответственно. Аналогичное изменение упруго-прочностных показателей после теплового старения определено и для резин с комбинацией стабилизатора 2 и 6PPD.

Одним из методов механических испытаний резин является испытание по определению сопротивления раздиру, которое позволяет выявить особенности специфического поведения эластомерного материала в условиях воздействия концентраторов напряжений. Определено, что сопротивление резин раздиру до теплового старения при замене промышленного стабилизатора ионола на исследуемые компоненты изменяется в пределах погрешности, допустимой ГОСТ 262–93; в данном случае изменение показателя не превышает $\pm 7,4\%$. Однако после теплового старения сопротивление раздиру для резин с исследуемыми производными пирокатехина изменяется в меньшей степени, чем у образца с комбинацией ионола и 6PPD. Так, падение сопротивления раздиру для образца сравнения составляет 35,8%, а для резин с исследуемыми добавками изменение показателя T_s не превышает 1,1%.

Таким образом, замена промышленного стабилизатора ионола на опытные добавки на основе производных пирокатехина в комбинации с 6PPD позволяет получать резины, не уступающие или превосходящие по физико-механическим характеристикам до и после теплового старения резину с комбинацией промышленных стабилизаторов ионол + 6PPD. Установлено, что применение стабилизатора азепанильного цикла (стабилизатор 1) обеспечивает более существенное улучшение технических свойств резин по сравнению с композицией, содержащей стабилизатор с фенилазометиновым фрагментом (стабилизатор 2). Так, для резин со стабилизатором 1, определено увеличение до 11,9% условной прочности при растяжении, наименьшее изменение упруго-прочностных характеристик после теплового старения (не более 17,1%) при сохранении исходного значения сопротивления раздиру (изменение показателя после старения не более 1,1%). Такой характер изменения упруго-прочностных показателей резин до и после теплового старения может быть связан с различиями в растворимости опытных и промышленных стабилизаторов в эластомерной матрице, их диффузионной и антиокислительной активности, различными скоростями расходования стабилизаторов при обрыве кинетических цепей окисления. Кроме того, возможно проявление синергетического или аддитивного ингибирующего действия при использовании комбинации стабилизаторов фенольного и аминного типов, а также их непосредственное участие в процессах

формирования вулканизационной структуры и природы поперечных связей резин.

Усталостная выносливость при динамическом утомлении резин оценивается числом циклов нагружения, которое может выдержать до разрушения образец материала в регламентированных условиях испытания [17]. В табл. 3 представлены результаты исследований резин по усталостной выносливости при многократном растяжении (статическая деформация 0%, амплитуда динамической деформации 150%).

Таблица 3
Усталостная выносливость резин при многократном растяжении

Наименование стабилизатора	Усталостная выносливость при многократном растяжении, тыс. циклов	
	до теплового старения	после теплового старения
Ионол + 6PPD	1080,0	141,0
Стабилизатор 1 + 6PPD	1080,0	389,0
Стабилизатор 2 + 6PPD	1080,0	124,5

При определении сопротивления резин многократному растяжению до теплового старения не установлено изменений показателя усталостной выносливости в зависимости от состава резин. При этом после теплового старения выявлено, что резины, содержащие комбинацию стабилизатора 1 и 6PPD,

имеют в 2,8 раза большую усталостную выносливость по сравнению с резиной с промышленными стабилизаторами. В то же время введение комбинации стабилизатора 2 и 6PPD в резиновые смеси на основе каучуков общего назначения приводит к снижению значения показателя на 11,7%. Таким образом, изменение динамических характеристик, по-видимому, обусловлено меньшей летучестью стабилизатора 1, содержащего циклоаминометильный и трет-бутильный фрагменты, что приводит к замедлению процесса потери механических свойств при развитии термоокислительной деструкции в условиях воздействия многократных циклических деформаций.

Заключение. Доказана возможность совместного использования новых производных пирокатехина и стабилизатора 6PPD в составе эластомерных композиций на основе комбинации каучуков НК и СКД, не уступающих по антиокислительной активности комбинации промышленных противостарителей ионолу и 6PPD. Установлено, что стабилизатор с циклоаминометильным фрагментом может применяться в качестве стабилизатора полифункционального действия, эффективно защищающим резины на основе каучуков общего назначения от теплового старения (более чем на 12,6%) и многократных циклических деформаций (в 2,8 раза) по сравнению с резиной, содержащей комбинацию промышленных стабилизаторов.

Список литературы

1. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров / под ред. Г. Е. Заикова. М.: Мир, 1988. 246 с.
2. Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров (Кому и зачем это надо? Исторический аспект) // Каучук и резина. 2008. № 4. С. 10–13.
3. Gui-Yang Li, Koenig J. L. A Review of Rubber Oxidation // Rubber Chemistry and Technology. 2005. Vol. 78, issue 2. P. 355–390.
4. Cheremisinoff N. P. Handbook of Polymer Science and Technology. Vol. 2. Performance Properties of Plastics and Elastomers. New York: Marcel Dekker, 1989. 758 p.
5. Thermo-oxidative aging resistance and mechanism of a macromolecular hindered phenol antioxidant for natural rubber / W. Wu [et al.] // Journal of Elastomers & Plastics. 2017. Vol. 50, issue 4. P. 372–387.
6. Ковтун Г. А. Реакционная способность взаимодействия фенольных антиоксидантов с пероксильными радикалами // Катализ и нефтехимия. 2000. № 4. С. 1–9.
7. Klemchuk P. P., Matthew E. G. Stabilization mechanisms of hindered amines // Macromolecular Symposia. 1988. Vol. 28, issue 1. P. 117–144.
8. Pospíšil J. Activity Mechanisms of Amines in Polymer Stabilization // Polymer Durability. 1996. Chapter 18. P. 271–285.
9. Мухмудинов А. А., Нелюбин А. А., Ильясов Р. С. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин. Казань: ФЭН, 1999. 400 с.
10. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М.: Химия, 1980. 264 с.
11. Redox-active metal(II) complexes of sterically hindered phenolic ligands: antibacterial activity and reduction of cytochrome c. Part III. Copper(II) complexes of cycloaminomethyl derivatives of o-diphenols / N. V. Loginova [et al.] // Polyhedron. 2013. Vol. 57. P. 39–46.

12. Синтез производных 3,5-ди-трет-бутил-1,2-дигидроксibenзола и их влияние на свободнорадикальное окисление гексана и кислородоактивирующую способность нейтрофилов / Г. А. Ксендзова [и др.] // Журнал общей химии. 2019. Т. 89, № 3. С. 357–365.

13. Большой справочник резинщика. В 2 ч. Ч. 2. Каучуки и ингредиенты / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. М.: Техинформ, 2012. 735 с.

14. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров [и др.]. М.: САНТ-ТМ, 2001. 400 с.

15. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов: учеб. для вузов. М.: Истек, 2009. 502 с.

16. Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.

17. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебков Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.

References

1. Grassi N., Skott Dzh. *Destruksiya i stabilizatsiya polimerov* [Destruction and stabilization of polymers]. Moscow, Mir Publ., 1988. 246 p.

2. Zaikov G. E. Aging and stabilization of polymers (Who needs it and why? Historical aspect). *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 2008, no. 4, pp. 10–13 (In Russian).

3. Gui-Yang Li, Koenig J. L. A Review of Rubber Oxidation. *Rubber Chemistry and Technology*. 2005, vol. 78, issue 2, pp. 355–390.

4. Cheremisinoff N. P. Handbook of Polymer Science and Technology. Vol. 2. Performance Properties of Plastics and Elastomers. New York, Marcel Dekker, 1989. 758 p.

5. Wu W., Yang S., Lai X., Li H. Thermo-oxidative aging resistance and mechanism of a macromolecular hindered phenol antioxidant for natural rubber. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2017, vol. 50, issue 4, pp. 372–387.

6. Kovtun G. A. Reactivity of phenolic antioxidants interacting with peroxy radicals. *Kataliz i neftekhimiya* [Catalysis and petrochemistry], 2000, no. 4, pp. 1–9 (In Russian).

7. Klemchuk P. P., Matthew E. G. Stabilization mechanisms of hindered amines. *Macromolecular Symposia*, 1988, vol. 28, issue 1, pp. 117–144.

8. Pospíšil J. Activity Mechanisms of Amines in Polymer Stabilization. *Polymer Durability*. 1996, chapter 18, pp. 271–285.

9. Muhmudinov A. A., Nelyubin A. A., Il'yasov R. S. *Ekologicheskiye aspekty modifikatsii ingrediyyentov i tekhnologii proizvodstva shin* [Environmental aspects of ingredient modification and tire manufacturing technology]. Kazan, Fen Publ., 1999. 400 p.

10. Piotrovskiy K. B., Tarasova Z. N. *Starenie i stabilizatsiya sinteticheskikh kauchukov i vulkanizatorov* [Aging and stabilization of synthetic rubbers and vulcanizates]. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 264 p.

11. Loginova N. V., Gres A. T., Polozov G. I., Koval'chuk T. V., Osipovich N. P., Zheldakova R. A., Faletrov Y. V., Strakha I. S., Azarko I. I. Redox-active metal(II) complexes of sterically hindered phenolic ligands: antibacterial activity and reduction of cytochrome c. Part III. Copper(II) complexes of cycloaminomethyl derivatives of o-diphenols. *Polyhedron*, 2013, vol. 57, pp. 39–46.

12. Ksendzova G. A., Ostrovskaya N. I., Semenkova 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. *Zhurnal obshchey khimii* [Journal of General Chemistry], 2019, vol. 89, no. 3, pp. 357–365 (In Russian).

13. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika. V 2 chastyakh. Chast' 2. Kauchuki i ingrediyyenty* [Big reference book of a rubber production worker. In 2 parts. Part 2. Rubbers and ingredients]. Moscow, Tekhinform Publ., 2012. 735 p.

14. Ovcharov V. I., Burmistr M. V., Smirnov A. G., Tjutin V. A., Verbas V. V., Naumenko A. P. *Svoystva rezinovykh smesey i rezin: otsenka, regulirovaniye, stabilizatsiya* [Properties of rubber compounds and rubber: assessment, management, stabilization]. Moscow, SАНТ-ТМ Publ., 2001. 400 p.

15. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov: uchebnyy dlya vuzov* [Elastomeric material technology: textbook]. Moscow, Istek Publ., 2009. 502 p.

16. Feduykin D. L., Makhlis F. A. *Tekhnicheskkiye i tekhnologicheskkiye svoystva rezin* [Technical and technological properties of rubbers]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 240 p.

17. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Khlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Омск, Filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p.

Информация об авторах

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, доцент 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

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

Кротова Ольга Александровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

Шадыро Олег Иосифович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии свободнорадикальных процессов. Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (220030, 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» (220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 14, Республика Беларусь). E-mail: ksja-bn@tut.by

Information about the authors

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, 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

Prokopchuk Nikolay 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

Krotova Olga Aleksandrovna – PhD (Engineering), Senior 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 14.04.2021

УДК 678.046

**Ж. С. Шашок¹, Н. Р. Прокопчук¹, Е. П. Усс¹, А. В. Лешкевич¹, О. А. Кротова¹,
С. Н. Каюшников², С. А. Перфильева², О. В. Карманова³, С. Г. Тихомиров³**

¹Белорусский государственный технологический университет

²ОАО «Белшина»

³Воронежский государственный университет инженерных технологий

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК БУТИЛОВОГО РЕГЕНЕРАТА НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Определена эффективность применения добавок бутилового регенерата в составе эластомерных композиций на основе комбинации хлорбутилкаучука и натурального каучука. Установлено влияние типа и дозировки бутилового регенерата на пластозластические и вулканизационные свойства резиновых смесей, упруго-прочностные показатели резин и стойкость вулканизатов к термическому старению в среде воздуха. В композиции вводились два типа бутилового регенерата, полученные радиационным методом при дозах облучения 30 и 50 кГр, а также дополнительно подвергшиеся специальной обработке в лабораторном штифтовом экструдере холодного питания. Дозировка регенерата составляла 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Показана перспективность использования вторичного продукта в составе эластомерных композиций, что позволит снизить себестоимость выпускаемой продукции при сохранении основных качественных характеристик. Определено, что при введении в эластомерную композицию регенерата в дозировках 5,0 и 10,0 мас. ч. вязкость по Муни резиновых смесей изменяется на 2,4%, а время достижения оптимальной степени вулканизации на 1,4% по сравнению с композицией без добавки. При этом использование бутилового регенерата в указанных дозировках не оказывает существенного влияния на упруго-прочностные свойства резин и их стойкость к термическому старению по сравнению с резиной без регенерата.

Ключевые слова: бутиловый регенерат, эластомерная композиция, прочность, относительное удлинение, теплостойкость, структура вулканизата.

Для цитирования: Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., Усс Е. П., Лешкевич А. В., Кротова О. А., Каюшников С. Н., Перфильева С. А., Карманова О. В., Тихомиров С. Г. Влияние добавок бутилового регенерата на свойства эластомерных композиций // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 25–32.

**Zh. S. Shashok¹, N. R. Prokopchuk¹, E. P. Uss¹, A. V. Leshkevich¹, O. A. Krotova¹,
S. N. Kayushnikov², S. A. Perfilieva², O. V. Karmanova³, S. G. Tikhomirov³**

¹Belarusian State Technological University

²JSC “Belshina”

³Voronezh State University of Engineering Technologies

INFLUENCE OF BUTYL REGENERATE ADDITIVES ON PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS

The efficiency of application of additives of butyl regenerate in elastomeric compositions based on a combination of chlorobutyl and natural rubber has been investigated. The effect of the type and dosage of butyl regenerate on the plastoelastic and vulcanization properties of rubber compounds, elastic-strength indicators of rubbers and their resistance to thermal aging in air has been established. Two types of butyl regenerate were introduced into compositions, obtained by the radiation method at irradiation doses of 30 kGy (BR (30)) and 50 kGy (BR (50)), as well as additionally subjected to special processing in a laboratory pin type cold feed extruder. The dosage of the regenerate was 5.0; 10.0; 15.0 and 20.0 phr. The prospect of using a secondary product in elastomeric compositions was shown, which will reduce the cost of manufactured products while maintaining the main quality characteristics. It was determined that the introduction of the regenerate into elastomeric composition in dosages of 5.0 and 10.0 phr, the Mooney viscosity of rubber compounds changes by 2.4%, and the time to reach the optimal degree of vulcanization by 1.4% compared to the composition without additive. At the same time, the use of butyl regenerate in the indicated dosages does not significantly affect the elastic-strength properties of rubbers and their resistance to thermal aging in comparison with rubber without regenerate.

Key words: butyl regenerate, elastomeric composition, strength, elongation, heat resistance, vulcanizate structure.

For citation: Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R., Uss E. P., Leshkevich A. V., Krotova O. A., Kayushnikov S. N., Perfilieva S. A., Karmanova O. V., Tikhomirov S. G. Influence of butyl regenerate additives on properties of elastomeric compositions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 25–32 (In Russian).

Введение. Регенерат – пластичный материал, получаемый путем переработки изношенных резиновых изделий и отходов резинового производства, способный к вулканизации благодаря наличию в молекулах двойных связей. Он представляет собой смесь гель- и золь-фракций, где гель-фракция состоит из фрагментов вулканизационной сетки, а золь-фракция из фрагментов каучуковых цепей линейного и разветвленного строения [1].

Основным процессом получения регенерата является девулканизация, заключающаяся в деструкции вулканизационной сетки и макромолекул каучука при воздействии внешних факторов. При этом важным является достижение максимально возможной степени деструкции поперечных связей и минимально возможной деструкции основной цепи. Воздействие может осуществляться под действием кислорода воздуха, высоких температур, механической обработки и под воздействием специальных химических пластификаторов, а также посредством ионизирующего излучения. Возможность реакции как по серным или иным поперечным связям, так и по двойным связям главной цепи свидетельствует о сложности физико-химических процессов, лежащих в основе регенерации резины [2, 3].

Бутилкаучук (БК) получают сополимеризацией изобутилена и изопрена, причем содержание изопрена не превышает 3,0% мол. В связи с этим резины на основе БК обладают уникальными свойствами, такими как низкая газопроницаемость, хорошая термическая стабильность, высокая устойчивость к кислороду, озону и действию солнечной радиации. В результате наблюдается большое потребление данного полимера во всем мире, что обуславливает развитие технологии рециклинга. Вторичная переработка резин на основе бутилкаучука может быть проблематичной из-за наличия различных видов резин, полученных с использованием разнообразных вулканизирующих систем [4].

Источником получения бутилового регенерата являются отработанные диафрагменные камеры шинных заводов, представляющие собой смоляные вулканизаты бутилкаучука [5].

Известно [6], что бутилкаучук и его вулканизаты, имеющие в строении основной цепи четвертичный атом углерода, подвергаются в процессе радиационного излучения деструкции с разрывом макромолекул по закону случая. Это позволяет получать регенерат бутилкаучу-

ка методом радиационной деструкции. Пласто-эластические свойства регенерата определяются поглощенной дозой радиации. Вследствие отсутствия дополнительных агентов регенерации и мягчителей данный регенерат идентичен по составу исходной резине, что обуславливает его более высокое качество по сравнению с продуктами термомеханической переработки отходов бутилкаучука.

Основная часть. Целью работы являлось исследование влияния добавок бутилового регенерата на свойства эластомерных композиций на основе комбинации хлорбутилкаучука и натурального каучука (ХБК + НК) в соотношении 80:20.

Объектами исследования являлись наполненные эластомерные композиции, применяемые для производства герметизирующего слоя шин. В композиции вводились два типа бутилового регенерата, полученные путем радиационного воздействия дозами облучения 30 кГр (БР (30)) и 50 кГр (БР (50)), а также дополнительно подвергшиеся специальной обработке в лабораторном штифтовом экструдере холодного питания марки ЕЕК 45.14 М-12/70. Дозировка регенерата составляла 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука.

Определение вязкости по Муни осуществляли методом ротационной вискозиметрии в соответствии с ГОСТ Р 54552–2011 [7], кинетических параметров вулканизации – по ГОСТ Р 54547–2011 [8]. Упруго-прочностные характеристики образцов определяли на разрывной машине «Тензомер Т 220 DC» согласно ГОСТ 270–75 [9]. Стойкость образцов к термическому старению в среде воздуха оценивали по изменению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении после выдержки их в термостате при температуре 100°C в течение 72 ч, испытание проводили в соответствии с ГОСТ 9.024–74 [10]. Относительная погрешность измерений вышеуказанных методик не превышала 4,5% с вероятностью 0,95.

Вязкость перерабатываемого материала определяет динамику процесса переработки, т. е. служит мерой усилия, которое необходимо приложить к материалу для осуществления течения его с заданной скоростью на различных стадиях процесса [1]. Результаты исследований вязкости по Муни резиновых смесей на основе комбинации ХБК + НК с добавками регенерата представлены в табл. 1.

Таблица 1
**Вязкость по Муни резиновых смесей
 на основе ХБК + НК с добавками регенерата**

Дозировка регенерата	Начальная вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни
Без регенерата	104,0	53,9
5,0 мас. ч. БР (30)	88,5	55,2
5,0 мас. ч. БР (50)	87,9	55,0
10,0 мас. ч. БР (30)	83,9	57,7
10,0 мас. ч. БР (50)	80,7	57,8
15,0 мас. ч. БР (30)	84,0	60,4
15,0 мас. ч. БР (50)	84,2	60,2
20,0 мас. ч. БР (30)	84,2	61,1
20,0 мас. ч. БР (50)	85,2	61,5

Из представленных данных видно, что при введении в резиновую смесь на основе ХБК + НК добавок бутилового регенерата начальная вязкость по Муни уменьшается, но при этом с увеличением дозировки вторичного компонента вязкость по Муни резиновых смесей увеличивается. При этом выявлено, что при введении минимальной дозировки (5,0 мас. ч.) регенератов БР (50) и БР (30) вязкость смесей изменяется менее чем на 2,0 усл. ед. Муни. С увеличением содержания бутилового регенерата вязкость по Муни увеличивается на 7,0% (при введении 10,0 мас. ч.) и на 14,1% (при введении 20,0 мас. ч.).

Следует отметить, что использование в составе смесей бутилового регенерата, полученного при воздействии различных доз облучения, не приводит к существенным отличиям показателей вязкости по Муни резиновых смесей. Так, при введении регенерата БР (30) в дозировке 20,0 мас. ч. вязкость по Муни смеси составляет 61,1 усл. ед. Муни, а при использовании БР (50) в указанной дозировке – 61,5 усл. ед. Муни.

Изменение вязкости по Муни резиновых смесей на основе ХБК + НК при введении бутилового регенерата может быть связано с затруднением течения материала в направлении деформации сдвига из-за наличия в эластомерной матрице компонента, характеризующегося большим значением вязкости по Муни по сравнению с используемым каучуком.

Вулканизация – это комплекс физико-химических процессов, которые протекают в резиновой смеси, основным из которых является сшивание макромолекул каучука химическими связями различной энергии и природы в пространственную вулканизационную сетку [11]. На процесс вулканизации оказывают влияние все ингредиенты резиновой смеси. Исследуемые компоненты, полученные из сшитых

вулканизаторов, могут оказывать влияние на процесс образования химических и физических связей на различных стадиях процесса. В табл. 2 приведены результаты исследований кинетики вулканизации резиновых смесей на основе ХБК + НК с добавками регенерата.

Таблица 2
**Кинетические параметры вулканизации
 резиновых смесей на основе ХБК + НК
 с добавками регенерата**

Дозировка регенерата	M_L	M_H	t_{s2}	t_{90}	ΔS
Без регенерата	5,1	21,7	5,5	27,9	16,6
5,0 мас. ч. БР (30)	5,1	21,1	5,5	27,9	16,0
5,0 мас. ч. БР (50)	5,1	21,2	5,6	27,8	16,1
10,0 мас. ч. БР (30)	5,5	20,8	5,7	27,5	15,3
10,0 мас. ч. БР (50)	5,4	20,5	5,7	27,6	15,1
15,0 мас. ч. БР (30)	5,6	20,2	5,7	27,5	14,6
15,0 мас. ч. БР (50)	5,5	19,9	5,8	27,4	14,4
20,0 мас. ч. БР (30)	5,8	19,8	5,9	27,6	14,0
20,0 мас. ч. БР (50)	5,6	19,5	5,8	27,5	13,9

Примечание. M_L – минимальный крутящий момент, дН·м; M_H – максимальный крутящий момент, дН·м; t_{s2} – время, за которое минимальный крутящий момент изменяется на 2 единицы, мин; t_{90} – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин; ΔS – разница между максимальным и минимальным крутящим моментом, дН·м.

Время, необходимое для увеличения минимального крутящего момента на 2 единицы (t_{s2}), косвенно свидетельствует о стойкости резины к подвулканизации [11]. По результатам исследования выявлено, что с введением регенерата значение t_{s2} незначительно повышается, для смеси без регенерата значение показателя равно 5,5 мин, а для смеси с дозировкой регенерата 20,0 мас. ч. показатель t_{s2} равен 5,9 мин (с регенератом БР (30)) и 5,8 мин (с регенератом БР (50)). Наименьшее изменение стойкости резиновых смесей к подвулканизации выявлено при введении 5,0 мас. ч. бутилового регенерата, полученного с различной дозой облучения.

Анализ кинетических параметров процесса вулканизации показал, что введение в резиновую смесь на основе ХБК + НК бутилового регенерата приводит к незначительному уменьшению времени достижения оптимальной степени вулканизации резины. Так, в случае введения регенерата БР (30) в количестве 10,0 и 20,0 мас. ч. значения t_{90} составляют 27,5 и 27,6 мин, а для образца без регенерата показатель t_{90} равен 27,9 мин (изменение времени достижения оптимальной степени вулканизации составляет 1,4%).

По разности максимального и минимального крутящих моментов (ΔS) можно косвенно

судить о плотности сшивания вулканизатов. Установлено, что данный показатель в наибольшей степени уменьшается (на 16,4%) при использовании регенерата БР (50) в дозировке 20,0 мас. ч. по сравнению с образцом без регенерата (16,6 дН·м). При этом введение регенератов БР (30) и БР (50) в количестве 5,0 мас. ч. оказывает минимальное влияние на данный показатель (уменьшение составляет 3,6%).

Таким образом, результаты исследования кинетических параметров вулканизации резиновых смесей показали, что характер изменения процесса формирования пространственной структуры резин практически не имеет существенных отличий при использовании бутилового регенерата, полученного при дозах облучения 30 и 50 кГр. При введении 5,0 мас. ч. бутилового регенерата основные параметры процесса структурирования изменяются незначительно (изменение составляет менее 2,0%). Однако с увеличением содержания вторичного продукта в составе эластомерных композиций установлено уменьшение степени сшивания резин, что может оказывать отрицательное влияние на упруго-прочностные свойства вулканизатов и их стойкость к тепловому старению. В данном случае наличие в эластомерной матрице добавок бутилового регенерата, выполняющих функцию разбавителей, несколько затруднит процесс образования поперечных связей между макромолекулами каучука.

Поведение шитых эластомеров при деформировании характеризуется преобладанием упругой и высокоэластической деформации над пластической. Для сравнительной оценки упруго-прочностных показателей при введении в состав резиновых смесей новых ингредиентов определяют такие основные характеристики, как условное напряжение при заданном удлинении, условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и относительное остаточное удлинение после разрыва [11]. В табл. 3 приведены результаты определения основных упруго-прочностных свойств резин с исследуемыми добавками бутилового регенерата.

Установлено, что введение бутилового регенерата в эластомерные композиции независимо от его дозировки не оказывает существенного влияния на показатель условного напряжения при удлинении 300%. Значение условного напряжения для резины без регенерата составляет 4,7 МПа, а для резин с регенератом находится в пределах 4,6–5,1 МПа. В то же время показатель условной прочности при растяжении с увеличением содержания регенерата в резине с 10,0 до 20,0 мас. ч. уменьшается на 4,0–9,0%. При этом введение 5,0 мас. ч. ре-

генерата практически не оказывает влияния на прочность резин по сравнению с резиной без его добавки (показатель условной прочности при растяжении равен 10,0 МПа).

Таблица 3

Упруго-прочностные свойства резин на основе ХБК + НК с добавками регенерата

Дозировка регенерата	f_e , МПа	f_p , МПа	$\epsilon_{\text{разр}}$, %
Без регенерата	4,7	10,0	640
5,0 мас. ч. БР (30)	4,8	10,1	640
5,0 мас. ч. БР (50)	4,7	10,0	635
10,0 мас. ч. БР (30)	5,1	9,9	620
10,0 мас. ч. БР (50)	4,7	9,6	620
15,0 мас. ч. БР (30)	4,7	9,5	610
15,0 мас. ч. БР (50)	4,7	9,3	580
20,0 мас. ч. БР (30)	4,8	9,3	590
20,0 мас. ч. БР (50)	4,6	9,1	570

Примечание. f_e – условное напряжение при 300%-ном удлинении (модуль 300%), МПа; f_p – условная прочность при растяжении, МПа; $\epsilon_{\text{разр}}$ – относительное удлинение при разрыве, %.

Использование бутилового регенерата в составе резиновых смесей на основе ХБК + НК приводит к снижению эластических свойств резин, за исключением дозировки 5,0 мас. ч. Так, для резин с 10,0 мас. ч. регенерата показатель относительного удлинения при разрыве составляет 620%, а для резины без регенерата – 640%. В то же время для резин с 20,0 мас. ч. БР (30) показатель относительного удлинения при разрыве составляет 590%, а для БР (50) – 570%.

Таким образом выявлено, что использование бутилового регенерата в композициях на основе ХБК + НК в дозировках 5,0 и 10,0 мас. ч. не оказывает существенного влияния на упруго-прочностные свойства резин по сравнению с резиной без регенерата. Вулканизаты характеризуются практически равноценными показателями условного напряжения при удлинении 300% и условной прочностью при растяжении, уменьшение показателя относительного удлинения при разрыве составляет не более 4,7%.

Определяющим фактором, оказывающим влияние на прочностные свойства резин, является структура пространственной сетки вулканизатов, формируемая в процессе вулканизации [12, 13]. В связи с этим проведены исследования по определению показателей структуры резин, содержащих бутиловый регенерат (табл. 4).

Установлено, что введение в эластомерные композиции на основе комбинации каучуков ХБК + НК бутилового регенерата приводит к уменьшению плотности поперечного сшивания

резин. Так, для резины без регенерата показатель плотности поперечного сшивания составляет $3,49 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, а для резин с 5,0 мас. ч. регенерата типа БР (50) – $3,45 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ и БР (30) – $3,42 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. Следует отметить, что с увеличением содержания в композициях вторичного продукта переработки до 20,0 мас. ч. плотность поперечного сшивания резин уменьшается в 1,10 раза.

Таблица 4

Показатели пространственной сетки резин на основе ХБК + НК с добавками регенерата

Дозировка регенерата	M_c , кг/моль	$n \cdot 10^{-19}$, см ³	$\nu \cdot 10^4$, моль/см ³
Без регенерата	3421,8	1,58	3,49
5,0 мас. ч. БР (30)	3501,9	1,54	3,45
5,0 мас. ч. БР (50)	3521,1	1,52	3,42
10,0 мас. ч. БР (30)	3882,7	1,39	3,37
10,0 мас. ч. БР (50)	3987,4	1,37	3,31
15,0 мас. ч. БР (30)	4011,5	1,35	3,34
15,0 мас. ч. БР (50)	4029,7	1,36	3,30
20,0 мас. ч. БР (30)	4119,6	1,34	3,18
20,0 мас. ч. БР (50)	4200,6	1,33	3,16

Примечание. M_c – средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль; n – количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата, см³; ν – плотность поперечного сшивания, моль/см³.

При действии на эластомеры повышенной температуры происходит сшивание и деструкция макромолекул, деполимеризация, изменение степени насыщенности, выделение летучих продуктов, а на воздухе – также окисление, образование карбонильных и других кислородсодержащих групп. Характер и скорость этих процессов зависят от типа каучука, состава резиновой смеси, температуры. Воздействие температуры и кислорода воздуха приводит к распаду полисульфидных связей, при этом данный процесс происходит несоизмеримо быстрее окислительного распада макромолекул каучука. Термический распад полисульфидных связей сопровождается снижением степени их сульфидности и выделением серы, которая может в дальнейшем участвовать в образовании новых связей [1]. Введение бутилового регенерата оказывает непосредственное влияние на процессы изменения сульфидности связи и плотности пространственной сетки резин как на стадии вулканизации, так и при термическом старении.

Основная причина изменения свойств каучуков и резин под действием температуры – окисление и образование радикалов. Этот про-

цесс может быть охарактеризован по степени изменения физико-механических показателей [14, 15]. В табл. 5 приведены результаты исследования упруго-прочностных свойств резин после теплового старения.

Таблица 5

Упруго-прочностные свойства резин на основе ХБК + НК с добавками регенерата после теплового старения

Дозировка регенерата	f_e , МПа	f_p , МПа	$\epsilon_{\text{разр}}$, %
Без регенерата	4,7	10,0	640
5,0 мас. ч. БР (30)	4,8	10,1	640
5,0 мас. ч. БР (50)	4,7	10,0	635
10,0 мас. ч. БР (30)	5,1	9,9	620
10,0 мас. ч. БР (50)	4,7	9,6	620
15,0 мас. ч. БР (30)	4,7	9,5	610
15,0 мас. ч. БР (50)	4,7	9,3	580
20,0 мас. ч. БР (30)	4,8	9,3	590
20,0 мас. ч. БР (50)	4,6	9,1	570

Примечание. f_e – условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа; f_p – условная прочность при растяжении, МПа; $\epsilon_{\text{разр}}$ – относительное удлинение при разрыве, %.

В результате проведенных исследований выявлено, что при воздействии повышенной температуры для резин на основе ХБК + НК значение показателя условного напряжения при удлинении повышается в среднем на 17,0%.

Упруго-прочностные свойства вулканизатов с 5,0 и 10,0 мас. ч. регенерата практически не изменяются при воздействии температурно-силовых полей по сравнению с резиной без добавки (значение показателя условной прочности при растяжении для резины без регенерата составляет 10,0 МПа, а для резин с указанными дозировками – 9,6–10,1 МПа; показатель относительного удлинения при разрыве для резины без регенерата равен 640%, а для резин с добавками регенерата – 640–620%). При дальнейшем увеличении содержания регенерата в композиции определено ухудшение прочностных и эластических свойств.

На основании полученных данных выявлены изменения основных упруго-прочностных показателей резин при тепловом старении (табл. 6). Определено, что введение регенерата в дозировках 5,0 и 10,0 мас. ч. позволяет получать резины, не уступающие по стойкости к тепловому старению резине без регенерата (исключение составляет вулканизат, содержащий регенерат типа БР (50) в дозировке 10,0 мас. ч.). Так, значение изменения условной прочности при растяжении для резины без регенерата составляет +2,0%, в то время как для резин,

содержащих регенерат в дозировке 5,0 мас. ч. условная прочность при растяжении после воздействия повышенной температуры не изменилась, а при дозировке 10,0 мас. ч. значение S_{σ} находится в пределах 1,0–2,1%.

Таблица 6

Изменение относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении исследуемых резин на основе ХБК + НК с добавками регенерата после теплового старения

Дозировка регенерата	Изменение относительного удлинения при разрыве S_{ϵ} , %	Изменение условной прочности при растяжении S_{σ} , %
Без регенерата	-9,4	+2,0
5,0 мас. ч. БР (30)	-10,9	-
5,0 мас. ч. БР (50)	-10,2	-
10,0 мас. ч. БР (30)	-10,9	+1,0
10,0 мас. ч. БР (50)	-10,5	+2,1
15,0 мас. ч. БР (30)	-11,5	+4,2
15,0 мас. ч. БР (50)	-10,3	+3,2
20,0 мас. ч. БР (30)	-13,6	+4,3
20,0 мас. ч. БР (50)	-8,8	-

В то же время анализ показателей изменения относительного удлинения при разрыве резин показал, что наименьшее ухудшение эластических свойств при использовании бутилового регенерата в составе эластомерных композиций на основе комбинации ХБК + НК выявлено при введении бутилового регенерата, полученного при дозе облучения 50 кГр. Показатель изменения относительного удлинения при разрыве для резины без добавки регенерата составляет -9,4%, а для композиций с указанным типом бутилового регенерата значение S_{ϵ} находится в пределах от -10,2% для композиций с БР (50) в дозировке 5,0 мас. ч. до -8,8% в дозировке 20,0 мас. ч.

Таким образом, результаты исследований упруго-прочностных свойств резин и их стой-

кости к тепловому старению показали, что при введении в состав эластомерных композиций на основе комбинации каучуков ХБК + НК в дозировках 5,0 и 10,0 мас. ч. бутилового регенерата, полученного при дозах облучения 30 и 50 кГр, не происходит существенных ухудшений прочностных и эластических показателей вулканизатов, а также их стойкости к воздействию повышенной температуры.

Заключение. Доказана возможность использования бутилового регенерата в дозировках 5,0 и 10,0 мас. ч. в составе эластомерных композиций на основе комбинации ХБК + НК. Показано, что при введении регенерата в эластомерную композицию вязкость по Муни резиновых смесей увеличивается на 2,4%, а время достижения оптимальной степени вулканизации – на 1,4% по сравнению с композицией без добавки. Выявлено, что использование бутилового регенерата в указанных дозировках не оказывает существенного влияния на упруго-прочностные свойства резин по сравнению с резиной без регенерата: вулканизаты характеризуются практически равноценными показателями условного напряжения при удлинении 300% и условной прочности при растяжении, уменьшение показателя относительного удлинения при разрыве составляет не более 4,7%. Определено, что при введении в состав эластомерных композиций на основе ХБК + НК и БР в дозировках 5,0 и 10,0 мас. ч. бутилового регенерата не происходит ухудшения стойкости резин к тепловому старению. Использование вторичного продукта в составе эластомерных композиций позволяет снизить себестоимость выпускаемой продукции при сохранении основных качественных характеристик.

Данная работа проведена в рамках выполнения задания ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», а также технического сотрудничества с федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий».

Список литературы

1. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истек, 2009. 504 с.
2. Тимофеева С. С. Защита литосферы и обращение с опасными отходами. Иркутск: ИрГТУ, 2012. 159 с.
3. Kenawy S. H., Khalil A. M. Reclaiming Waste Rubber for a Green Environment // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2021. Vol. 11, issue 1. P. 8413–8423.
4. Sandra R. Scagliusi, Elisabeth C. L. Cardoso, Ademar B. Lugao. Radiation-induced degradation of butyl rubber vulcanized by three different crosslinking systems // *Radiation Physics and Chemistry*. 2012. Vol. 88. P. 991–994.
5. Хакимуллин Ю. Н. Структура, свойства и применение радиационных регенератов резин на основе бутилкаучука: монография. Казань: Изд-во Казан. гос. ун-та, 2011. 187 с.

6. Zaharescu T., Cazac S., Jipa S. Assessment on radiochemical recycling of butyl rubber // *Nucl. Meth. in Phys. Res.* 2001. No. 185. P. 360–364.
7. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552–2011. Введ. 01.07.2013. М.: Стандартиформ, 2013. 22 с.
8. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров: ГОСТ Р 54547–2011. Введ. 29.11.2011. М.: Стандартиформ, 2015. 16 с.
9. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. Взамен ГОСТ 270–64. Введ. 01.01.76. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
10. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. Взамен ГОСТ 271–67. Введ. 01.07.75. М.: Изд-во стандартов, 1974. 12 с.
11. Овчаров В. И., Бурмистр М. В., Тютин В. А. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. М.: САНТ-ТМ, 2001. 400 с.
12. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
13. Mark J. E., Burak E., Eirich F. R. *Science and Technology of Rubber*. San Diego, Academic Press, 2005. 768 p.
14. Шутилин Ю. Ф. *Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров*. Воронеж: Воронеж. гос. тех. акад., 2003. 871 с.
15. *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance* / edited by John S. Dick. Munich: Hanser Publishers, 2001. 567 p.

References

1. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Istek Publ., 2009. 504 p.
2. Timofeyeva S. S. *Zashchita litosfery i obrashcheniye s opasnymi otkhodami* [Lithosphere protection and hazardous waste management]. Irkutsk, IrGTU Publ., 2012. 159 p.
3. Kenawy S. H., Khalil A. M. Reclaiming Waste Rubber for a Green Environment. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2021, vol. 11, issue 1, pp. 8413–8423.
4. Sandra R. Scagliusi, Elisabeth C. L. Cardoso, Ademar B. Lugao. Radiation-induced degradation of butyl rubber vulcanized by three different crosslinking systems. *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, vol. 88, pp. 991–994.
5. Khakimullin Yu. N. *Struktura, svoystva i primeneniye radiatsionnykh regeneratov rezin na osnove butilkauchuka: monografiya* [Structure, properties and application of radiation regenerators of rubbers based on butyl rubber]. Kazan, Izdatel'stvo Kazanskogo gosudarstvennogo universiteta Publ., 2011. 187 p.
6. Zaharescu T., Cazac S., Jipa S. Assessment on radiochemical recycling of butyl rubber. *Nucl. Meth. in Phys. Res.* 2001, no. 185, pp. 360–364.
7. GOST 54552–2011. Rubbers and Rubber Compounds. Determination of the viscosity, the stress relaxation, and the preure characteristics of a rubber with the use of a Mooney viscosimeter. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 22 p. (In Russian).
8. GOST 54547–2011. Rubber mixtures. Determination of vulcanization characteristics using rotorless rheometers. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 16 p. (In Russian).
9. GOST 270–75. Rubber. Method for determining elastic tensile properties. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
10. GOST 9.024–74. Rubber. Test methods for resistance to thermal aging. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 12 p. (In Russian).
11. Ovcharov V. I., Burmistr M. V., Tyutin V. A. *Svoystva rezinovykh smesey i rezin: otsenka, regulirovaniye, stabilizatsiya* [Properties of rubber compounds and rubber: assessment, management, stabilization]. Moscow, SАНТ-ТМ Publ., 2001. 400 p.
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. Mark J. E., Burak E., Eirich F. R. *Science and Technology of Rubber*. San Diego, Academic Press, 2005. 768 p.
14. Shutilin Yu. F. *Spravochnoye posobiye po svoystvam i primeneniyu elastomerov* [Handbook on the properties and use of elastomers]. Voronezh, Voronezhskaya gosudarstvennaya tekhnicheskaya akademiya Publ., 2003. 871 p.
15. *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*. Edited by John S. Dick. Munich, Hanser Publishers, 2001. 567 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: shashok@belstu.by

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, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Лешкевич Анастасия Владимировна – ассистент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nastyonke@mail.ru

Кротова Ольга Александровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

Каюшников Сергей Николаевич – кандидат технических наук, начальник инженерно-технического центра. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: vdv90@mail.ru

Перфильева Светлана Александровна – заместитель начальника лаборатории. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: svetaperfileva12@gmail.com

Карманова Ольга Викторовна – доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности. Воронежский государственный университет инженерных технологий (394036, г. Воронеж, пр-т Революции, 19, Российская Федерация). E-mail: karolga@mail.ru

Тихомиров Сергей Германович – доктор технических наук, профессор кафедры информационных и управляющих систем. Воронежский государственный университет инженерных технологий (394036, г. Воронеж, пр-т Революции, 19, Российская Федерация). E-mail: tikhomirov_57@mail.ru

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: shashok@belstu.by

Prokopchuk Nikolay 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), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Leshkevich Anastasiya Vladimirovna – Assistant Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nastyonke@mail.ru

Krotova Olga Aleksandrovna – PhD (Engineering), Senior 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

Kayushnikov Sergey Nikolaevich – PhD (Engineering), Head of Engineering and Technical Center. JSC “Belshina” (Minskoe shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: vdv90@mail.ru

Perfileva Svetlana Aleksandrovna – Deputy Head of the Laboratory. JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: svetaperfileva12@gmail.com

Karmanova Olga Viktorovna – DSc (Engineering), Head of the Department of Organic Compounds Technology, Polymer Processing and Technological Safety. Voronezh State University of Engineering Technologies (19, Revolutsii Ave., 394036, Voronezh, Russian Federation). E-mail: karolga@mail.ru

Tikhomirov Sergey Germanovich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Organic Compounds Technology, Polymer Processing and Technological Safety. Voronezh State University of Engineering Technologies (19, Revolutsii Ave., 394036, Voronezh, Russian Federation). E-mail: tikhomirov_57@mail.ru

Поступила 12.04.2021

УДК 678.028.2

А. А. Габрус¹, С. Н. Каюшников¹, А. Ю. Люштык¹,
Ж. С. Шашок², Е. П. Усс²

¹ОАО «Белшина»

²Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ВУЛКАНИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА РЕЗИН

Работа посвящена исследованию влияния тепловых режимов вулканизации на изменение основных кинетических параметров структурирования и физико-механических показателей обкладочных резиновых смесей и резин на их основе. В качестве объектов исследования использовались эластомерные композиции на основе натурального каучука, предназначенные для изготовления каркаса и брекера грузовых шин. Анализ кинетических параметров вулканизации обкладочных резиновых смесей показал, что, с одной стороны, повышение температуры способствует ускорению процесса их структурирования, а это проявляется в увеличении общей скорости вулканизации. С другой стороны, ужесточение температурного режима вулканизации нарушает регулярность пространственной структуры вследствие активизации побочных процессов, что приводит к снижению показателей упруго-прочностных свойств резин и эластичности по отскоку. Аналогичные зависимости изменения свойств обкладочных эластомерных композиций определены и при варьировании продолжительности вулканизации. При выборе окончательного теплового режима вулканизации автопокрышек прежде всего необходимо учитывать результаты комплексной оценки важнейших свойств основных составных элементов изделия.

Ключевые слова: резиновая смесь, вулканизация, каркас, брекер, тепловой режим, кинетика, свойство.

Для цитирования: Габрус А. А., Каюшников С. Н., Люштык А. Ю., Шашок Ж. С., Усс Е. П. Влияние тепловых режимов вулканизации на свойства резин // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 33–38.

A. A. Habrus¹, S. N. Kayushnikov¹, A. Yu. Lyushtyk¹,
Zh. S. Shashok², E. P. Uss²

¹JSC “Belshina”

²Belarusian State Technological University

INFLUENCE OF THERMAL VULCANIZATION MODES ON RUBBER PROPERTIES

The article is devoted to the study of the influence of thermal modes of vulcanization on the change in the main kinetic parameters of structuring and physical and mechanical parameters of lining rubber compounds and rubbers based on them. The objects of the study were elastomeric compositions based on natural rubber, intended for the manufacture of the carcass and breaker of truck tires. The analysis of the kinetic parameters of vulcanization for lining rubber compounds showed that increase in temperature accelerates the process of their structuring, which is manifested in an increase in the overall rate of vulcanization. On the other hand, the toughening of the temperature mode of vulcanization violates the regularity of the spatial structure due to the activation of side processes, which leads to a decrease in the indicators of the elastic-strength properties of rubbers and the rebound elasticity. Similar dependences of changes in the properties of covering elastomeric compositions were determined with varying the duration of vulcanization. When choosing the final thermal mode of tire vulcanization, first of all, it is necessary to take into account the results of a comprehensive assessment of the most important properties of the main constituent elements of the product.

Key words: rubber compound, vulcanization, carcass, breaker, thermal mode, kinetics, property.

For citation: Habrus A. A., Kayushnikov S. N., Lyushtyk A. Yu., Shashok Zh. S., Uss E. P. Influence of thermal vulcanization modes on rubber properties. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 33–38 (In Russian).

Введение. Вулканизация является заключительной стадией процесса изготовления резиновых изделий. Выбор режима вулканизации определяет во многом качество готового изделия.

При этом следует учитывать, что технологические параметры вулканизации массивных резиновых изделий существенно отличаются от параметров изготовления других изделий.

В связи с этим при выборе режима вулканизации толстостенных изделий важно учитывать свойства среды, температуру и давление [1–3].

Использование высоких температур вулканизации позволяет интенсифицировать процесс изготовления изделий и повысить производительность оборудования. Однако при вулканизации толстостенных изделий возникают определенные трудности. Повышение температуры вследствие малой теплопроводности резины приводит к неравномерности распределения тепловых полей по толщине изделий, что негативно отразится на комплексе их физико-механических свойств. Для уменьшения неоднородности свойств при вулканизации толстостенных изделий целесообразно применять относительно невысокие температуры, что увеличит продолжительность вулканизации и энергозатраты при производстве эластомерных материалов [4, 5]. Таким образом, подбор эффективного режима вулканизации толстостенных изделий является важной и актуальной задачей получения высококачественных изделий.

Основная часть. Цель работы – определить влияние тепловых режимов вулканизации на изменение основных кинетических параметров структурирования и физико-механических показателей шинных резиновых смесей и резин на их основе.

Объектом исследования являлись эластомерные композиции на основе натурального каучука, предназначенные для изготовления металлокордного каркаса и брекера грузовых шин. Определение кинетики вулканизации исследуемых резиновых смесей проводили на безроторном реометре MDR 2000 фирмы Alpha Technologies согласно ГОСТ Р 54547–2011 [6]. Основные физико-механические показатели обкладочных резин до и после термического старения в воздушной среде оценивали в соответствии с ГОСТ 270–75, 263–75, 27110–86 [7–9]. Относительная ошибка полученных результатов не превышала 4,7% при вероятности 0,95.

Для оценки технологических и вулканизационных свойств резиновых смесей используется, прежде всего, реометрическая кривая, дающая информацию о продолжительности индукционного периода вулканизации, продолжительности вулканизации до достижения оптимума, плато вулканизации. В приборах нового поколения эта информация выдается как в графическом, так и в математически обработанном цифровом виде. Кроме основной информации, из результатов реометрических испытаний могут быть извлечены и дополнительные данные, позволяющие более полно охарактеризовать и спрогнозировать свойства резиновых смесей и вулканизатов, а также

глубже проникнуть в механизм процесса вулканизации [10, 11].

Основные вулканизационные показатели обкладочных резиновых смесей, полученные при разных температурных параметрах испытания приведены в табл. 1. Установлено, что для исследуемых резиновых смесей с увеличением температуры вулканизации уменьшаются значения минимального крутящего момента, характеризующего вязкость смесей при заданной температуре. В данном случае показатель минимального крутящего момента M_L для каркасных смесей снижается от 2,66 до 2,29 дН·м, а для брекерных – от 2,73 до 2,39 дН·м. В то же время определено неоднозначное влияние температуры вулканизации на изменение максимального крутящего момента обкладочных резин, используемого для оценки упруго-прочностных свойств вулканизатов. Так, для каркасных резин наибольшее значение (23,00 дН·м) максимального крутящего момента выявлено при температуре вулканизации 170°C, а наименьшее (21,22 дН·м) – при температуре вулканизации 160°C. При этом для брекерных резин наблюдается снижение показателя максимального крутящего момента M_H от 26,00 до 22,60 дН·м при увеличении температуры от 143 до 170°C.

Необходимо отметить, что повышение температуры вызывает опасность скорчинга резиновых смесей и в итоге приводит к потере ими необходимых технологических и эксплуатационных свойств [12, 13]. Показано, что стойкость обкладочных смесей к подвулканизации снижается до 1,05 мин, что может потребовать корректировки рецептурного состава композиций. Аналогичная зависимость определена также для показателя времени достижения оптимальной степени вулканизации резин.

Определено, что увеличение температуры вулканизации ведет к некоторому изменению пространственной сетки исследуемых резин. Показатель приращения крутящего момента ΔS позволяет косвенно охарактеризовать плотность сшивания вулканизатов [11]. Так, для каркасных резин установлено изменение показателя ΔS от температуры вулканизации по кривой с экстремумом. Наименьшее значение (18,89 дН·м) данного показателя выявлено у резины, полученной при температуре вулканизации 160°C. Для брекерных резин с увеличением температуры вулканизации от 143 до 170°C происходит снижение показателя плотности сшивки на 13,1%, что может свидетельствовать о протекании процессов деструкции в исследуемых образцах. Анализ характера изменения вулканизационных параметров показал, что значения тангенса угла механических потерь при минимальном и максимальном крутя-

щих моментах для обкладочных смесей увеличиваются с повышением температуры вулканизации, за исключением показателя $\text{tg}\delta$ (M_H) каркасных резин.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что температура оказывает определяющее влияние на кинетические параметры процесса вулканизации. С одной стороны, повышение температуры способствует ускорению формирования действительного агента вулканизации и его участия в образовании подвесок и поперечных связей вулканизаторов, что увеличивает общую скорость вулканизации (табл. 1). С другой стороны, вулканизация представляет собой сложный физико-химический процесс, который сопровождается не только сшиванием макромолекул каучука химическими связями различной энергии и природы, но и нарушением регулярности полимерной цепи вследствие протекания побочных процессов (окисление, циклизация, изомеризация, разветвление макромолекул и др.). Развитие таких процессов определяется, прежде всего, условиями вулканизации и рецептурным составом эластомерной композиции [13, 14]. Характер изменения показателей M_H , ΔS в зависимости от температуры вулканизации свидетельствует об увеличении доли процессов, приводящих к неоднородности пространственной структуры, что будет ухудшать некоторые физико-механические характеристики исследуемых резин.

В табл. 2 приведены результаты исследования влияния температурно-временных параметров вулканизации на физико-механические характеристики обкладочных резин. Анализ результатов упруго-прочностных свойств об-

кладочных резин до теплового старения показал, что для каркасных резин при температуре 143°C с увеличением времени вулканизации повышается показатель условного напряжения при 300%-ном удлинении на 11,4% (от 16,6 до 18,5 МПа), при этом уменьшается на 9,2% условная прочность при растяжении (от 24,9 до 22,6 МПа) и на 18,2% (от 440 до 360%) относительное удлинение при разрыве. Выявленный характер изменения свойств может быть связан с увеличением густоты сетки поперечных связей, затрудняющей ориентацию молекулярных сегментов при растяжении. При температуре 160°C время вулканизации оказывает значительное влияние на условное напряжение при 300%-ном удлинении. Так, наибольший показатель условного напряжения при удлинении 300% имеет каркасная резина, полученная при времени вулканизации 20 мин (17,5 МПа), наименьшие значения выявлены при вулканизации в течение 10 и 90 мин (15,7 и 15,2 МПа соответственно). При этом с увеличением времени вулканизации уменьшается на 19,0% условная прочность при растяжении. Выявлено, что наилучшими эластическими свойствами характеризуется резина, полученная при времени вулканизации 10 мин (значение указанного показателя составляет 440%), наименьшими – при времени вулканизации 90 мин (показатель равен 360%). Определено, что при дальнейшем увеличении температуры до 170°C и продолжительности вулканизации до 40 мин проявляется аналогичная тенденция изменения упруго-прочностных характеристик каркасных резин в зависимости от времени вулканизации, как и при температуре 160°C .

Таблица 1

Основные вулканизационные показатели обкладочных резиновых смесей

Температура, $^\circ\text{C}$	Показатели								
	M_L , дН·м	M_H , дН·м	t_{s2} , мин	t_{50} , мин	t_{90} , мин	R_h , дН·м/мин	ΔS , дН·м	$\text{tg}\delta$ (M_H)	$\text{tg}\delta$ (M_L)
Назначение смеси – каркас									
143	2,66	22,73	8,46	14,22	23,23	1,72	20,07	0,095	0,560
160	2,33	21,22	2,25	4,13	7,28	4,90	18,89	0,090	0,592
170	2,29	23,00	1,08	2,10	4,10	9,68	20,71	0,091	0,607
Назначение смеси – брекер									
143	2,73	26,00	8,01	13,35	24,09	2,05	23,27	0,085	0,527
160	2,47	24,49	2,08	3,53	7,11	6,10	22,02	0,090	0,551
170	2,39	22,60	1,05	1,55	3,32	11,16	20,21	0,098	0,556

Примечание. M_L – минимальный крутящий момент, дН·м; M_H – максимальный крутящий момент, дН·м; t_{s2} – время увеличения минимального крутящего момента на 2 единицы, мин; t_{50} – время достижения заданной степени вулканизации, мин; t_{90} – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин; R_h – скорость вулканизации, дН·м/мин; ΔS – разница между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН·м; $\text{tg}\delta$ (M_H) – тангенс угла механических потерь при максимальном крутящем моменте; $\text{tg}\delta$ (M_L) – тангенс угла механических потерь при минимальном крутящем моменте.

Таблица 2

Технические характеристики обкладочных резин до и после теплового старения

Показатель	Показатели обкладочных резин, свулканизованных при различных температурно-временных параметрах												
	143°C				160°C					170°C			
	30 мин	40 мин	60 мин	90 мин	10 мин	20 мин	30 мин	60 мин	90 мин	5 мин	10 мин	20 мин	40 мин
Назначение смеси – каркас													
f_{ϵ}	16,6	17,2	17,3	18,5	15,7	17,5	17,1	15,6	15,2	14,7	16,1	15,9	13,4
f	24,9	23,7	22,3	22,6	23,7	22,4	22,1	20,1	19,2	23,2	22,6	20,6	19,2
ϵ	440	400	370	360	440	390	390	390	360	450	400	380	400
H	77	77	77	78	77	77	76	75	75	74	74	73	72
\mathcal{E}	43	42	40	38	41	40	38	36	32	38	35	34	31
Назначение смеси – брекер													
f_{ϵ}	18,7	19,0	20,3	20,1	17,1	18,8	19,5	17,3	15,8	16,1	17,4	17,0	15,6
f	24,8	23,2	22,3	21,9	23,0	21,8	21,7	20,5	18,5	24,3	21,2	20,7	19,1
ϵ	440	390	340	350	410	360	350	360	350	450	400	370	390
H	74	75	75	77	75	75	75	74	75	76	75	73	72
\mathcal{E}	43	43	41	39	41	40	37	36	33	42	40	35	32

Примечание. f_{ϵ} – условное напряжение при удлинении 300%, МПа; f – условная прочность при растяжении, МПа; ϵ – относительное удлинение при разрыве, %; H – твердость, усл. ед. Шор А; \mathcal{E} – эластичность по отскоку.

Таким образом, в результате определения упруго-прочностных свойств каркасных резин выявлено, что при более высоких температурах вулканизации (160 и 170°C) по истечении определенного времени вулканизации в объеме эластомерной матрицы процесс деструкции преобладает над процессом структурирования, что и приводит к снижению прочностных показателей резин.

Для брекерных резин выявлено, что при температуре 143°C время вулканизации не оказывает существенного влияния на условное напряжение при 300%-ном удлинении (изменение не превышает 7,4%). Однако с увеличением времени процесса вулканизации при данной температуре происходит снижение условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве до 22,7%. В то же время при температуре вулканизации 160°C наиболее чувствительным параметром продолжительности вулканизации является условное напряжение при 300%-ном удлинении. В данном случае изменение условного напряжения резин достигает 16,0%. Так, наибольшее значение условного напряжения при удлинении 300% для резины, полученной в течение 30 мин, равно 19,5 МПа, а наименьшее для резины, свулканизованной в течение 90 мин, – 15,8 МПа. С увеличением времени вулканизации также уменьшается на 19,6% условная прочность при растяжении. Характер изменения прочностных свойств может быть обусловлен изменением структуры пространственной сетки, влияющей

на конформационные переходы молекулярных цепей при деформации. Сравнительный анализ значений относительного удлинения при разрыве показал, что эластические свойства резины при температуре 160°C с увеличением времени вулканизации уменьшаются и находятся в пределах 410–350%. Аналогичная зависимость снижения прочностных характеристик от времени вулканизации установлена для брекерных резин и при температуре 170°C. Такой характер изменения свойств, прежде всего, может быть обусловлен увеличением доли побочных реакций вулканизации, приводящих к распаду и перегруппировке полисульфидных поперечных связей, модификации молекул каучука.

Результаты исследований твердости по Шору А обкладочных резин показали, что значения данного показателя изменяются незначительно в зависимости от температурно-временных параметров вулканизации. Так, при варьировании технологических режимов вулканизации твердость образцов каркасных и брекерных резин находится в пределах ± 4 усл. ед. Шор А.

Для характеристики эластических свойств резины при быстрых однократных деформациях ее часто подвергают испытанию на удар. Показателем эластичности при ударе является отношение работы, возвращаемой деформированным при ударе образцом, к работе, затраченной на эту деформацию при ударе, что численно равно отношению высоты отскока свободно падающего на резиновый образец маятника к высоте его падения. Иногда этот

показатель называют полезной упругостью при ударной нагрузке [15]. Сравнительный анализ данных, полученных при определении эластичности по отскоку исследуемых резин, показал, что с повышением температуры и времени вулканизации данный показатель уменьшается на 4,7–7,3% для каркасных резин и на 4,7–23,8% для брекерных резин. Наибольшей эластичностью по отскоку характеризуются обкладочные резины, свулканизованные при температуре 143°C. При этом значение показателя изменяется в диапазоне от 43 до 38% в зависимости от времени структурирования.

Таким образом, на основании проведенных исследований определено, что получение высококачественных изделий из эластомеров невозможно без правильного подбора технологических режимов вулканизации. Установлено, что с повышением температуры и продолжитель-

ности структурирования эластомерных композиций повышается доля побочных реакций, что приводит к изменению пространственной структуры вулканизатов и может ухудшать их физико-механические показатели.

Заключение. Установлено, что повышение температуры вулканизации способствует увеличению скорости процесса и позволяет снизить энергозатраты при производстве изделий. Однако следует учитывать ухудшение свойств резин при использовании высоких температур и большой продолжительности вулканизации обкладочных смесей вследствие развития процессов, приводящих к неоднородности структуры резин на их основе. Выбор окончательного теплового режима вулканизации многослойных изделий необходимо проводить по результатам оценки комплекса важнейших свойств составных элементов изделия.

Список литературы

1. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истек, 2009. 504 с.
2. Минигалиев Т. Б., Дорожкин В. П. Технология резиновых изделий. Казань: КГТУ, 2009. 236 с.
3. Лукомская А. И. Технология вулканизации шин и резиновых технических изделий. М.: Высш. шк., 1971. 205 с.
4. Моделирование кинетики неизотермической вулканизации массивных резиновых изделий / В. И. Молчанов [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 100–104.
5. Аветисян А. Л., Вольнов А. А. Методы нагрева и прессования шин при вулканизации и перспективы их использования в условиях роста цен на энергоресурсы // Вопросы практической технологии изготовления шин. 2002. № 2. С. 89–92.
6. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров: ГОСТ Р 54547–2011. Введ. 29.11.2011. М.: Стандартинформ, 2015. 16 с.
7. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. Взамен ГОСТ 270–64. Введ. 01.01.76. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
8. Резина. Методы определения твердости по Шору А: ГОСТ 263–75. Взамен ГОСТ 263–53. Введ. 01.01.1977. М.: Изд-во стандартов, 1975. 7 с.
9. Резина. Метод определения эластичности по отскоку на приборе типа Шоба: ГОСТ 27110–86 (СТ СЭВ 108–85). Введ. 01.07.87. М.: Изд-во стандартов, 1987. 11 с.
10. Шайдаков В. В. Свойства и испытания резин. М.: Химия, 2002. 227 с.
11. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
12. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
13. Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.
14. Мартин Дж. М., Смит У. К. Производство и применение резинотехнических изделий. СПб.: Профессия, 2006. 477 с.
15. Бергштейн Л. А. Лабораторный практикум по технологии резины. Л.: Химия, 1989. 248 с.

References

1. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Istek Publ., 2009. 504 p.
2. Minigaliev T. B., Dorozhkin V. P. *Tekhnologiya rezinovykh izdeliy* [Technology of rubber products]. Kazan, KSTU Publ., 2009. 236 p.
3. Lukomskaya A. I. *Tekhnologiya vulkanizatsii shin i rezinovykh tekhnicheskikh izdeliy* [Technology of vulcanization of tires and rubber technical products]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1971. 205 p.

4. Molchanov V. I., Karmanova O. V., Tikhomirov S. G., Pyatakov Yu. V., Kasperovich A. V. Modeling the kinetics of nonisothermal vulcanization of massive rubber products. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4: Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 100–104 (In Russian).
5. Avetisyan A. L., Volnov A. A. Methods of heating and pressing tires during vulcanization and the prospects for their use in conditions of rising prices for energy resources. *Voprosy prakticheskoy tekhnologii izgotovleniya shin* [Questions of practical tire manufacturing technology], 2002, no. 2, pp. 89–92 (In Russian).
6. GOST 54547–2011. Rubber mixtures. Determination of vulcanization characteristics using rotorless rheometers. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 16 p. (In Russian).
7. GOST 270–75. Rubber. Method for determining elastic tensile properties. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
8. GOST 263–75. Rubber. Shore A hardness determination method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 7 p. (In Russian).
9. GOST 27110–86. Rubber. Method for determining the rebound elasticity using a Shoba-type device. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1987. 11 p. (In Russian).
10. Shaidakov V. V. *Svoystva i ispytaniya rezin* [Properties and testing of rubbers]. Moscow, Khimiya Publ., 2002. 227 p.
11. Averko-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.
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. Fedyukin D. L., Makhlis F. A. *Tekhnicheskiye i tekhnologicheskkiye svoystva rezin* [Technical and technological properties of rubbers]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 240 p.
14. Martin J. M., Smith W. K. *Proizvodstvo i primeneniye rezinotekhnicheskikh izdeliy* [Production and application of rubber products]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2006. 477 p.
15. Bergshteyn L. A. *Laboratornyy praktikum po tekhnologii reziny* [Laboratory workshop on rubber technology]. Leningrad, Khimiya Publ., 1989. 248 p.

Информация об авторах

Габрусь Александра Александровна – инженер-технолог технологического сектора массовых шин центральной заводской лаборатории инженерно-технического центра. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: sasha21596@mail.ru

Каюшников Сергей Николаевич – кандидат технических наук, начальник инженерно-технического центра. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: vdv90@mail.ru

Люштык Андрей Юрьевич – главный химик – начальник лаборатории. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: jb133xxxx@gmail.com

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

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, доцент 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

Habrus Aleksandra Aleksandrovna – Process Engineer of the Technological Sector of Mass Tires of Central Factory Laboratory of Engineering and Technical Center. JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: sasha21596@mail.ru

Kayushnikov Sergey Nikolaevich – PhD (Engineering), Head of the Engineering and Technical Center. JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: vdv90@mail.ru

Lyushtyk Andrey Yur'yevich – Chief Chemist – Head of the Laboratory. JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: jb133xxxx@gmail.com

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

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Поступила 05.04.2021

УДК 678.046

Ж. С. Шашок

Белорусский государственный технологический университет

**СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БНКС-18
С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ
И УСИЛИВАЮЩИМ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ**

Определено влияние трех наноструктурных углеродных материалов (нефункционализированного УНМ1 и функционализированных УНМ2 и УНМ3 кислородсодержащими и аминогруппами) на упруго-прочностные свойства и стойкость резин на основе БНКС-18 с высокоактивным техническим углеродом к тепловому старению. Исследована структура вулканизатов до и после теплового старения методом равновесного набухания. В качестве объектов исследования использованы композиции на основе полярного каучука специального назначения БНКС-18, наполненные усиливающим техническим углеродом марки N134 в количестве 25,0 и 50,0 мас. ч. Установлено, что введение углеродных наноматериалов в эластомерные композиции на основе БНКС-18 с высокоактивной маркой технического углерода N134 приводит к изменению прочности резин на 4,8–12,0% при практически равноценных значениях относительного удлинения при разрыве по сравнению с резиной без нанодобавки. Определено, что использование 0,1 и 0,2 мас. ч. наноматериалов способствует повышению стойкости резин к тепловому старению, при этом наноматериал УНМ1 позволяет получать резины, лучше всего сохраняющие прочность, а УНМ2 и УНМ3 обеспечивают эластические свойства резин при тепловом старении. Плотность поперечного сшивания резин с наноматериалами при воздействии повышенной температуры и кислорода воздуха увеличивается в большей степени (в 1,47–1,49 раза), чем для резины без наноматериала (в 1,33 раза).

Ключевые слова: эластомерная композиция, резина, углеродный наноструктурный материал, упруго-прочностное свойство, стойкость к тепловому старению, плотность поперечного сшивания.

Для цитирования: Шашок Ж. С. Свойства эластомерных композиций на основе БНКС-18 с углеродными наноструктурными материалами и усиливающим техническим углеродом // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 39–47.

Zh. S. Shashok

Belarusian State Technological University

**PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS BASED ON BNKS-18
WITH CARBON NANOSTRUCTURAL MATERIALS
AND REINFORCING TECHNICAL CARBON**

The effect of three nanostructured carbon materials, nonfunctionalized and functionalized with amino and oxygen-containing groups, on the elastic-strength properties and resistance of rubbers based on BNKS-18 with highly active carbon black to thermal aging has been studied. The structure of vulcanizates before and after heat aging was investigated by the method of equilibrium swelling. Compositions based on polar rubber of special purpose BNKS-18 filled with reinforcing carbon black of the N134 grade in the amount of 25.0 and 50.0 phr were used as objects of research. It was found that the introduction of carbon nanomaterials into elastomeric compositions based on BNKS-18 with a highly active grade of carbon black N134 leads to change in the strength of rubbers by 4.8–12.0% at practically equivalent values of elongation at break compared to rubber without nanoadditives. It was determined that the use of 0.1 and 0.2 phr including nanomaterials contributes to an increase in the resistance of rubbers to heat aging, while the non-functionalized nanomaterial CNM1 makes it possible to obtain rubbers that retain their strength best, and CNM2 and CNM3 elastic properties of rubbers during thermal aging. The density of cross-linking of rubbers with nanomaterials, when exposed to elevated temperature and atmospheric oxygen, increases to a greater extent (1.47–1.49 times) than for rubber without nanomaterials (1.33 times).

Key words: elastomeric composition, rubber, carbon nanostructured material, elastic-strength property, resistance to heat aging, cross-linking density.

For citation: Shashok Zh. S. Properties of elastomeric compositions based on BNKS-18 with carbon nanostructural materials and reinforcing technical carbon. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 39–47 (In Russian).

Введение. Использование углеродных нанотрубок и нановолокон, обладающих чрезвычайно высокой реакционной способностью, для улучшения эксплуатационных свойств эластомерных материалов представляет большой научный и практический интерес [1, 2]. Возможность присоединения к поверхности наноматериала разнообразных радикалов, которые служат в дальнейшем основой для осуществления химических превращений, является важным свойством при использовании нанодобавок как элементов армирующей фазы полимерных композиционных материалов [3–5]. Для обеспечения оптимальной прочности связи матрица – наполнитель проводят функционализацию углеродных наноматериалов. Функционализация не только способствует увеличению прочности связи трубка – матрица, но и вызывает разделение сростков наноматериала на отдельные элементы и улучшает однородность его распределения в матрице [6, 7].

На прочность резины большое влияние оказывают химический состав и конфигурация макромолекул каучука, тип вулканизирующей системы и характер образующихся при вулканизации структур, концентрация и морфологические характеристики наполнителей, пластификаторов, модификаторов и другие факторы [8, 9].

В процессе вулканизации различными вулканизирующими агентами химическая природа образующихся поперечных связей может различаться. Влияние характера вулканизационных связей, т. е. их природы и энергии, на прочность чрезвычайно велико: чем меньше энергия связей, тем выше прочность и в тем более высокой области концентраций вулканизационных узлов находится максимум прочности. Данное влияние обусловлено, с одной стороны, длиной поперечной связи, а с другой – устойчивостью образовавшейся связи при действии тепла и химических агентов. Это приводит к различию в теплостойкости и стойкости к старению получающихся вулканизатов. Полисульфидные связи, склонные под действием тепла и химических агентов к распаду и перегруппировке, ухудшают теплостойкость вулканизатов, способствуют накоплению остаточной деформации под действием постоянных напряжений, уменьшают стойкость к перевулканизации [8, 10]. Одновременно на свойства вулканизатов оказывает влияние распределение вулканизационных связей в структуре вулканизата [11].

Основная часть. Целью данной работы являлось определение влияния трех различных наноматериалов на свойства и структуру резин на основе БНКС-18 с усиливающим техническим углеродом марки N134.

В работе использовался углеродный наноматериал (УНМ), полученный на минском предприятии «Перспективные исследования и технологии» (ТУ ВУ690654933.001-2011). В эластомерные композиции на основе полиарного каучука специального назначения марки БНКС-18 вводился один из трех типов наноматериала. Первый (УНМ1) – нефункционализированный материал, представляющий собой смесь углеродных нанотрубок и нановолокон с примесями аморфного углерода. Вторым и третьим материалы прошли специальную обработку (функционализацию) для прививки кислородсодержащих групп (УНМ2) и аминогрупп (УНМ3).

Дозировка усиливающего наполнителя марки N134 в составе резиновых смесей составляла 25,0 и 50,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука.

Упруго-прочностные свойства резин определялись в соответствии с ГОСТ 270–75 [12]. Стойкость резин к тепловому старению оценивалась по ГОСТ 9.024–74 (температура 125°C, 72 ч) [13]. Концентрация поперечных связей в материале определялась методом равновесного набухания [14], с помощью которого были рассчитаны плотность поперечного сшивания, средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями, и концентрация поперечных связей.

Результаты исследования упруго-прочностных свойств резин на основе БНКС-18 с наноструктурными материалами и техническим углеродом марки N134 в дозировке 25,0 мас. ч. (табл. 1) показали, что резины с наноструктурными углеродными материалами характеризуются несколько более высокими показателями условного напряжения при удлинении до 50%.

Резина без нанодобавки при деформации до 50% имеет значение условного напряжения 1,36 МПа, а резины с наноматериалом – от 1,37 до 1,49 МПа. В то же время при удлинении до 100% значения условного напряжения для резин с УНМ2 несколько ниже (14,11–14,59 МПа), чем для резины без наноматериала (15,42 МПа), а для резин с УНМ1 и УНМ3 показатель условного напряжения не имеет существенных различий с резиной, не содержащей нанодобавку.

Сравнительный анализ показателей условной прочности при растяжении показал, что резины с наноматериалом УНМ1 имеют меньшую на 8,2–12,0% прочность по сравнению с резиной без нанодобавки, а для резин с функционализированным наноматериалом выявлено уменьшение всего на 4,8% прочности при определенной дозировке. При этом показатель относительного удлинения при разрыве резин с наноматериалами и без него различается незначительно (для вулканизата без нанодобавки –

380%, а для вулканизатов с нанодобавками – 360–395%).

Следовательно, ухудшение упруго-прочностных свойств резин на основе БНКС-18, содержащих высокоактивную марку технического углерода, при введении наноматериалов может быть обусловлено их влиянием на межфазные взаимодействия полимера с наполнителем и различиями структур вулканизатов, что приводит в условиях растяжения как к затруднению ориентации сегментов макромолекул в направлении деформации, так и снижению возможно-

сти перераспределения напряжений в объеме образца.

Результаты определения изменения основных показателей упруго-прочностных свойств резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N134 в дозировке 25,0 мас. ч. и углеродными наноструктурными материалами после теплового старения (табл. 2) показали, что введение углеродных наноматериалов всех типов приводит к повышению стойкости вулканизатов к воздействию повышенных температур.

Таблица 1

Упруго-прочностные свойства резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N134 в дозировке 25,0 мас. ч. и УНМ до и после

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Условное напряжение при заданном удлинении, МПа										Условная прочность при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
		при 5%		при 10%		при 20%		при 50%		при 100%					
		до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
Без УНМ	–	0,32	0,38	0,52	0,61	0,84	0,95	1,36	1,62	15,42	11,85	18,69	13,14	380	185
УНМ1	0,1	0,33	0,32	0,53	0,54	0,84	0,93	1,37	1,51	15,43	11,77	16,44	13,87	380	160
	0,2	0,35	0,33	0,56	0,57	0,87	0,93	1,42	1,50	15,30	10,98	16,51	13,76	395	170
	0,3	0,36	0,36	0,54	0,57	0,88	0,95	1,43	1,52	15,84	11,23	17,02	13,95	370	170
	0,4	0,35	0,37	0,55	0,59	0,88	0,94	1,45	1,54	15,92	11,35	17,33	13,86	370	170
	0,5	0,35	0,36	0,55	0,60	0,86	0,93	1,46	1,55	15,81	11,56	17,15	13,77	360	160
УНМ2	0,1	0,35	0,35	0,57	0,58	0,88	0,90	1,49	1,55	14,11	10,95	17,78	13,00	380	220
	0,2	0,34	0,36	0,56	0,59	0,87	0,92	1,46	1,62	14,51	10,13	18,67	13,52	385	240
	0,3	0,36	0,36	0,56	0,59	0,87	0,92	1,47	1,60	14,52	10,28	18,14	13,11	375	240
	0,4	0,35	0,38	0,56	0,58	0,88	0,90	1,49	1,61	14,36	10,37	18,02	13,00	370	230
	0,5	0,36	0,36	0,58	0,58	0,88	0,90	1,47	1,58	14,59	10,61	17,98	13,04	370	230
УНМ3	0,1	0,36	0,35	0,57	0,59	0,88	0,89	1,46	1,60	15,49	11,97	18,44	13,48	370	230
	0,2	0,35	0,38	0,56	0,58	0,89	0,92	1,47	1,63	14,98	12,03	17,88	13,07	390	230
	0,3	0,36	0,37	0,57	0,58	0,90	0,91	1,49	1,61	15,16	12,17	18,02	13,25	380	220
	0,4	0,36	0,38	0,58	0,60	0,90	0,93	1,47	1,62	15,42	12,20	18,33	13,44	380	210
	0,5	0,36	0,37	0,56	0,58	0,89	0,95	1,46	1,63	15,54	12,06	18,21	13,09	360	210

Таблица 2

Изменение упруго-прочностных показателей резин на основе БНКС-18 с 25,0 мас. ч. технического углерода N134 и УНМ после теплового старения

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Изменение условной прочности при растяжении S_{σ} , %	Изменение относительного удлинения при разрыве S_{ϵ} , %
Без УНМ	–	–29,7	–51,3
УНМ1	0,1	–15,6	–57,9
	0,2	–16,7	–56,9
	0,3	–18,0	–54,1
	0,4	–20,0	–54,1
	0,5	–19,7	–55,6

Окончание табл. 2

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Изменение условной прочности при растяжении S_{σ} , %	Изменение относительного удлинения при разрыве S_{ϵ} , %
УНМ2	0,1	-26,9	-42,1
	0,2	-27,6	-37,7
	0,3	-27,7	-36,0
	0,4	-27,9	-37,8
	0,5	-27,5	-37,8
УНМ3	0,1	-26,8	-36,1
	0,2	-26,9	-41,0
	0,3	-26,5	-42,1
	0,4	-26,7	-44,7
	0,5	-28,1	-41,7

Однако использование нефункционализированного наноматериала УНМ1 в составе эластомерных композиций позволяет получать резины, характеризующиеся наилучшим сохранением прочности при тепловом старении, но наибольшим ухудшением эластических свойств. В данном случае изменение условной прочности при растяжении (S_{σ} , %) для резины без нанодобавки составляет -29,7%, а для резин с УНМ1 $-15,6 \leq S_{\sigma} \leq -20,0$.

Определено, что введение функционализированных наноматериалов УНМ2 и УНМ3 способствует повышению стойкости резин к тепловому старению, при этом необходимо отметить, что дозировка наноматериала не оказывает значительного влияния на изменение свойств резин при воздействии температуры. Для композиции с 0,1 мас. ч. УНМ2 значение $S_{\sigma} = -26,9\%$, а для композиций с другими исследуемыми дозировками $-27,6 \leq S_{\sigma} \leq -27,9$. Аналогичная зависимость изменения свойств выявлена и для композиций с УНМ3.

Известно [8], что при введении активных наполнителей изменяется вулканизационная

структура. В большинстве случаев концентрация поперечных связей повышается, а средняя степень сульфидности связей по сравнению с ненаполненными резинами понижается. Важно отметить, что полученные результаты исследования свидетельствуют о различиях строения вулканизационной сетки резин, а также о возможном участии реакционноспособных групп поверхности наноматериалов в процессах термоокислительной деструкции и обусловлены, прежде всего, плотностью поперечного сшивания и природой вулканизационных связей.

Анализ результатов определения показателей пространственной сетки резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N134 в дозировке 25,0 мас. ч. и наноматериалами (табл. 3) показал, что резины, содержащие наноструктурные углеродные материалы, имеют меньшую плотность поперечного сшивания ($v \cdot 10^{-4}$ моль/см³) по сравнению с резиной без добавки. Значение плотности сшивания для композиции без добавки $v = 1,56 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, а для композиций с наноструктурными добавками $1,48 \leq v \leq 1,52$.

Таблица 3

Показатели пространственной сетки исследуемых резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N134 в дозировке 25,0 мас. ч. и УНМ

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	M_c , кг/моль		$n \cdot 10^{-19}$, см ⁻³		$v \cdot 10^4$, моль/см ³	
		до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
Без УНМ	–	7153,41	5377,73	8,10	10,76	1,56	2,08
УНМ1	0,1	7476,51	5000,67	7,74	11,56	1,49	2,23
	0,2	7325,73	5116,55	7,89	11,31	1,52	2,19
	0,3	7336,41	5109,89	7,87	11,40	1,52	2,22
	0,4	7365,24	5112,44	7,84	11,40	1,50	2,21
	0,5	7356,98	5099,95	7,85	11,45	1,50	2,22
УНМ2	0,1	7519,38	5028,51	7,69	11,51	1,49	2,22
	0,2	7394,91	4964,93	7,82	11,65	1,51	2,26
	0,3	7390,54	4933,87	7,82	11,69	1,50	2,27
	0,4	7401,11	4945,69	7,81	11,66	1,51	2,26
	0,5	7415,88	4908,56	7,82	11,70	1,51	2,31

Окончание табл. 3

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	M_c , кг/моль		$n \cdot 10^{-19}$, см ⁻³		$\nu \cdot 10^4$, моль/см ³	
		до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
УНМ3	0,1	7427,14	5187,08	7,75	11,15	1,48	2,15
	0,2	7452,08	5004,04	7,77	11,56	1,50	2,23
	0,3	7468,92	4987,99	7,74	11,59	1,52	2,27
	0,4	7443,28	4995,32	7,74	11,58	1,49	2,23
	0,5	7458,64	5011,12	7,76	11,39	1,50	2,25

Примечание. M_c – средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль; n – количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата, см⁻³; ν – плотность поперечного сшивания, моль/см³.

В то же время при воздействии повышенной температуры плотность поперечного сшивания резин с углеродными наноматериалами увеличивается в большей степени, чем для резины без нанодобавки. Минимальное значение ν после теплового старения определено для композиции с 0,1 мас. ч. УНМ3 и составляет $2,15 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, а для композиции без добавки $\nu = 2,08 \cdot 10^{-4}$ моль/см³.

Результаты исследования структуры резин на основе БНКС-18 с 25,0 мас. ч. усиливающего наполнителя свидетельствуют о влиянии наноматериалов на процессы термоокислительной деструкции, протекающие в резине, и их участии в процессах структурирования при формировании пространственной сетки, что может быть связано с адсорбцией вулканизирующих агентов на поверхности наполнителя при сме-

шении и десорбцией их (полной или частичной) при повышенных температурах вулканизации [5], что и приводит к различию в степени сшивания и характере связей (различная степень сульфидности) в слоях, непосредственно прилегающих к наполнителю и каучуковой матрице.

Результаты исследования упруго-прочностных свойств резин на основе БНКС-18 с наноматериалами и техническим углеродом N134 в дозировке 50,0 мас. ч. (табл. 4) показали, что резины с УНМ до теплового старения характеризуются меньшими значениями условного напряжения при удлинениях в интервале деформаций от 5 до 20% по сравнению с резиной без нанодобавки, а при более высоких удлинениях (от 50 до 100%) значение условного напряжения практически для всех резин с наноматериалами выше.

Таблица 4

Упруго-прочностные свойства резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N134 в дозировке 50,0 мас. ч. и УНМ

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Условное напряжение при заданном удлинении, МПа										Условная прочность при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
		при 5%		при 10%		при 20%		при 50%		при 100%		до старения	после старения	до старения	после старения
		до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения				
Без УНМ	–	0,72	0,96	1,09	1,52	1,77	2,37	2,88	4,72	20,01	18,01	24,42	19,69	300	150
УНМ1	0,1	0,61	0,78	1,01	1,29	1,59	2,06	2,83	4,15	20,77	17,93	25,50	18,18	320	140
	0,2	0,69	0,75	1,09	1,34	1,68	2,11	3,09	4,10	21,15	17,85	25,78	18,73	310	150
	0,3	0,70	0,78	1,07	1,35	1,69	2,15	2,98	4,23	21,33	17,97	25,55	18,95	320	150
	0,4	0,71	0,80	1,07	1,33	1,72	2,13	2,92	4,18	21,41	18,01	25,41	18,99	310	150
	0,5	0,70	0,80	1,06	1,33	1,74	2,13	2,94	4,27	21,56	17,99	25,33	18,72	310	140
УНМ2	0,1	0,62	0,89	1,03	1,44	1,65	2,33	3,43	4,69	22,50	18,76	25,06	20,64	290	140
	0,2	0,65	0,91	1,04	1,45	1,64	2,31	2,89	4,66	21,83	18,35	24,40	19,50	285	150
	0,3	0,66	0,88	1,05	1,45	1,68	2,29	2,92	4,61	21,91	18,74	25,01	19,62	290	140
	0,4	0,68	0,90	1,05	1,42	1,66	2,32	2,96	4,65	21,89	18,82	25,04	19,57	285	145
	0,5	0,70	0,87	1,04	1,44	1,68	2,35	3,04	4,65	22,00	18,55	25,11	19,98	285	130

Окончание табл. 4

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Условное напряжение при заданном удлинении, МПа										Условная прочность при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
		при 5%		при 10%		при 20%		при 50%		при 100%		до старения	после старения	до старения	после старения
		до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения				
УНМ3	0,1	0,64	0,77	1,06	1,33	1,66	2,17	3,14	4,51	22,89	17,90	24,68	19,99	300	150
	0,2	0,70	0,81	1,11	1,37	1,66	2,23	2,87	4,54	21,40	18,24	24,38	20,79	300	160
	0,3	0,69	0,84	1,08	1,39	1,63	2,24	2,94	4,62	21,86	18,31	25,12	19,89	290	150
	0,4	0,70	0,83	1,09	1,37	1,61	2,28	2,99	4,61	21,99	18,29	25,68	19,68	290	145
	0,5	0,71	0,81	1,07	1,40	1,64	2,25	3,01	4,63	22,01	18,68	25,41	19,33	290	145

После воздействия повышенной температуры и кислорода воздуха выявлено увеличение данного показателя, но резины с наноматериалами имеют более низкие значения условного напряжения уже в интервале деформации образцов от 5 до 100%, за исключением резины с УНМ2 при 100%-ном растяжении. В данном случае на показатель напряжения при удлинении может оказывать существенное влияние сетка наполнителя, сформировавшаяся после вулканизации резин, а также пространственная сетка вулканизата. Считается, что при достаточно высокой деформации (10%) сетка наполнителя полностью разрушена [15] и поэтому изменение упруго-прочностных свойств при больших степенях деформации в основном зависят от природы и плотности поперечных связей, связывающих макромолекулы каучука.

Определено, что показатель условной прочности при растяжении для всех резин изменяется незначительно в зависимости от природы и дозировки углеродного наноматериала. В данном случае значение условной прочности при растяжении для резины без нанодобавки равно 24,42 МПа, а для резин с углеродными наноструктурными материалами составляет 24,38–25,78 МПа, при этом показатель относительного удлинения при разрыве для резин с нанодобавкой равен от 285 до 320%, а без нанодобавки – 300%.

Вероятно, наличие в эластомерной композиции на основе БНКС-18 большого количества усиливающего наполнителя нивелирует влияние углеродных наноматериалов на упруго-прочностные свойства получаемых вулканизатов ввиду высокой удельной поверхности технического углерода и развитой вторичной сетчатой структуры наполнителя [16].

Полученные результаты определения изменения показателей упруго-прочностных свойств

резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N134 в дозировке 50,0 мас. ч. и наноматериалами после теплового старения (табл. 5) показали, что применение функционализированных углеродных материалов УНМ2 и УНМ3 в минимальных дозировках способствует повышению стойкости резин к тепловому старению.

Определено, что для резины без УНМ значение $S_{\sigma} = -19,4\%$, а при введении в эластомерные композиции УНМ2 в дозировке 0,1 мас. ч. изменение условной прочности при растяжении составляет $-17,6\%$, при введении 0,1 и 0,2 мас. ч. УНМ3 значение $S_{\sigma} = -19,0$ и $-14,7\%$ соответственно. Данный характер изменения свойств резин обусловлен влиянием количественного содержания нанодобавок на процессы формирования вулканизационной структуры, а также возможностью инициирования или ингибирования окисления за счет разложения образующихся при окислении пероксидов на свободные радикалы [11, 17].

Анализ показателей вулканизационной сетки резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N134 в дозировке 50,0 мас. ч. и наноматериалами (табл. 6) показал, что структура резин, содержащих наноматериалы по сравнению с резиной без добавки различается в зависимости от типа добавки. Значение плотности поперечного сшивания ($\nu \cdot 10^{-4}$ моль/см³) для композиции без добавки до теплового старения $\nu = 2,85 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, а после теплового старения $\nu = 5,44 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, в то время как для композиций с УНМ1 до теплового старения $2,72 \leq \nu \leq 2,75$ для всех исследуемых дозировок за исключением 0,1 мас. ч., для которой $\nu = 2,93 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, а после теплового старения все композиции с УНМ1 характеризуются меньшей плотностью сшивки, чем резина без нанодобавки. Для резин с УНМ2 наиболее су-

существенные различия в структуре резин выявлены также при использовании данного наноматериала в дозировке 0,1 мас. ч., а для резин с УНМ3 – при введении 0,1 и 0,2 мас. ч. Для резин с УНМ2

наиболее существенные различия в структуре выявлены также при использовании данного наноматериала в дозировке 0,1 мас. ч., а для резин с УНМ3 при введении 0,1 и 0,2 мас. ч.

Таблица 5

**Изменение упруго-прочностных показателей резин
на основе БНКС-18 с 50,0 мас. ч.
технического углерода N134 и УНМ после теплового старения**

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Изменение условной прочности при растяжении S_{σ} , %	Изменение относительного удлинения при разрыве S_{ϵ} , %
Без УНМ	–	–19,4	–50,0
УНМ1	0,1	–28,7	–56,3
	0,2	–27,3	–51,0
	0,3	–25,8	–50,0
	0,4	–25,3	–51,6
	0,5	–26,1	–54,8
УНМ2	0,1	–17,6	–51,7
	0,2	–20,0	–47,4
	0,3	–21,6	–50,0
	0,4	–21,8	–48,2
	0,5	–20,4	–52,7
УНМ3	0,1	–19,0	–50,0
	0,2	–14,7	–46,7
	0,3	–20,8	–48,3
	0,4	–23,4	–50,0
	0,5	–23,9	–50,0

Таблица 6

**Показатели пространственной сетки исследуемых резин
на основе БНКС-18 с техническим углеродом
марки N134 в дозировке 50,0 мас. ч. и УНМ**

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	M_c , кг/моль		$N \cdot 10^{-19}$, см ⁻³		$\nu \cdot 10^4$, моль/см ³	
		до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
Без УНМ	–	3906,31	2049,02	1,48	2,82	2,85	5,44
УНМ1	0,1	3810,28	2089,72	1,51	2,81	2,93	5,40
	0,2	4068,56	2126,23	1,42	2,73	2,75	5,27
	0,3	3958,94	2133,58	1,45	2,72	2,73	5,23
	0,4	4002,08	2109,68	1,43	2,73	2,73	5,28
	0,5	3995,07	2100,47	1,43	2,75	2,72	5,29
УНМ2	0,1	4149,35	1981,79	1,45	2,84	2,76	5,47
	0,2	3871,68	2055,36	1,49	2,82	2,89	5,44
	0,3	3921,66	2099,87	1,44	2,85	2,86	5,46
	0,4	3915,65	1958,76	1,45	2,84	2,87	5,45
	0,5	3903,37	2008,14	1,42	2,82	2,85	5,43
УНМ3	0,1	4135,21	2092,91	1,40	2,79	2,70	5,38
	0,2	4093,47	2016,41	1,42	2,87	2,73	5,52
	0,3	4007,57	2045,42	1,46	2,85	2,78	5,48
	0,4	4091,28	2054,68	1,43	2,83	2,74	5,47
	0,5	4099,62	2083,47	1,42	2,85	2,73	5,49

Примечание. M_c – средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль; n – количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата, см⁻³; ν – плотность поперечного сшивания, моль/см³.

Заключение. Таким образом, результаты исследования изменения упруго-прочностных свойств резин на основе полярного каучука БНКС-18 с активным техническим углеродом марки N134 и наноструктурными углеродными материалами показали, что использование наноматериала оказывает влияние на структуру вулканизационной сетки и тем самым влияет на прочностные показатели при определенных степенях растяжения и эластические свойства резин. При этом в случае небольших дозировок активного наполнителя выявлено уменьшение прочности резин на 4,8–12,0%, а при повышенной дозировке основного наполнителя прочность практически не изменяется или увеличивается до 5,6% при опреде-

ленной дозировке наноматериала. Стойкость к тепловому старению исследуемых резин за счет применения углеродных наноматериалов также изменяется в зависимости от содержания технического углерода и природы нанодобавки. Установлено, что применение функционализированных углеродных материалов УНМ2 и УНМ3 в минимальных дозировках способствует повышению стойкости резин к тепловому старению при содержании технического углерода 50,0 мас. ч., а при дозировке 25,0 мас. ч. N134 выявлено, что введение углеродных наноматериалов всех типов приводит к повышению стойкости вулканизатов к воздействию повышенных температур и кислорода воздуха.

Список литературы

1. Бадамшина Э. Р., Гафурова М. П., Эстрин Я. И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // *Успехи химии*. 2009. Т. 79, № 11. С. 1027–1064.
2. Industrial applications of nanoparticles – A Prospective overview / Cátia S. C. Santos [et al.] // *Materialstoday: Proceedings*. 2015. Vol. 2, issue 1. P. 456–465.
3. Kharissova O. V., Kharisov B. I. Solubilization and dispersion of carbon nanotubes. Berlin: Springer, 2017. 250 p.
4. Khabashesku V. N., Pulikkathara M. X. Chemical modification of carbon nanotubes // *Mendeleev Communications*. 2006. Vol. 16, no. 2. P. 61–66.
5. A review featuring fabrication, properties and applications of carbon nanotubes (CNTs) reinforced polymer and epoxy nanocomposites / S. Imtiaza [et al.] // *Chinese J. Polymer Science*. 2018. Vol. 36, no. 4. P. 445–461.
6. Atieh M. A. Effect of functionalized carbon nanotubes with carboxylic functional group on the mechanical and thermal properties of styrene butadiene rubber // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2011. Vol. 19, no. 7. P. 617–627.
7. The effect of surface functionalization of carbon nanotubes on properties of natural rubber/carbon nanotube composites / Y. Nakaramontri [et al.] // *Polymer Composites*. 2014. Vol. 36, issue 11. P. 2113–2122.
8. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
9. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития / Казань: КНИТУ, 2016. 420 с.
10. Большой справочник резинщика: в 2 ч. Ч. 1: Резины и резинотехнические изделия / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. М.: Техинформ, 2012. 744 с.
11. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истек, 2009. 502 с.
12. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. Взамен ГОСТ 270–64. Введ. 01.01.76. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
13. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. Взамен ГОСТ 271–67. Введ. 01.07.75. М.: Изд-во стандартов, 1974. 12 с.
14. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
15. Boonbumrung A., Saeou P., Sirisinha C. Reinforcement of multiwalled carbon nanotube in nitrile rubber: in comparison with carbon black, conductive carbon black, and precipitated silica // *J. of Nanomaterials*. 2016. P. 1–8. DOI: 10.1155/2016/6391572.
16. Mechanical reinforcement of rubber by sp² carbon allotropes such as carbon black and carbon nanotubes: The role of interfacial area and filler orientation / M. Galimberti [et al.] // *Rubber World*. 2018. Vol. 257, no. 5. P. 24–29.
17. Valentini L., Bon S. B., Hernández M. Nitrile butadiene rubber composites reinforced with reduced graphene oxide and carbon nanotubes show superior mechanical, electrical and icephobic properties // *Composites Science and Technology*. 2018, Vol. 166. P. 109–114.

References

1. Badamshina E. R., Gafurova M. P., Estrin Ya. I. Modification of carbon nanotubes and synthesis of polymer composites with their participation. *Uspekhi khimii* [Advances in chemistry], 2009, vol. 79, no. 11, pp. 1027–1064 (In Russian).
2. Cátia S. C. Santos, Barbara Gabriel, Marilyns Blanchy, Olivia Menes, Denise García, Miren Blanco, Noemí Arconada, Victor Neto. Industrial applications of nanoparticles – A Prospective overview. *Materialstoday: Proceedings*, 2015, vol. 2, issue 1, pp. 456–465.
3. Kharissova O. V., Kharisov B. I. Solubilization and dispersion of carbon nanotubes. Berlin, Springer, 2017. 250 p.
4. Khabashesku V. N., Pulikkathara M. X. Chemical modification of carbon nanotubes. *Mendeleev Communications*. 2006, vol. 16, no. 2, pp. 61–66.
5. Imtiazia S., Siddiq M., Kausar A., Muntha S. T., Ambreen J., Bibi I. A review featuring fabrication, properties and applications of carbon nanotubes (CNTs) reinforced polymer and epoxy nanocomposites. *Chinese J. Polymer Science*, 2018, vol. 36, no. 4, pp. 445–461.
6. Atieh M. A. Effect of functionalized carbon nanotubes with carboxylic functional group on the mechanical and thermal properties of styrene butadiene rubber. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2011, vol. 19, no. 7, pp. 617–627.
7. Nakaramontri Y., Kummerlöwe C., Nakason C., Vennemann N. The effect of surface functionalization of carbon nanotubes on properties of natural rubber/carbon nanotube composites. *Polymer Composites*, 2014, vol. 36, issue 11, pp. 2113–2122.
8. 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, RosZITLP Publ., 2003. 276 p.
9. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyanye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of elastomer strengthening. Status and directions of development]. Kazan, KNITU Publ., 2016. 420 p.
10. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika. V 2 chastyakh. Ch. 1: Reziny i rezinotekhnicheskkiye izdeliya* [Big reference book of a rubber production worker]. Moscow, Tekhinform Publ., 2012. 744 p.
11. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Elastomeric material technology]. Moscow, Istek Publ., 2009. 502 p.
12. GOST 270–75. Rubber. Method for determining elastic tensile properties. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
13. GOST 9.024–74. Rubber. Test methods for resistance to thermal aging. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 12 p. (In Russian).
14. Averko-Antonovich I. Yu., Bikmullin R. T. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov* [Methods of research of structure and properties]. Kazan, KSTU Publ., 2002. 604 p.
15. Boonbumrung A., Saeou P., Sirisinha C. Reinforcement of multiwalled carbon nanotube in nitrile rubber: in comparison with carbon black, conductive carbon black, and precipitated silica. *J. of Nanomaterials*, 2016, pp. 1–8. DOI: 10.1155/2016/6391572.
16. Galimberti M., Infortuna G., Barbera V., Guerra S., Bernardi A., Agnelli S. Mechanical reinforcement of rubber by sp² carbon allotropes such as carbon black and carbon nanotubes: The role of interfacial area and filler orientation. *Rubber World*, 2018, vol. 257, no. 5, pp. 24–29.
17. Valentini L., Bon S. B., Hernández M. Nitrile butadiene rubber composites reinforced with reduced graphene oxide and carbon nanotubes show superior mechanical, electrical and icephobic properties. *Composites Science and Technology*, 2018, vol. 166, pp. 109–114.

Информация об авторе

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

Information about the author

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

Поступила 12.04.2021

УДК 547.461.6:544.7

Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер

Белорусский государственный технологический университет

**ИЗУЧЕНИЕ НАПРАВЛЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ**

Полиаминоамиды, образующиеся в процессе поликонденсации адипиновой кислоты с диэтиленetriамином, нашли широкое применение при изготовлении влагопрочных смол для целлюлозосодержащих композиционных материалов, при этом благодаря наличию в их структуре вторичных аминогрупп возможно дальнейшее их модифицирование.

В данной работе изучено протекание процесса взаимодействия эквимольных количеств диэтиленetriамина и адипиновой кислоты в расплаве при различных температурах: 160, 170 и 180°C. Изучено изменение количественного и качественного состава аминогрупп (по отношению к составу аминогрупп исходной смеси) в процессе поликонденсации адипиновой кислоты с диэтиленetriамином. Установлено, что при проведении процесса при температуре 180°C скорость реакции выше по сравнению с процессами, проведенными при меньших температурах (160 и 170°C), о чем свидетельствовало снижение общего количества аминогрупп в смеси на 34,94%, причем в реакцию вступило 58,33% первичных аминогрупп. Количество вторичных аминогрупп в смеси уменьшается незначительно вне зависимости от температуры реакции. Вместе с этим при проведении поликонденсации адипиновой кислоты с диэтиленetriамином часть амина теряется вследствие его летучести. Структуру полученных продуктов изучали методом ИК-спектроскопии. Установлено, что при проведении процесса поликонденсации адипиновой кислоты диэтиленetriамином при вышеуказанных условиях образуются соответствующие полиаминоамиды линейного строения.

Ключевые слова: поликонденсация в расплаве, диэтиленetriамин, адипиновая кислота, содержание аминогрупп, ИК-спектроскопия, полиаминоамиды.

Для цитирования: Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Изучение направленности процесса поликонденсации адипиновой кислоты с диэтиленetriамином // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 48–52.

Ya. V. Borkina, V. L. Fleisher

Belarusian State Technological University

**STUDY OF THE DIRECTION OF THE POLYCONDENSATION
OF ADIPIC ACID WITH DIETHYLENETRIAMINE**

Polyaminoamides formed in the process of polycondensation of adipic acid with diethylenetriamine are widely used in the manufacture of moisture-resistant resins for cellulose-containing composite materials, while their further modification is possible due to the presence of secondary aminogroups in their structure.

In this paper, we study the interaction of equimolar amounts of diethylenetriamine and adipic acid in the melt at different temperatures: 160, 170 and 180°C. The changes in the quantitative and qualitative composition of the aminogroups (in relation to the composition of the aminogroups of the initial mixture) during the polycondensation of adipic acid with diethylenetriamine were studied. It is established that when the process is carried out at a temperature of 180°C, the reaction rate is higher compared to processes carried out at lower temperatures (160 and 170°C), as evidenced by a decrease in the total number of aminogroups in the mixture by 34.94%, with 58.33% primary aminogroups reacting. The number of secondary aminogroups in the mixture decreases slightly regardless of the reaction temperature, while during the polycondensation of adipic acid with diethylenetriamine, part of the amine is lost due to its volatility. The structure of obtained products was studied by the method of IR-spectroscopy. It is established that during the process of polycondensation of adipic acid with diethylenetriamine under the above conditions what corresponding fully aminoamides of a linear structure.

Key words: polycondensation in a melt, diethylenetriamine, adipic acid, aminogroup content, IR-spectroscopy, polyaminoamides.

For citation: Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Study of the direction of the polycondensation of adipic acid with diethylenetriamine. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 48–52 (In Russian).

Введение. В настоящее время высокомолекулярные соединения (полимеры, в том числе биополимеры) благодаря своим ценным и разнообразным свойствам нашли применение во многих отраслях промышленности.

При изготовлении бумаги и картона полимеры широко используются в качестве упрочняющих (полиакриламид, модифицированные крахмалы) и проклеивающих веществ (полимерные клеи, например на основе сополимеров стирола с малеиновым ангидридом), коагулянтов (полиоксихлорид алюминия), флокулянтов (полиэлектролиты), влагопрочных смол (полиамидамин эпихлоргидриновые смолы) [1]. Полиаминоамиды дикарбоновых кислот и полиэтиленполиаминов используются для изготовления бумаги и картона и являются исходными веществами для дальнейшего их модифицирования [2–5]. Перспективным направлением использования полиаминоамидных смол является получение на их основе бифункционального продукта, который оказывает на целлюлозосодержащие композиционные материалы одновременно упрочняющее и гидрофобизирующее действие [6].

Основная часть. Целью данной работы являлось изучение направленности процесса поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином.

Общезвестно, что реакция адипиновой кислоты и ДЭТА протекает с образованием соответствующих полиаминоамидов линейного строения (рис. 1) [7].

Взаимодействие эквимольных количеств осуществляли в реакторе, снабженном механической мешалкой, термометром и обратным холодильником с насадкой Дина – Старка, необходимой для сбора отводимого низкомолекулярного продукта (воды). Мономеры загружали следующим образом: ДЭТА помещали в колбу и при непрерывном перемешивании порциями добавляли адипиновую кислоту, при этом температура реакционной смеси самопроизвольно повышалась до 40–45°C за счет экзотермической реакции.

Протекание процесса поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА изучали при температурах 160, 170 и 180°C. Выбор температур обусловлен физическими свойствами исходных мономеров, а также литературными данными [8–10]. Контроль за ходом реакции осуществляли по изменению количества функциональных групп (карбоксильных и аминогрупп) мономеров, для чего определяли кислотное и аминное числа реакционной массы [11]. Кислотное число показывает количество свободных карбоксильных групп в смеси, аминное число – суммарное количество первичных, вторичных, третичных аминогрупп в смеси, однако данный показатель не дает информации о качественном составе аминогрупп исследуемого продукта. Поэтому параллельно определению кислотного и аминного чисел реакционной массы осуществляли определение содержания первичных, вторичных и третичных аминогрупп в смеси методом титрования в неводной среде [12]. Изменение содержания первичных, вторичных и третичных аминогрупп в смеси в процессе поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА при различных температурах показано на рис. 2.

Из представленных зависимостей видно, что при проведении изучаемого процесса при температуре 160°C количество первичных аминогрупп в смеси уменьшается на 36,14%, при этом содержание третичных аминогрупп увеличивается на 1,15%. Повышение температуры процесса на 10°C приводит к уменьшению количества первичных аминогрупп на 38,40%, количество третичных аминогрупп в смеси увеличивается на 1,23%. Количество первичных аминогрупп в смеси при проведении процесса поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА при температуре 180°C уменьшается на 58,33%, количество третичных аминогрупп увеличивается на 1,80%. Количество вторичных групп в смеси уменьшается незначительно вне зависимости от температуры проведения реакции поликонденсации адипиновой кислоты и ДЭТА.

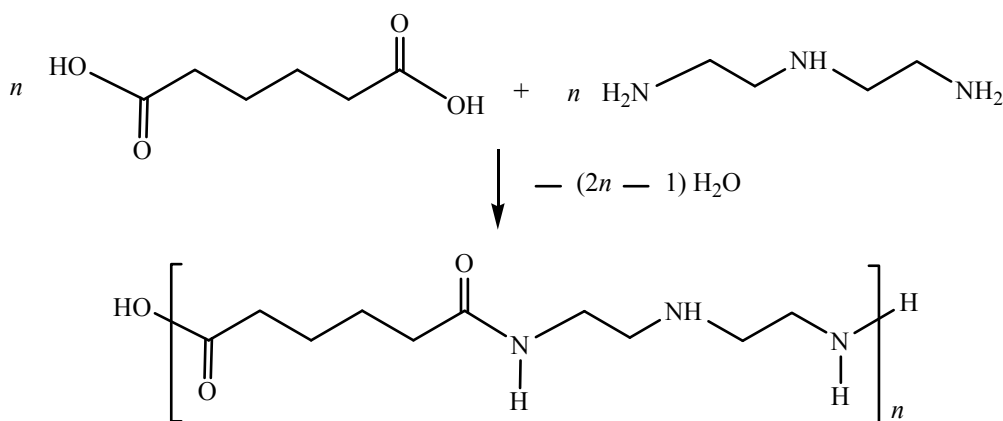


Рис. 1. Схема образования полиаминоамидов адипиновой кислоты и ДЭТА

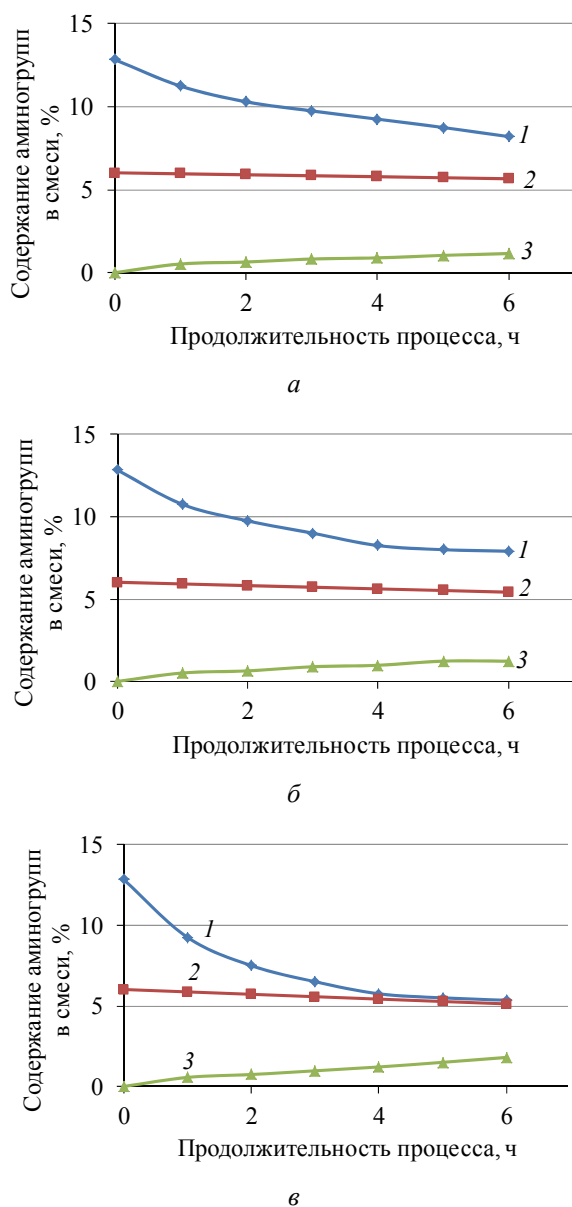


Рис. 2. Изменение количества первичных (1), вторичных (2), третичных (3) аминогрупп в реакционной смеси в процессе поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА, проводимом при температуре: а – 160°C; б – 170°C; в – 180°C

Изменение общего количества аминогрупп в смеси в процессе поликонденсации адипиновой кислоты и ДЭТА представлено на рис. 3.

Из представленной на рис. 3 зависимости видно, что при взаимодействии ДЭТА с адипиновой кислотой в расплаве при различных температурах общее количество аминогрупп снижается: на 20,41% (от исходного количества аминогрупп в смеси) – при проведении процесса при 160°C; на 22,80% – при 170°C; на 34,94% – при 180°C.

Таким образом, увеличение температуры процесса поликонденсации адипиновой кисло-

ты с ДЭТА приводит к повышению скорости реакции, о чем свидетельствует значительное снижение общего количества аминогрупп при проведении реакции при температуре 180°C (относительно изменения количества аминогрупп в смеси при проведении процесса при 160 и 170°C).

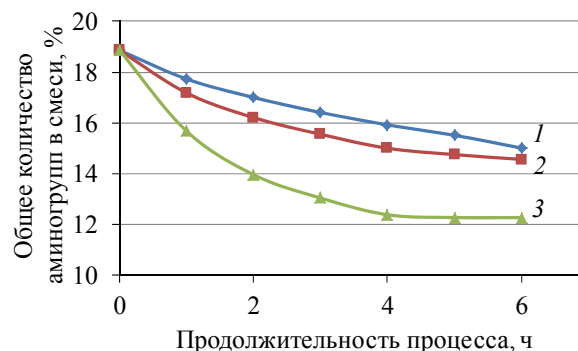


Рис. 3. Изменение количества аминогрупп в процессе поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА, протекающем при температуре: 1 – 160°C; 2 – 170°C; 3 – 180°C

Следует отметить, что в процессе поликонденсации часть ДЭТА в силу его летучести теряется, что приводит к нарушению стехиометрического состава смеси и, соответственно, к изменению свойств образующегося продукта. При проведении процесса в лабораторных условиях незначительное количество ДЭТА отводилось с удаляемой водой, которую подвергали дополнительному анализу. Суммарные потери в процессе его взаимодействия с адипиновой кислотой (при исходном мольном соотношении реагентов 1 : 1) в расплаве составляют в среднем 0,07 мас. % вне зависимости от температуры [11].

Полученные продукты представляли собой твердые вещества светло-коричневого цвета, растворимые в воде. Структуру продуктов, полученных при проведении процесса поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА при 160 (образец 1) и 180°C (образец 2) изучали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр полученных образцов регистрировали на ИК-микроскопе Nicolet iN 10 (Thermo Scientific, США) с приставкой НПВО с кристаллом Ge с разрешением 8 см^{-1} при 64-кратном сканировании в диапазоне частот $675\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

Наблюдаемые на ИК-спектрах продуктов полосы поглощения валентных колебаний аминогруппы (3270 см^{-1} для образца 1 и 3254 см^{-1} для образца 2), валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ («I амидная полоса», 1639 см^{-1} для образца 1 и 1637 см^{-1} для образца 2), которые также могут быть отнесены к полосе поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ третичных амидов; «II амидная

полоса» (составные частоты деформационных колебаний NH и колебаний C–N; 1543 и 1547 см⁻¹ для образцов 1 и 2 соответственно), а также отсутствие полосы поглощения, характерной для валентных колебаний первичной аминогруппы (3300 см⁻¹), свидетельствуют, что при взаимодействии эквивалентных количеств диэтилентриамины и адипиновой кислоты образуются соответствующие полиаминоамиды, причем для продукта (образца 2), полученного при более высокой температуре, основные характеристические полосы поглощения имеют большую интенсивность.

Заключение. Таким образом, в данной работе была изучена направленность процесса поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА, протекающего в расплаве при температурах 160, 170 и 180°C. Для этого изучено изменение количества первичных и вторичных

аминогрупп в системе в процессе взаимодействия исходных реагентов. Установлено, что наиболее интенсивно процесс протекает при 180°C, что подтверждается снижением общего количества аминогрупп в реакционной смеси на 34,94%, причем количество первичных аминогрупп уменьшается на 58,33% (от количества исходных первичных аминогрупп). Количество вторичных аминогрупп при взаимодействии адипиновой кислоты с диэтилентриамином снижается незначительно вне зависимости от температуры реакции, что свидетельствует о линейности процесса поликонденсации. Структура образовавшихся продуктов изучена методом ИК-спектроскопии. Анализ полученных результатов показал, что процесс поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА в расплаве при температуре 160–180°C протекает с образованием полиаминоамидов линейного строения.

Список литературы

1. Черная Н. В., Герман Н. А. Синтетические материалы в бумажных и картонных производствах: ресурсосбережение и импортозамещение. Минск: БГТУ, 2020. 205 с.
2. Особенности применения в технологии бумаги продуктов поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином и смоляными кислотами / С. А. Гордейко [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 130–133.
3. Амиды фумаровой кислоты в технологии бумаги и картона / М. В. Андрихова [и др.] // Труды БГТУ. 2012. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 33–35.
4. Highly branched polyamidoamines and their preparation: pat. US 5786429 A. Date of appl.: 18.04.1996; publ. date: 28.07.1998. URL: <https://patents.google.com/patent/US5786429A/en> (date of access: 08.01.2021).
5. Highly branched polyamidoamines and their preparation: pat. US 5902862 A. Date of appl.: 03.02.1998; publ. date: 11.05.1999. URL: <https://patents.google.com/patent/US5902862A/en> (date of access: 08.01.2021).
6. Способ получения полиамидной смолы: пат. 21140 ВУ. № a20140420; заявл. 30.07.2014; опубл. 30.06.2017. 9 с.
7. Шишенок М. В. Высокомолекулярные соединения. Минск: Выш. шк., 2012. 535 с.
8. Thermosetting creping adhesive with reactive modifiers: pat. CN 102906209 B. Date of appl.: 01.03.2011; publ. date: 02.07.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/CN102906209B/en> (date of access: 07.07.2020).
9. Creping adhesives made from amineterminated polyamidoamines: pat. KR 101451452 B1. Date of appl.: 18.01.2008; publ. date: 15.10.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/kr10145145b1/en> (date of access: 07.07.2020).
10. Water soluble polyamidoaminepolyamine having weight average molecular weight of at least $5 \cdot 10^5$: pat. US 4689374. Date of appl.: 28.03.1986; publ. date: 25.08.1987. URL: <https://patents.google.com/patent/US4689374/en> (date of access: 21.05.2020).
11. Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Влияние температуры и продолжительности поликонденсации диэтилентриамины и адипиновой кислоты на степень конверсии реагентов // Технология органических веществ: материалы 85-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава., науч. сотрудников и аспирантов, Минск, 1–13 февр. 2021 / Белорус. гос. технол. ун-т. Минск, 2021. С. 52–54.
12. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1970. 472 с.

References

1. Chernaya N. V., German N. A. *Sinteticheskiye materialy v bumazhnykh i kartonnykh proizvodstvakh: resursosberezheniye i importozameshcheniye* [Synthetic materials in paper and cardboard production: resource saving and import substitution]. Moscow, BG TU Publ., 2020. 205 p.
2. Gordejko 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).

3. Andrukhova M. V., Fleisher V. L., Chernyshiova T. V., Gordejko S. A., Makarova D. S. Fumaric acid amides in paper and cardboard technology. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2012, no. 4: Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 33–35 (In Russian).

4. Allen A. J. Highly branched polyamidoamines and their preparation. Patent US, no. 5786429 A, 1998. Available at: <https://patents.google.com/patent/US5786429A/en> (accessed 08.01.2021).

5. Allen A. J. Highly branched polyamidoamines and their preparation. Patent US, no. 5902862 A, 1999. Available at: <https://patents.google.com/patent/US5902862A/en> (accessed 08.01.2021).

6. Fleisher V. L., Chernaya N. V., Shishakov E. P., Makarova D. S., Andrukhova M. V., Gordejko S. A. *Sposob polucheniya poliamidnoy smoly* [Method for producing polyamide resin]. Patent BY, no. 21140, 2017.

7. Shishonok M. V. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High molecular weight compounds]. Minsk, Vysheyschaya shkola Publ., 2012. 535 p.

8. Ling Gaode C. E., Faworth K. D., Johnson D. C., Town Thunder D. F., White T. I., Hajiope C. Thermosetting creping adhesive with reactive modifiers. Patent CN, no. 102906209 B, 2014. Available at: <https://patents.google.com/patent/CN102906209B/en> (accessed 07.07.2020).

9. Allen A. J. Creping adhesives made from amineterminated polyamidoamines. Patent KR, no. 101451452 B1, 2014. Available at: <https://patents.google.com/patent/kr101451452b1/en> (accessed 07.07.2020).

10. Hansson Per. E. A., Jachimowicz F. Water soluble polyamidoaminepolyamine having weight average molecular weight of at least $5 \cdot 10^5$. Patent US, no. 4689374, 1987. Available at: <https://patents.google.com/patent/US4689374/en> (accessed 21.05.2020).

11. Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Effect of the temperature and duration of polycondensation of diethylenetriamine and adipic acid on the degree of conversion of reagents. *Materialy 85-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov: "Tekhnologiya organicheskikh veshchestv"* [Materials of the 85th scientific and technical conference of faculty, researchers and postgraduates "Technology of organic substances"]. Minsk, 2021, pp. 52–54 (In Russian).

12. Kreshkov A. P. *Osnovy analiticheskoy khimii* [Fundamentals of analytical chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 472 p.

Информация об авторах

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

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

Information about the authors

Borkina Yana Valer'evna – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yanaborkina@mail.ru

Fleisher Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of 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

Поступила 30.04.2021

УДК 547.461.6:544.4

Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер

Белорусский государственный технологический университет

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ**

Полимерные материалы нашли широкое применение в технологии целлюлозосодержащих композиционных материалов в качестве упрочняющих веществ, коагулянтов, флокулянтов. Определенный интерес вызывают полиаминоамиды на основе адипиновой кислоты и диэтилен-триамина, в настоящее время являющиеся основой смол, придающих бумаге и картону прочность во влажном и сухом состоянии и предоставляющие возможность для их дальнейшего модифицирования благодаря наличию в их структуре вторичной аминогруппы.

В статье в форме графических зависимостей представлены результаты расчета следующих кинетических характеристик процесса поликонденсации адипиновой кислоты и диэтилен-триамина: степени завершенности реакции, среднечисловой и среднемассовой степеней полимеризации, среднечисловой и среднемассовой молекулярных масс. На основании полученных результатов рассчитаны константы скорости реакции при проведении ее при различных температурах. При проведении процесса поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилен-триамином при 180°C возможно получение продукта со среднечисловой степенью полимеризации 412 и среднечисловой молекулярной массой 60 215 г/моль, при этом степень завершенности реакции составит 0,998.

Полученные результаты позволят управлять процессом поликонденсации диэтилен-триамина и адипиновой кислоты, проводимым в расплаве при мольном соотношении реагентов 1 : 1 при температуре 160–180°C с целью получения продукта с заданными характеристиками.

Ключевые слова: поликонденсация, кинетические характеристики, степень завершенности реакции, степень полимеризации, молекулярная масса, полиаминоамиды, константа скорости реакции.

Для цитирования: Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Кинетические характеристики поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилен-триамином // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 53–59.

Ya. V. Borkina, V. L. Fleisher

Belarusian State Technological University

**KINETIC CHARACTERISTICS OF POLYCONDENSATION
OF THE ADIPIC ACID WITH DIETHYLENETRIAMINE**

Polymer materials are widely used in the technology of cellulose-containing composite materials as strengthening agents, coagulants, flocculants. Of particular interest are polyaminoamides based on adipic acid and diethylenetriamine, which are currently the basis of resins that give paper and cardboard strength in wet and dry conditions and provide an opportunity for their further modification due to the presence of a secondary aminogroup in their structure.

The article presents the results of calculating the following kinetic characteristics of the polycondensation process of adipic acid and diethylenetriamine in the form of graphical dependencies: the degree of suspension of the reaction, the average number and average mass degrees of polymerization the average number and average number and average mass of molecular masses. Based on the result obtained the reaction rate constants are calculated when the reaction is carried out at different temperatures. When conducting the process of polycondensation adipic acid with diethylenetriamine at 180°C, it is possible to obtain a product with an average acid degree of polymerization of 412 non acid molecules with a mass 60,215 g/mol, while the degree of completion of the reaction will be 0.998.

The results obtained will allow controlling the process of polycondensation of adipic acid and diethylenetriamine, conducted in the melt at the molar ratio of reagents 1 at a temperature of 160–180°C in order to obtain a product with the specified characteristics.

Key words: polycondensation, kinetic characteristics, degree of completion of the reaction, degree of polymerization, molecular weight, polyaminoamides, reaction rate constant.

For citation: Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Kinetic characteristics of polycondensation of the adipic acid with diethylenetriamine. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 53–59 (In Russian).

Введение. Полиаминоамиды на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамин (ДЭТА) представляют большой интерес для органического синтеза, прежде всего, благодаря наличию в своей структуре вторичных аминогрупп, предоставляющих возможности для дальнейшего модифицирования и получения на их основе новых химических продуктов.

В настоящее время полиаминоамиды адипиновой кислоты и ДЭТА являются основой влагопрочных веществ для бумаги и картона (полиамидамин эпихлоргидриновые смолы).

В патентной литературе [1–9] достаточно подробно описаны способы синтеза полиаминоамидов адипиновой кислоты и ДЭТА как промежуточной стадии получения влагопрочных смол. Получение соответствующих полиаминоамидов возможно при проведении реакции в расплаве, в растворе, при различных соотношениях реагентов, с использованием регуляторов молекулярной массы и т. д.

При этом чаще всего исследуется влияние состава исходной смеси на степень полимеризации продукта, динамическую вязкость растворов полиаминоамидов в 1,0 М NH_4Cl , на рН и динамическую вязкость водных растворов продуктов [10–11].

Для получения полиаминоамидов адипиновой кислоты и ДЭТА с заданной молекулярной массой применяются регуляторы молекулярной массы, в качестве которых используются монофункциональные вещества (этанол амины, одноосновные кислоты и т. д.). Изучено влияние количества регуляторов молекулярной массы на степень полимеризации и динамическую вязкость растворов полученных продуктов в 1,0 М хлористом аммонии [12].

Анализ зарубежной патентной литературы показал, что предпочтительными условиями получения полиаминоамидов адипиновой кислоты и ДЭТА являются:

- мольное соотношение адипиновая кислота : ДЭТА, варьируемое в пределах 1,0–1,1 : 0,9–1,0 соответственно;
- температура реакции – 150–180°C;
- продолжительность реакции – до достижения требуемой вязкости раствора.

Основными нерешенными вопросами являются:

- влияние температуры и продолжительности на степень завершенности реакции адипиновой кислоты и ДЭТА;
- определение среднemasсовой степени полимеризации продуктов;
- влияние температуры и продолжительности реакции на молекулярную массу продуктов, полученных без использования регуляторов молекулярной массы;

- определение константы скорости процесса поликонденсации адипиновой кислоты и ДЭТА.

Поэтому целью данной работы являлся расчет кинетических характеристик процесса поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА, проводимого в расплаве при различных температурах.

Основная часть. Ранее нами [13] было изучено влияние температуры и продолжительности процесса поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА на степень конверсии реагентов. Установлено, что увеличение температуры процесса приводит к увеличению скорости реакции, о чем свидетельствовало увеличение степени конверсии реагентов при меньшей продолжительности процесса. Взаимодействие эквивалентных количеств адипиновой кислоты и ДЭТА проводили в расплаве. Соотношение реагентов 1 : 1 было выбрано для достижения наибольших степеней полимеризации. При этом из реакционной массы проводили удаление воды с целью смещения направления реакции в сторону образования высокомолекулярного продукта. Процесс поликонденсации исследовали при температурах 160, 170, 180°C. Контроль за ходом реакции осуществляли по изменению содержания функциональных групп в системе, для чего с периодичностью в 1 ч определяли кислотное и аминное числа реакционной массы. Процесс проводили до тех пор, пока вышеуказанные показатели не становились неизменными в течение некоторого времени либо в системе расходовались карбоксильные группы, о чем свидетельствовала невозможность определения кислотного числа.

Для расчета кинетических характеристик процесса поликонденсации были приняты следующие допущения [14]:

- отсутствуют обратные реакции (ввиду их низкой скорости);
- поликонденсация является линейной;
- соблюдается принцип Флори (реакционная способность функциональной группы не зависит от степени полимеризации макромолекулы);
- реакционная способность функциональной группы не зависит от других функциональных групп и вязкости среды;
- наблюдается стехиометрия реагирующих функциональных групп;
- процесс проводится в расплаве.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитывали следующие кинетические характеристики [14]:

- степень завершенности реакции p :

$$p = \frac{c_0 - c}{c_0}, \quad (1)$$

где c_0 – исходная концентрация одной из функциональных групп, моль/л; c – текущая концентрация одной из функциональных групп, моль/л;

– среднечисловую степень полимеризации полимера $\langle p_n \rangle$:

$$\langle p_n \rangle = \frac{1}{1-p}; \quad (2)$$

– среднемассовую степень полимеризации $\langle p_w \rangle$:

$$\langle p_w \rangle = \frac{1+p}{1-p}; \quad (3)$$

– среднечисловую молекулярную массу $\langle M_n \rangle$, г/моль:

$$\langle M_n \rangle = m \cdot \langle p_n \rangle = \frac{m}{1-p}, \quad (4)$$

где m – молекулярная масса элементарного звена полимера, г/моль;

– среднемассовую молекулярную массу $\langle M_w \rangle$, г/моль:

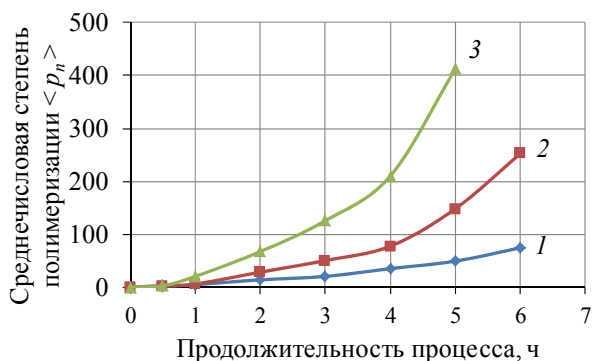
$$\langle M_w \rangle = \langle M_n \rangle \cdot (1+p). \quad (5)$$

При этом одновременно с проведенными расчетами молекулярной массы методом концевых (карбоксильных) групп экспериментально определяли фактическую среднечисловую молекулярную массу (6):

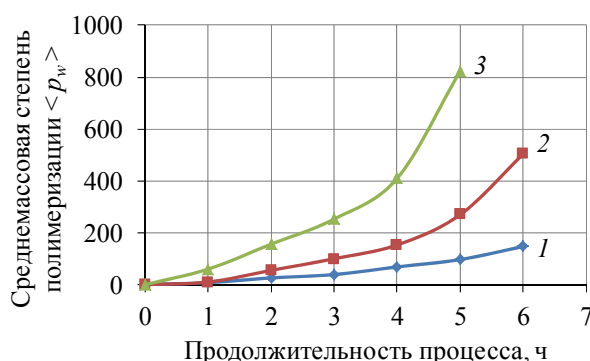
$$\langle M_n \rangle = \frac{56,11 \cdot 10^3}{\text{КЧ}}, \quad (6)$$

где КЧ – кислотное число смеси, мг КОН/г; и производили расчет фактической среднемассовой молекулярной массы по формуле (5).

В данном случае степень полимеризации и молекулярная масса полиаминоамида представляют собой средние величины, так как полимер состоит из макромолекул разной длины.



а



б

Рис. 2. Зависимость среднечисловой (а) и среднемассовой (б) степеней полимеризации полиаминоамидов от продолжительности процесса поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА, проведенного при температуре: 1 – 160°C; 2 – 170°C; 3 – 180°C

На рис. 1 представлен фрагмент зависимости степени завершенности реакции, под которой понимают степень истощения функциональных групп, от продолжительности процесса. Видно, что с повышением температуры процесса скорость реакции увеличивается, о чем свидетельствует рост степени завершенности реакции в самом начале процесса.

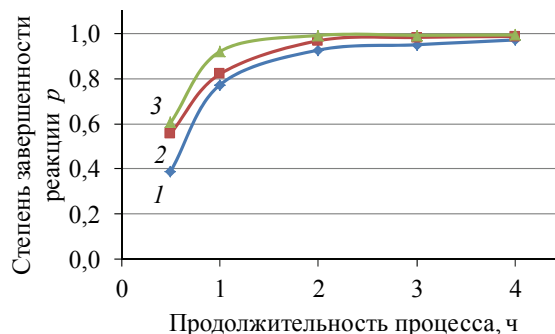


Рис. 1. Зависимость степени завершенности реакции ДЭТА с адипиновой кислотой от продолжительности процесса при температуре: 1 – 160°C; 2 – 170°C; 3 – 180°C

Зависимость среднечисловой (а) и среднемассовой (б) степеней полимеризации полиаминоамидов от продолжительности процесса представлена на рис. 2. При проведении процесса поликонденсации адипиновой кислоты и ДЭТА при более высоких температурах образуется продукт с большей степенью полимеризации, имеющий, соответственно, большую молекулярную массу (рис. 3).

Диаграммы, представленные на рис. 3, показывают, что на практике не образуется продукт с рассчитанной степенью полимеризации, однако полимер, полученный при проведении процесса при температуре 180°C, имеет, как было указано ранее, большую молекулярную массу.

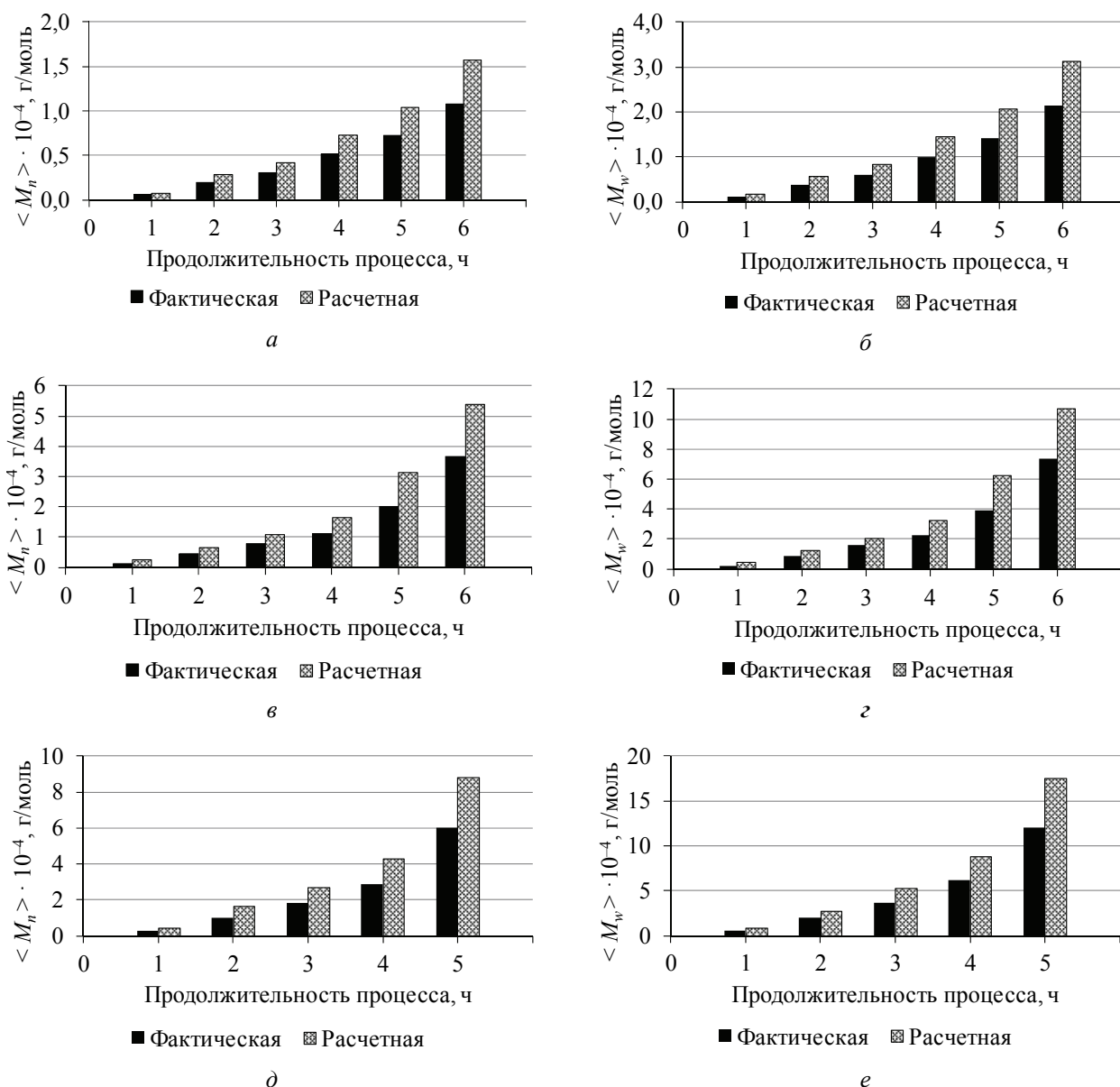


Рис. 3. Изменение среднечисловой (а, в, д) и среднемассовой (б, г, е) молекулярной массы продукта в процессе поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА, проведенном при температуре: а, б – 160°C; в, г – 170°C; д, е – 180°C

Представленный на рис. 4 фрагмент зависимости среднечисловой степени полимеризации полиаминоамидов от степени завершенности реакции показывает, что при низких степенях завершенности реакции ДЭТА с адипиновой кислотой образуются олигомерные соединения.

С учетом принятого ранее допущения о линейности протекающего процесса при мольном соотношении реагентов 1 : 1 концентрация карбоксильных групп $c(-\text{COOH})$ в исходной смеси равна концентрации первичных аминогрупп $c(-\text{NH}_2)$:

$$c(-\text{COOH}) = c(-\text{NH}_2) = c_0. \quad (7)$$

Процесс поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА проводили в отсутствие катали-

затора, поэтому кинетическое уравнение реакции выражается следующей формулой [15]:

$$\langle p_n \rangle^2 = 2kc_0^2t + \text{const}, \quad (8)$$

где k – константа скорости реакции, $\text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$; t – продолжительность реакции, с.

Кинетические зависимости $\langle p_n \rangle^2 = f(t)$ для различных температур (рис. 5) включают две области: область низких степеней полимеризации (линейная зависимость) и область высоких степеней полимеризации. Отклонения кривых от линейной зависимости в области высоких степеней полимеризации можно объяснить совокупностью побочных реакций, протекающих при продолжительном воздействии температуры [15].

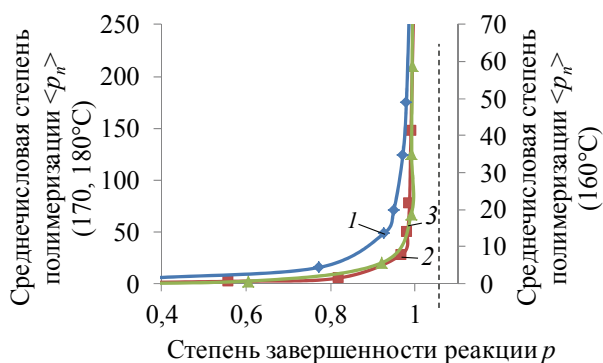


Рис. 4. Зависимость среднечисловой степени полимеризации полиаминоамидов от степени завершения реакции ДЭТА с адипиновой кислотой, проведенной при температуре: 1 – 160°C; 2 – 170°C; 3 – 180°C

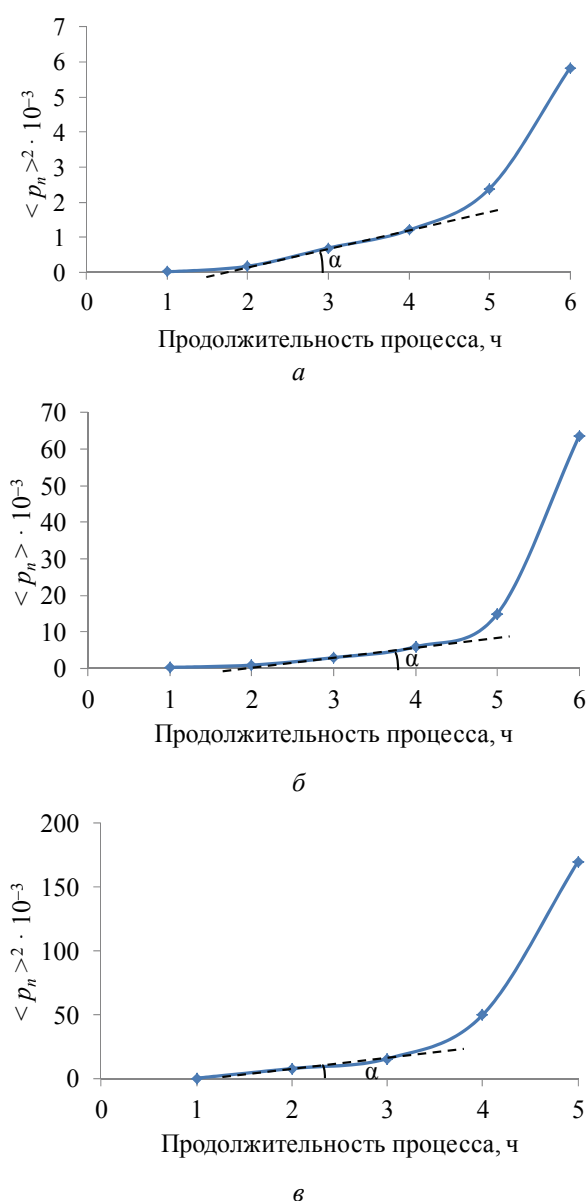


Рис. 5. Кинетика процесса взаимодействия адипиновой кислоты с ДЭТА при температуре: а – 160°C; б – 170°C; в – 180°C

По тангенсу угла наклона α кривой в области низких степеней полимеризации по отношению к оси абсцисс (рис. 5) рассчитывали константу скорости реакции, которая при разных температурах составляла:

- $k_1 = 5,77 \cdot 10^5 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ при 160°C;
- $k_2 = 57,86 \cdot 10^5 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ при 170°C;
- $k_3 = 201,00 \cdot 10^5 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ при 180°C.

Расчетные данные подтверждают сделанные выводы, а также свидетельствуют о неравновесном характере проводимой реакции.

В связи с тем что одним из основных требований к химическим вспомогательным веществам для целлюлозосодержащих композиционных материалов является их растворимость в воде, продукт поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА должен быть линейным. Ранее проведенные нами исследования [13], а также полученные кинетические характеристики показывают, что в процессе поликонденсации адипиновой кислоты с ДЭТА образуются соответствующие полиаминоамиды линейного строения.

Заключение. Таким образом, на основании произведенных расчетов можно сделать следующие выводы:

- повышение температуры процесса поликонденсации эквимольных количеств адипиновой кислоты и ДЭТА, проводимого в расплаве, приводит к увеличению степени завершения реакции в самом начале процесса за счет возрастания скорости реакции, что подтверждается расчетом констант скорости реакции адипиновой кислоты с ДЭТА при различных температурах ($k_1 = 5,77 \cdot 10^5 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ при 160°C; $k_2 = 57,86 \cdot 10^5 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ при 170°C; $k_3 = 201,00 \cdot 10^5 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ при 180°C);
- среднечисловая степень полимеризации полиаминоамидов аналогично среднечисловой степени полимеризации зависит от температуры реакции, увеличение которой до 180°C позволит получить продукт со среднечисловой и среднечисловой степенью полимеризации 412 и 824 соответственно при степени завершения реакции, равной 0,998;

– при увеличении температуры реакции ДЭТА и адипиновой кислоты повышается степень полимеризации полиаминоамидов, соответственно, возрастают среднечисловая и среднечисловая молекулярные массы продуктов, которые при среднечисловой степени полимеризации полиаминоамидов 412 составляют 60 215 и 120 284 г/моль соответственно (при проведении реакции при 180°C в течение 5 ч).

Проведенные исследования позволяют управлять процессом поликонденсации адипиновой кислоты и ДЭТА в расплаве путем контроля температуры и продолжительности реакции с целью получения продуктов с заданными свойствами.

Список литературы

1. Method of stabilizing aqueous cationic polymers: pat. CN 101765630 B. Date of appl.: 28.07.2008; publ. date: 13.11.2013. URL: <https://patents.google.com/patent/CN101765630B/en> (date of access: 07.07.2020).
2. Polyamide-epoxy chloropropane resin wrinkling agent: pat. CN 102286150 A. Date of appl.: 12.07.2011; publ. date: 21.12.2011. URL: <https://patents.google.com/patent/CN102286150A/en> (date of access: 06.07.2020).
3. Thermosetting creping adhesive with reactive modifiers: pat. CN 102906209 B. Date of appl.: 01.03.2011; publ. date: 02.07.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/CN102906209B/en> (date of access: 07.07.2020).
4. Process for the production of improved polyaminopolyamide epichlorohydrin resins: pat. EP 0469891 B1. Date of appl.: 31.07.1991; publ. date: 03.05.1995. URL: <https://patents.google.com/patent/EP1680546B1/de> (date of access: 06.07.2020).
5. Polyamide-epichlorohydrin resin: pat. EP 0515750 A2. Date of appl.: 21.08.1991; publ. date: 02.12.1992. URL: <https://patents.google.com/patent/EP0515750A2/ru> (date of access: 03.03.2021).
6. Reduced byproduct high solids polyamine-epihalohydrin compositions: pat. EP 1337576 B1. Date of appl.: 12.07.2001; publ. date: 08.08.2012. URL: <https://patents.google.com/patent/EP1337576B1/en> (date of access: 06.07.2020).
7. Process of preparing polyamine-epihalohydrin resins with reduced byproduct content: pat. EP 1770110 A2. Date of appl.: 12.06.2000; publ. date: 04.04.2007. URL: <https://patents.google.com/patent/EP1770110A2/en> (date of access: 01.02.2021).
8. Thermally hardenable cationic resin from dicarboxylic acid, dialkanolamine and polyamine copolymer condensed with epichlorohydrin: pat. US 4075177. Date of appl.: 12.01.1978; publ. date: 01.02.1978. URL: <https://uspto.report/patent/grant/4075177> (date of access: 06.07.2020).
9. Dry-strength system: pat. US 6294645 B1. Date of appl.: 25.07.1997; publ. date: 25.09.2001. URL: <https://patents.google.com/patent/US6294645B1/en> (date of access: 08.01.2021).
10. Creping adhesives made from amineterminated polyamidoamines: pat. KR 101451452 B1. Date of appl.: 18.01.2008; publ. date: 15.10.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/kr10145145b1/en> (date of access: 07.07.2020).
11. Adhesive composition of low molecular weight polyaminopolyamide-epichlorohydrin (PAE) resin and protein: pat. EP 2054461 B1. Date of appl.: 23.08.2007; publ. date: 23.08.2017. URL: <https://patents.google.com/patent/EP2054461B1/en> (date of access: 06.07.2020).
12. Highly branched polyamidoamines and their preparation: pat. EP 0802215 A1. Date of appl.: 17.04.1997; publ. date: 22.10.1997. URL: <https://patents.google.com/patent/EP0802215A1/en> (date of access: 08.01.2021).
13. Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Влияние температуры и продолжительности поликонденсации диэтилентриамина и адипиновой кислоты на степень конверсии реагентов // Технология органических веществ: материалы 85-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов, Минск, 1–13 февр. 2021 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. Минск, 2021. С. 52–54.
14. Шишонюк М. В. Высокмолекулярные соединения. Минск: Выш. шк., 2012. 535 с.
15. Осипова Г. В., Беспалова Г. Н. Химия и физика полимеров. В 2 ч. Ч. 2. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2012. 92 с.

References

1. Luo Y., Lin Geld C. E., Johnson D. C., Hajapo C. Method of stabilizing aqueous cationic polymers. Patent CN, no. 101765630 B, 2013. Available at: <https://patents.google.com/patent/CN101765630B/en> (accessed 07.07.2020).
2. Song Hui, Kangliano, Zhao Min, Youth Cong. Polyamide-epoxy chloropropane resin wrinkling agent. Patent CN, no. 102286150 A, 2011. Available at: <https://patents.google.com/patent/CN102286150A/en> (accessed 06.07.2020).
3. Ling Gaode C. E., Faworth K. D., Johnson D. C., Town Thunder D. F., White T. I., Hajiope C. Thermosetting creping adhesive with reactive modifiers. Patent CN, no. 102906209 B, 2014. Available at: <https://patents.google.com/patent/CN102906209B/en> (accessed 07.07.2020).
4. Miller A. J., Stubbs B. M. Process for the production of improved polyaminopolyamide epichlorohydrin resins. Patent EP, no. 0469891 B1, 1995. Available at: <https://patents.google.com/patent/EP1680546B1/de> (accessed 06.07.2020).
5. Chan L. L., Lau P. W.-K. Polyamide-epichlorohydrin resin. Patent EP, no. 0515750 A2, 1992. Available at: <https://patents.google.com/patent/EP0515750A2/ru> (accessed 03.03.2021).

6. Riehle R. J. Reduced byproduct high solids polyamine-epihalohydrin compositions. Patent EP, no. 1337576 B1, 2012. Available at: <https://patents.google.com/patent/EP1337576B1/en> (accessed 06.07.2020).
7. Allen A. J., Hoglen J. J., Busink R., Cheng H. N. Process of preparing polyamine-epihalohydrin resins with reduced byproduct content. Patent EP, no. 1770110 A2, 2007. Available at: <https://patents.google.com/patent/EP1770110A2/en> (accessed 01.02.2021).
8. Bonnet J.-C., Tesson G. Thermally hardenable cationic resin from dicarboxylic acid, dialkanolamine and polyamine copolymer condensed with epichlorohydrin. Patent US, no. 4075177, 1978. Available at: <https://uspto.report/patent/grant/4075177> (accessed 06.07.2020).
9. Allen A. J., Echt E., Maslanka W. W., Peters J. C. Dry-strength system. Patent US, no. 6294645 B1, 2001. Available at: <https://patents.google.com/patent/US6294645B1/en> (accessed 08.01.2021).
10. Allen A. J. Creping adhesives made from aminoterminated polyamidoamines. Patent KR, no. 101451452 B1, 2014. Available at: <https://patents.google.com/patent/kr101451452b1/en> (accessed 07.07.2020).
11. Spraul B. K. Adhesive composition of low molecular weight polyaminopolyamide-epichlorohydrin (PAE) resin and protein. Patent EP, no. 2054461 B1, 2017. Available at: <https://patents.google.com/patent/EP2054461B1/en> (accessed 06.07.2020).
12. Allen A. J. Highly branched polyamidoamines and their preparation. Patent EP, no. 0802215 A1, 1997. Available at: <https://patents.google.com/patent/EP0802215A1/en> (accessed 08.01.2021).
13. Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Effect of the temperature and duration of polycondensation of diethylenetriamine and adipic acid on the degree of conversion of reagents. *Materialy 85-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov: "Tekhnologiya organicheskikh veshchestv"* [Materials of the 85th scientific and technical conference of faculty, researchers and postgraduates "Technology of organic substances"]. Minsk, 2021, pp. 52–54 (In Russian).
14. Shishonok M. V. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High molecular weight compounds]. Minsk, Vysheyshaya shkola Publ., 2012. 535 p.
15. Osipova G. V., Bepalova G. N. *Khimiya i fizika polimerov. V 2 chastyakh. Chast' 2* [Chemistry and physics of polymers. In 2 parts. Part 2]. Ivanovo, Ivanovskiy gosudarstvennyy khimiko-tekhnologicheskii universitet Publ., 2012. 92 p.

Информация об авторах

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

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

Information about the authors

Borkina Yana Valer'evna – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yanaborkina@mail.ru

Fleisher Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of 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

Поступила 30.04.2021

УДК 665.948:661.862'027.73

А. А. Сосновская, В. Л. Флейшер

Белорусский государственный технологический университет

**ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРПЕНОВЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
ЖИДКОФАЗНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ α -ПИНЕНА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА,
КАТАЛИЗИРУЕМЫМ СИСТЕМОЙ $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$**

В настоящей статье представлены результаты по применению каталитической системы $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ в процессе жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха. В качестве катализатора применяли стеарат кобальта (II), окислителя – кислород воздуха, соокислителя – водные растворы H_2O_2 концентрацией 14, 18, 22, 35%, соразворителя – ацетонитрил. Условия проведения процесса окисления: количество катализатора (фиксированное) – 0,4 мас. %, соокислителя – 0,18, 0,70, 1,30 и 1,90 мас. % от исходного α -пинена, соразворителя – 0,18 мас. %, расход кислорода воздуха – 10,0–13,3 см³/с, температура процесса – от 60 до 100°C, продолжительность – от 5 до 24 ч. Установлено, что максимальное содержание терпеновых кислородсодержащих соединений (ТКС) (28,36 мас. %) наблюдалось при использовании 18%-ного раствора соокислителя, минимальное (10,19 мас. %) – при использовании 35%-ного раствора. Применение соразворителя в каталитической системе $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (18%-ный раствор) приводило к снижению ТКС в 1,6 раза, а при использовании этой же системы с 35%-ным раствором H_2O_2 содержание увеличивалось в 2,6 раза. С увеличением температуры процесса окисления при использовании каталитической системы $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (18%-ный раствор) снижалось содержание ТКС почти на 5,0 мас. %. В результате окисление α -пинена кислородом воздуха целесообразнее проводить при температуре 70°C, концентрации водного раствора и количестве соокислителя 18% и 0,7 мас. % (от исходного α -пинена) соответственно.

Ключевые слова: α -пинен, окисление, вербенон, вербенон, 2,3-эпоксипинан, пероксид водорода, реагент Фентона, стеарат кобальта (II).

Для цитирования: Сосновская А. А., Флейшер В. Л. Получение терпеновых кислородсодержащих соединений жидкофазным окислением α -пинена кислородом воздуха, катализируемым системой $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология, 2021. № 2 (247). С. 60–66.

A. A. Sosnovskaya, V. L. Fleisher

Belarusian State Technological University

**OBTAINING TERPENE OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS
BY LIQUID-PHASE OXIDATION OF α -PINENE
WITH ATMOSPHERIC OXYGEN CATALYZED BY THE $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ SYSTEM**

This article presents the results on the application of the $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ catalytic system in the process of the liquid-phase oxidation of α -pinene with atmospheric oxygen. Cobalt (II) stearate was used as a catalyst air oxygen was used as an oxidizing agent, aqueous solutions of H_2O_2 with a concentration of 14, 18, 22, 35% were used as a co-oxidant and acetonitrile was used as a co-solvent. Conditions for the oxidation process: the amount of catalyst (fixed) – 0.4 wt. %, co-oxidant – 0.18, 0.70, 1.30 and 1.90 wt. % of the original α -pinene, co-solvent – 0.18 wt. %, air oxygen consumption – 10.0–13.3 cm³/s; process temperature – from 60 to 100°C, duration – from 5 to 24 hours. It was found that the maximum content of terpene oxygen-containing compounds (TOC) (28.36 wt.%) was observed when using an 18% co-oxidant solution, the minimum (10.19 wt.%) – when using a 35% solution. The use of a co-solvent in the $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ catalytic system (18% solution) led to a 1.6 times decrease in TOC and when using the system $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (35% solution) the content increased 2.6 times. With an increase in the temperature of the oxidation process using the catalytic system $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (18% solution), the TOC content decreased by almost 5.0 wt. %. As a result, it is more expedient to oxidize α -pinene with atmospheric oxygen at a temperature of 70°C, an aqueous solution concentration and an amount of co-oxidant of 18% and 0.7 wt. % (from the initial α -pinene), respectively.

Key words: α -pinene, oxidation, verbenol, verbenone, 2,3-epoxypinan, hydrogen peroxide, Fenton's reagent, cobalt (II) stearate.

For citation: Sosnovskaya A. A., Fleisher V. L. Obtaining terpene oxygen-containing compounds by liquid-phase oxidation of α -pinene with atmospheric oxygen catalyzed by the $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ system. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 60–66 (In Russian).

Введение. Жидкофазное окисление α -пинена кислородом воздуха с участием и без участия катализатора протекает согласно схеме радикально-цепного механизма с вырожденным разветвлением с образованием таких основных продуктов, как 2,3-эпоксипинан, вербенон, вербенол. Проблематика данного направления исследования заключается в научно-обоснованном выборе эффективного катализатора или каталитической системы, благодаря которым можно получить максимальный выход и содержание терпеновых кислородсодержащих соединений (ТКС). Они применяются в различных отраслях промышленности (фармацевтической, парфюмерной и др.) и являются ценнейшими лесохимическими продуктами. Стоит отметить, что в настоящее время мало внимания уделяется параметрам процесса окисления, поскольку основные исследования направлены на поиск высокоэффективных катализаторов для жидкофазного окисления терпеновых углеводородов, которые хоть и значительно увеличивают содержание ТКС (более 50%), но отличаются высокой стоимостью (например, хлориды палладия, платины, лития и др.).

Известно, что окисление α -пинена без участия катализатора является автоокислением и сопровождается незначительным образованием вербенола и вербенона (2–9%) в пересчете на исходное количество α -пинена [1]. Анализ научной литературы показал [2–7], что использование катализаторов на основе металлов переменной валентности (солей кобальта, никеля, железа, меди и др.) сокращает индукционный период реакции, а следовательно, продолжительность процесса, увеличивает содержание ТКС и конверсию исходного α -пинена. Пиридиновые комплексы металлов переменной валентности (NiBr_2Py_2 , MnCl_2Py_2 , CoCl_2Py_2) в отличие от их солей обладают высокой эффективностью (выход ТКС составляет 25–50%) и позволяют снизить повышенное смолообразование в реакционной смеси.

Известна система (реагент Фентона), в которой пероксид водорода выступает в качестве окислителя, а соли Fe (II) являются катализатором его разложения. При этом окисление углеводородов с использованием каталитической системы $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ [8–13] приводит к целевым кислородсодержащим продуктам с содержанием 68–78%. Однако, на наш взгляд, замена Fe^{2+} в указанной каталитической системе на Co^{2+} будет способствовать более эффективному окислению терпеновых углеводородов и позволит повысить содержание ТКС. Поэтому научный интерес представляло исследование процесса жидкофазного окисления α -пинена кис-

лородом воздуха в присутствии каталитической системы $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$, что и определило цель дальнейшего исследования.

Основная часть. Объектом исследования являлся α -пинен, выделенный из живичного скипидара высшего сорта, с содержанием основного вещества 98 мас. %.

Окисление проводили в стеклянном реакторе, оснащенном барботажным устройством для подачи воздуха, термометром, делительной воронкой (для дозирования пероксида водорода) и обратным холодильником. Для улавливания легколетучих компонентов реакционной смеси использовали каплеотбойник. Нагрев осуществляли в масляной бане, снабженной контактным термометром с автоматическим терморегулятором. Качественный и количественный состав продуктов реакции осуществляли с помощью газожидкостной хроматографии [14].

На первом этапе исследовали влияние концентрации растворов H_2O_2 на содержание ТКС в реакционной смеси. Окисление проводили при температуре 60–65°C, расходе воздуха 10,0–13,3 см³/с, продолжительности процесса 5 ч. В качестве катализатора выступал стеарат кобальта (II), окислителя – кислород воздуха, соокислителя – водные растворы H_2O_2 с концентрациями 14, 18, 22, 35%. При этом количество катализатора составляло 0,4 мас. % и соокислителя 0,18% от массы исходного α -пинена.

Применение 14%-ного водного раствора соокислителя в смеси со стеаратом кобальта (II) приводило к содержанию ТКС 18,91 мас. %, при конверсии α -пинена – 23,54 мас. % (рис. 1). В случае использования 18%-ного раствора соокислителя в смеси со стеаратом кобальта (II) содержание ТКС составляло 28,36 мас. %, при конверсии α -пинена – 44,35 мас. %.



Рис. 1. Диаграмма зависимости конверсии α -пинена и содержания ТКС от концентрации растворов соокислителя H_2O_2

При использовании растворов соокислителя (H_2O_2) с концентрацией 22 и 35% значения конверсии α -пинена и содержания ТКС оставались невысокими (рис. 1). При концентрации соокислителя 22% конверсия α -пинена и содержание ТКС составляли 17,69 и 13,82 мас. % соответственно, а при концентрации 35% – 11,90 и 10,19 мас. % соответственно.

Стоит отметить, что более высокая каталитическая активность наблюдалась при использовании 18%-ного водного раствора пероксида водорода, поскольку на третьем часу синтеза содержание ТКС составляло более 20 мас. %, в остальных случаях не превышало 10–15 мас. %.

На втором этапе, исходя из зависимости влияния концентрации соразтворителя на содержание ТКС (рис. 1) исследования проводили с использованием 18%-ного и 35%-ного водных растворов соокислителя (H_2O_2). Для оценки влияния параметров процесса окисления (продолжительности, количества соокислителя, температуры и др.) на содержание ТКС было проведена серия из 9 опытов (таблица). На рис. 2 представлена динамика накопления ТКС при окислении α -пинена в течение 24 ч с варьированием количества 35%-ного водного раствора соокислителя 0,7, 1,3 и 1,9 мас. %.

Применение водных растворов соокислителя приводило к более селективному протеканию процесса по отношению к исходному α -пинену. Однако, как видно из рис. 2, с увеличением количества соокислителя от 0,7 до 1,9 мас. % содержание ТКС значительно уменьшается с 11,8 до 0,9 мас. %, что свидетельствует о влиянии количества соокислителя на содержание ТКС. В связи с этим было выдвинуто предположение, что с применением более концентрированных растворов пероксида водорода происходит снижение скорости реакции. Поэтому с увеличением количества соокислителя процесс окис-

ления замедляется, это объясняет низкое содержание ТКС в реакционной смеси.

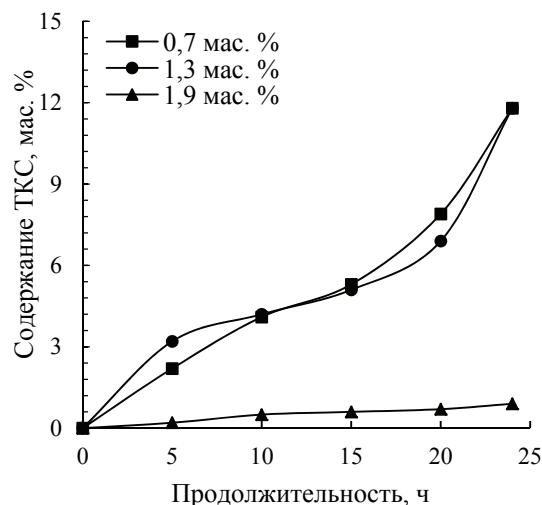


Рис. 2. Динамика накопления ТКС при жидкофазном окислении α -пинена кислородом воздуха в присутствии каталитической системы $Co^{2+} - H_2O_2$ (35%-ный водный раствор)

Для более концентрированных растворов соокислителя (35% и выше) целесообразным является применение соразтворителя для эффективного смешивания α -пинена и пероксида водорода в реакционной смеси.

Использование ацетонитрила в качестве соразтворителя теоретически снижает поверхностное натяжение на границе раздела фаз α -пинен – H_2O_2 , тем самым лучше происходит их взаимодействие, а следовательно, окисление протекает более селективно. Окисление α -пинена кислородом воздуха в присутствии системы катализатор – соокислитель – соразтворитель ($Co^{2+} - H_2O_2$ (35%-ный раствор) – MeCN) проводили в течение 10 ч при температуре 60–65°C (рис. 3). Параметры процесса представлены в таблице.

Параметры процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии каталитической системы $Co^{2+} - H_2O_2$

Номер опыта	Концентрация соокислителя, %	Температура, °C	Масса, мас. % (от исходного α -пинена)		Продолжительность процесса, ч	Масса катализатора, г	Расход воздуха, см ³ /с	Масса α -пинена, г
			соразтворителя	соокислителя				
1	18	60–65	0,18	0,27	5	0,20	10,0–13,3	42,80
2		60–65	–					
3		80–85	–					
4		100–105	–					
5	35	60–65	0,18	0,70	24	0,20	10,0–13,3	42,80
6		–	0,70					
7		–	0,70					
8		–	1,30					
9		–	1,90					

При окислении α -пинена в течение 10 ч без использования ацетонитрила максимальное содержание ТКС составляло 4,10 мас. %, при его использовании – 10,86 мас. %, что в 2,6 раза больше по сравнению с предыдущим. Это свидетельствовало о положительном влиянии (т. е. протекала сольватация) соразворителя на процесс окисления при использовании более концентрированных растворов соокислителя.

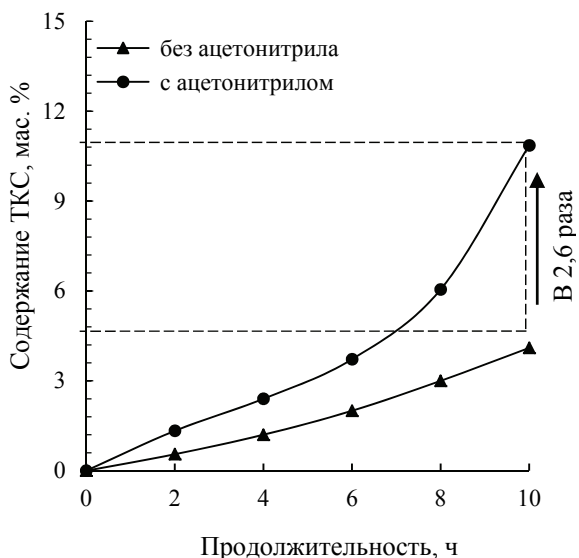


Рис. 3. Динамика накопления ТКС при жидкофазном окислении α -пинена кислородом в присутствии каталитической системы $Co^{2+} - H_2O_2$ (35%-ный водный раствор) – MeCN

На третьем этапе изучено жидкофазное окисление α -пинена кислородом воздуха с использованием 18%-ного водного раствора соокислителя с участием ацетонитрила при температуре 60–65°C и продолжительности процесса 5 ч (параметры процесса приведены в таблице).

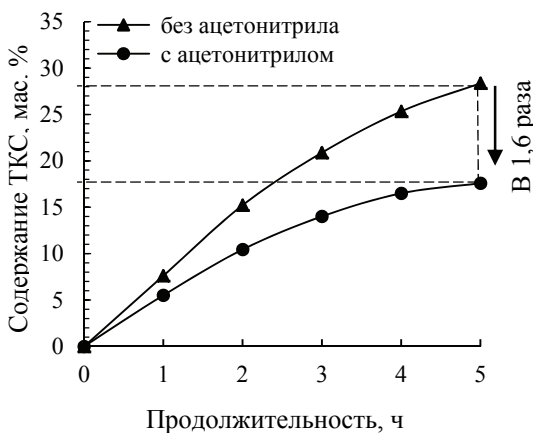


Рис. 4. Динамика накопления ТКС при жидкофазном окислении α -пинена кислородом воздуха в присутствии каталитической системы $Co^{2+} - H_2O_2$ (18%-ный водный раствор) – MeCN

При использовании ацетонитрила содержание ТКС снижалось в 1,6 раза, т. е. практически на 10–11 мас. % согласно хроматографическому анализу. Из этого следует, что целесообразнее использовать соразворитель ацетонитрил только для более концентрированных растворов соокислителя (35% и выше), поскольку для разбавленных его действие замедляет процесс окисления, о чем свидетельствовало снижение содержания ТКС.

Температура процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии системы катализатор – соокислитель ($Co^{2+} - H_2O_2$ (18%-ный раствор)) существенно отражается на содержании ТКС (рис. 5).

При температуре 80°C наблюдалось максимальное содержание ТКС (29,40 мас. %) и конверсия α -пинена (33,74 мас. %).

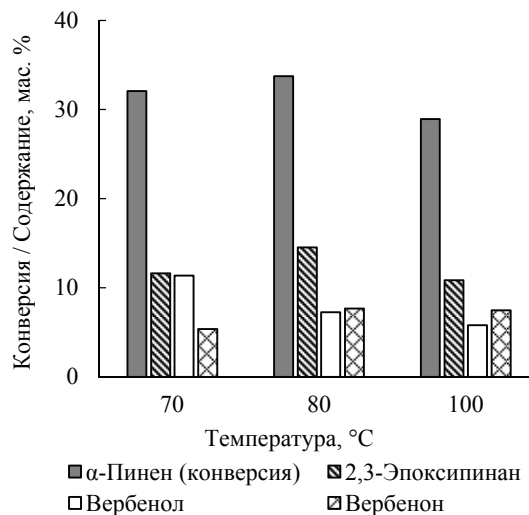


Рис. 5. Динамика накопления ТКС при жидкофазном окислении α -пинена кислородом воздуха в присутствии каталитической системы $Co^{2+} - H_2O_2$ (18%-ный водный раствор) при разных температурах

При выборе параметров процесса окисления α -пинена необходимо учитывать содержание вербенола и вербенона, что в дальнейшем определяет применение целевого продукта, например, в качестве вспенивателя для флотации руды. Анализируя динамику накопления ТКС (рис. 5), максимальное содержание вербенола составляло 11,37 мас. % при 70°C, минимальное (5,8 мас. %) – при 100°C. При этом содержание вербенона составляло 5,37 и 7,47 мас. % соответственно. Следовательно, процесс жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии системы $Co^{2+} - H_2O_2$ (18%-ный водный раствор) целесообразнее проводить при температуре 70°C.

В случае окисления со стеаратом кобальта (II) увеличение температуры процесса

приводило к увеличению содержания ТКС и вместе с этим к увеличению количества полимеров, что снижало выход целевых продуктов. Однако при использовании каталитической системы с участием пероксида водорода при высоких температурах наблюдалось уменьшение содержания ТКС. При низких температурах (менее 70°C) окисление α -пинена протекало более длительно и неселективно. Образование большого количества 2,3-эпоксипинана нежелательно, поскольку при хранении данное соединение превращается в ряд побочных кислородсодержащих продуктов (*транс*-соберол, камфаленовый альдегид и др.), которые затрудняют его дальнейшее применение.

Для оценки целесообразности применения каталитической системы катализатор – соокислитель ($\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (18%-ный водный раствор)) при жидкофазном окислении α -пинена кислородом воздуха проведен сравнительный анализ динамики накопления ТКС с применением данной каталитической системы и отдельных ее компонентов (рис. 6).

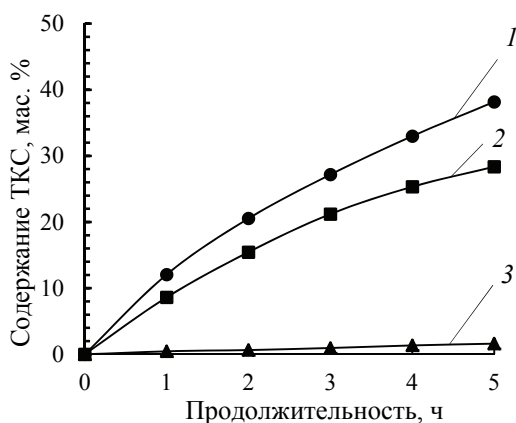


Рис. 6. Динамика накопления ТКС при использовании катализаторов и каталитических систем:

- 1 – стearат кобальта (II); 2 – стearат кобальта (II) – H_2O_2 (18%-ный водный раствор);
3 – H_2O_2 (18%-ный водный раствор)

Максимальное содержание ТКС, равное 38,17 мас. % (рис. 6) наблюдалось при использовании катализатора стearата кобальта (II). При использовании соокислителя H_2O_2 (18%-ный водный раствор) содержание ТКС составляло 1,62 мас. %, а системы $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (18%-ный водный раствор) приводило к 28,36 мас. %. Анализ полученных результатов показал, что целесообразнее применять стearат кобальта (II)

без использования соокислителя, поскольку содержание ТКС в 1,35 раза выше, чем при использовании системы катализатор – соокислитель. Можно предположить, что взаимодействие между α -пиненом и H_2O_2 затруднено из-за гетерофазности реакционной массы. При этом использование сорастворителя ацетонитрила не оказало существенного влияния.

Заключение. В результате изучения процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора на основе кобальта (II), соокислителя (водных растворов пероксида водорода) и сорастворителя (ацетонитрила) были установлены следующие зависимости:

- с увеличением концентрации растворов соокислителя (H_2O_2) от 14 до 35% уменьшалось содержание ТКС с 17,98 до 10,19 мас. %. При этом максимальное содержание ТКС наблюдалось при использовании 18%-ного водного раствора соокислителя (28,36 мас. %). При концентрации 35%-ного раствора соокислителя содержание ТКС было минимальным и составляло 10,19 мас. %;

- с увеличением количества 35%-ного водного раствора соокислителя от 0,7 до 1,9 мас. % процесс окисления замедлялся и уменьшалось содержание ТКС с 11,8 до 0,9 мас. %. При этом оптимальное количество соокислителя составляло 0,7 мас. % от исходного α -пинена;

- использование сорастворителя (MeCN) в присутствии каталитической системы $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (18%-ный водный раствор) приводило к снижению содержания ТКС в 1,6 раза;

- использование сорастворителя (MeCN) в присутствии каталитической системы $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (35%-ный водный раствор) приводило к увеличению содержания ТКС в 2,6 раза;

- с увеличением температуры процесса окисления от 70 до 100°C с участием каталитической системы $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ (18%-ный раствор пероксида водорода) уменьшалось содержание ТКС с 28,36 до 24,11 мас. %. При этом процесс окисления целесообразнее проводить при температуре 70°C, поскольку образуется максимальное количество вербенола и вербенона;

- применение стearата кобальта (II) приводило к более селективному протеканию процесса (содержание ТКС более 38,0 мас. %), чем при использовании каталитической системы стearат кобальта (II) – H_2O_2 (18%-ный водный раствор), когда содержание не превышало 28,0 мас. %.

Список литературы

1. Максимчук Н. В. Разработка экологически чистых способов получения душистых веществ на основе α -пинена: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск, 2006. 17 с.
2. Кислицин А. Н., Клабукова И. Н., Трофимов А. Н. О химизме жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха // Химия раст. сырья. 2004. № 3. С. 109–116.

3. Кислицин А. Н., Клабукова И. Н., Трофимов А. Н. Исследование процесса жидкофазного иницированного окисления α -пинена кислородом воздуха. Сообщение 1 // Химия раст. сырья. 2003. № 1. С. 53–59.
4. Method of verbenol and verbenone preparation by means of alpha-pinane oxidation: pat. CS 270181 (B1), Int. Cl. PCT filed 14.11.1989; publ. date: 27.02.1991. 4 p.
5. Гомогенные и гетерогенизированные на полимере катализаторы в реакции кислородного окисления α -пинена / С. Ю. Меньшиков [и др.] // Журнал органической химии. 2004. Т. 40, № 6. С. 831–833.
6. Фролова Л. Л. Синтез хиральных кислородсодержащих монотерпеноидов: дис. ... канд. хим. наук. Сыктывкар, 2005. 143 л.
7. Liquid-phase oxidation of cyclohexane to cyclohexanone over cobalt-doped SBA-3 / Xiaochen Liu [and etc.] // Catalysis Communications. 2010. Vol. 10. pp. 710–714. DOI: 10.1016/j.catcom.2010.01.026.
8. Ligand effect on the iron-catalysed biphasic oxidation of aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide / D. Bianchi [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2003. Vol. 204–205. pp. 419–424. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00323-6.
9. H_2O_2 based α -pinene oxidation over Ti-MCM-41. A kinetic study / A. Canepa [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2011. Vol. 347. pp. 1–7. DOI: 10.1016/j.molcata.2011.06.006.
10. Biomass toward fine chemical products: Oxidation of α -pinene over sieves nanostructured modified with vanadium / A. Canepa [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2015. Vol. 404–405. P. 65–73. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.04.009.
11. Catalytic oxidation of α -pinene by transition metal using t-butyl hydroperoxide and hydrogen peroxide / B. A. Allal [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2003. Vol. 200. pp. 177–184. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00038-4.
12. Эпоксидирование и окислительное дигидроксилирование C_{10} – C_{13} непредельных мостиковых углеводов с участием пероксида водорода и модифицированных форм гетеромолибденовых соединений / Х. М. Алимарданов [и др.] // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 3. С. 304–312.
13. Эпоксидирование продуктов каталитической содимеризации циклопента- и циклогексаниновых углеводов с участием лантаноид-молибденовых полиоксометаллатов / О. А. Гарибов [и др.] // Журнал общ. химии. 2015. Т. 85, вып. 5. С. 726–734.
14. Сосновская А. А., Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Оптимизация процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II) // Изв. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2019. Т. 55, № 2. С. 233–239. DOI: 10.29235/1561-8331-2019-55-2-233-239.

References

1. Maksimchuk N. V. *Razrabotka ekologicheski chistykh sposobov polucheniya dushistykh veshchestv na osnove α -pinena*. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk [Development of environmentally friendly methods for producing fragrances based on α -pinene. Abstract of thesis cand. of techn. sci.]. Novosibirsk, 2006. 17 p.
2. Kislitsin A. N., Klabukova I. N., Trofimov A. N. On the chemistry of liquid phase oxidation α -pinene with atmospheric oxygen. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2004, no. 3, pp. 109–116 (In Russian).
3. Kislitsin A. N., Klabukova I. N., Trofimov A. N. Investigation of the process of liquid-phase initiated oxidation of α -pinene with atmospheric oxygen. Message 1. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2003, no. 1, pp. 53–59 (In Russian).
4. Method of verbenol and verbenone preparation by means of alpha-pinane oxidation. Patent CS, no. 270181 (B1), 1991.
5. Men'shikov S. Yu., Sennikov M., Romanova Yu. V., Sycheva N. S. Homogeneous and polymer-heterogeneous catalysts in the oxygen oxidation reaction of α -pinene. *Zhurnal organicheskoy khimii* [Journal of organic chemistry], 2004, vol. 40, no. 6, pp. 831–833 (In Russian).
6. Frolova L. L. *Sintez khiral'nykh kislorodsoderzhashchikh monoterpenoidov*. Dis. kand. khim. nauk [Synthesis of chiral oxygen-containing monoterpenoids. Cand. Diss.]. Syktyvkar, 2005. 143 p.
7. Xiaochen Liu, Jiao He, Lijun Yang, Yunan Wang, Shihong Zhang, Wei Wang, Jiaqiang Wang. Liquid-phase oxidation of cyclohexane to cyclohexanone over cobalt-doped SBA-3. *Catalysis Communications*, 2010, vol. 10, pp. 710–714. DOI: 10.1016/j.catcom.2010.01.026.
8. Bianchi D., Bertoli M., Tassinari R., Ricci M. Ligand effect on the iron-catalysed biphasic oxidation of aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, vol. 204–205, pp. 419–424. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00323-6.

9. Canepa A., Herrero E., Crivello M., Eimer G. A. H_2O_2 based α -pinene oxidation over Ti-MCM-41. A kinetic study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, vol. 347, pp. 1–7. DOI: 10.1016/j.molcata.2011.06.006.

10. Canepa A., Chanquia C. M., Vaschetti V. M., Eimer G. A. Biomass toward fine chemical products: Oxidation of α -pinene over sieves nanostructured modified with vanadium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, vol. 404–405, pp. 65–73. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.04.009.

11. Allal B. A., Firdoussi L. E., Allaoud S., Karim A. Catalytic oxidation of α -pinene by transition metal using t-butyl hydroperoxide and hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, vol. 200, pp. 177–184. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00038-4.

12. Alimardanov Kh. M., Sadygov O. A., Garibov N. I., Dadashova N. R., Almardanova M. B., Kuliev A. D. Epoxidation and oxidative dihydroxylation of C_{10} – C_{13} unsaturated bridged hydrocarbons with the participation of hydrogen peroxide and modified forms of heteromolybdenum compounds. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2017, vol. 57, no. 3, pp. 304–312 (In Russian).

13. Garibov N. I., Alimardanov Kh. M., Dadashova N. R., Sadygov O. A., Almardanova M. B., Kuliev A. D. Epoxidation of the products of catalytic codimerization of cyclopenta- and cyclohexadiene hydrocarbons with the participation of lanthanide-molybdenum polyoxometallates. *Zhurnal obshchey khimii* [Journal of General Chemistry], 2015, vol. 85, issue 5, pp. 726–734 (In Russian).

14. Sosnovskaya A. A., Borkina Ya. V., Fleischer V. L. Optimization of the process of liquid-phase oxidation of α -pinene by atmospheric oxygen in the presence of cobalt (II) stearate. *Izvestiya Natsional'noy akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Chemical Sciences], 2019, vol. 55, no. 2, pp. 233–239. DOI: 10.29235/1561-8331-2019-55-2-233-239.

Информация об авторах

Сосновская Александра Андреевна – ассистент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.sosnovskaya94@gmail.com

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

Information about the authors

Sosnovskaya Aleksandra Andreyevna – assistant lecture, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.sosnovskaya94@gmail.com

Fleisher Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of 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

Поступила 30.04.2021

УДК 66.021.3

П. Е. Вайтехович, Д. Ю. Мытько, А. М. Волк
Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРИРОВАННОЙ НАСАДКИ
НА ГИДРОДИНАМИКУ И МАССООБМЕН**

В данной работе описываются преимущества регулярной структурированной зигзагообразной насадки. Определена задача дальнейших исследований. Для выполнения эксперимента и дальнейшего сравнения было разработано три вида зигзагообразной насадки, отличие которых заключалось в длине стороны поперечного сечения ячеечного канала. Каждый из пакетов устанавливался с поворотом в двадцать градусов друг от друга. Для сравнения одна из них была выставлена соосно. Исследование направлено на изучение гидродинамики и эффективности массопередачи. По экспериментальным данным построены графические зависимости гидравлического сопротивления сухой и орошаемой насадки, а также эффективности массопередачи для системы газ – жидкость. Определены гидродинамические режимы работы насадок и скорость, при которой достигается унос капель жидкости. На основании результатов эксперимента рассчитана высота единицы переноса. Сделан вывод о влиянии длины стороны поперечного сечения ячеечного канала на гидравлическое сопротивление, эффективность массопередачи и высоту эквивалентной теоретической тарелки регулярно-структурированных зигзагообразных насадок.

Ключевые слова: десорбция, гидродинамика, массопередача, регулярно-структурированная насадка, высота единицы переноса.

Для цитирования: П. Е. Вайтехович, Д. Ю. Мытько, А. М. Волк. Влияние геометрических параметров регулярной структурированной насадки на гидродинамику и массообмен // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 67–71.

P. Ye. Vaytsekhovich, D. Yu. Mytsko, A. M. Volk
Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF GEOMETRIC PARAMETERS
OF REGULAR STRUCTURED PACKING
ON HYDRODYNAMICS AND MASS TRANSFER**

This paper describes the benefits of a regular structured zigzag packing. The task of further research has been determined. To carry out the experiment and further comparison, three types of zigzag packing were developed, the difference of which was in the length of the side of the cross section of the cell channel. Each of the packages was installed with a twist of twenty degrees from each other. For comparison, one of them was aligned coaxially. The research aims to study fluid dynamics and mass transfer efficiency. Based on the experimental data, graphical dependences of the hydraulic resistance of the dry and irrigated packing, as well as the efficiency of mass transfer for the gas-liquid system, were constructed. The hydrodynamic modes of operation of the nozzles and at what speed the entrainment of liquid drops is achieved are determined. Based on the results of the experiment, the height of the transfer unit was calculated. A conclusion is made about the influence of the length of the side of the cross-section of the cell channel on the hydraulic resistance, the efficiency of mass transfer and the height of the equivalent theoretical plate of regularly-structured zigzag nozzles.

Key words: desorption, hydrodynamics, mass transfer, regularly structured packing, transfer unit height.

For citation: Vaytsekhovich P. Ye., Mytsko D. Yu., Volk A. M. Influence of geometric parameters of regular structured packing on hydrodynamics and mass transfer. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 67–71 (In Russian).

Введение. Регулярные структурированные насадки в последнее время являются как объектом исследования, так и активно используются в массообменных аппаратах химической промышленности. Ранее в работах [1, 2] была изучена гидродинамика, эффективность массопередачи при десорбции CO₂ и насыщении возду-

ха парами воды трех видов регулярно-структурированных насадок. Из приведенных конструкций для проведения дальнейших исследований была выбрана зигзагообразная насадка. Она характеризуется более высокой эффективностью массопередачи и низким гидравлическим сопротивлением.

Задачей дальнейших исследований было определение влияния геометрических размеров зигзагообразной насадки на указанные выше параметры.

Основная часть. Для выполнения поставленной задачи было изготовлено по три пакета зигзагообразной насадки с длиной стороны ячейечного канала 12, 17 и 22 мм [3]. Далее будем использовать следующие условные обозначения этих насадок: 3-12, 3-17, 3-22. Наверное, можно было бы ее назвать структурированной насадкой с треугольными каналами определенного размера. Но пока оставим уже устоявшееся ранее название.

Каждый следующий пакет устанавливался в массообменный аппарат относительно предыдущего с поворотом на 20° . Для сравнения одна из насадок устанавливалась соосно, чтобы ячейки располагались одна над другой. Ее обозначим 3-120.

Для каждой из описанных выше насадок в виде трех пакетов проводились экспериментальные исследования по определению гидравлического сопротивления в сухом и орошаемом состоянии и эффективности массопередачи по жидкой $E_{ж}$ и газовой $E_{г}$ фазам. При этом фиктивная скорость газа изменялась в диапазоне ($w = 0-3,7$ м/с), а плотность орошения оставалась неизменной – $q = 0,0043$ м³/м²·с. Опыты проводились по методике, изложенной в работе [1].

Результаты опытов представлены далее в виде графических зависимостей $E_{г} = f(w)$, $E_{ж} = f(w)$, $\Delta p = f(w)$. Причем гидравлическое сопротивление [4–6] рассчитывалось на 1 м ее высоты.

Изменение гидравлического сопротивления сухой и орошаемой насадкой от скорости газа представлено на рис. 1.

Видно, что в обоих случаях оно существенно возрастает с увеличением фиктивной

скорости газа и совсем незначительно при уменьшении геометрических размеров ячейки. Максимальная его величина наблюдается у 3-12. Это объясняется уменьшением свободного сечения из-за того, что боковые стенки каждой ячейки, создают препятствие движущемуся газу.

Совсем небольшое снижение гидравлического сопротивления наблюдается при соосной установке ячеек (3-120).

Присутствие жидкой фазы в совокупности с изменением размеров ячеек (рис. 1, б) более существенно влияет на гидравлическое сопротивление. В ячейках малых размеров стекающая жидкость в виде тонкой пленки на стенках и струек в углах в большей степени перекрывает каналы для прохода газа, повышая тем самым гидравлическое сопротивление.

Гидродинамические исследования обычно направлены не только на определение гидравлического сопротивления насадки, но и на установление ее режимов устойчивой работы.

Анализируя зависимости, полученные при орошении насадок, можно отметить, что в диапазоне скоростей газа от 0 до 2,6 м/с наблюдаются устойчивые гидродинамические режимы взаимодействия фаз. Выше скорости 2,6 м/с заметен унос на выходе из колонны при сепарационном пространстве 600 мм. При таком режиме работы происходит инверсия фаз, где сплошной фазой становится жидкая, а газовая переходит в дисперсное состояние [1].

Эффективность массопередачи регулярно структурированных зигзагообразных насадок с преобладающим диффузионным сопротивлением в газе (насыщение воздуха парами воды) и жидкости (десорбции CO_2) представлена на рис. 2.

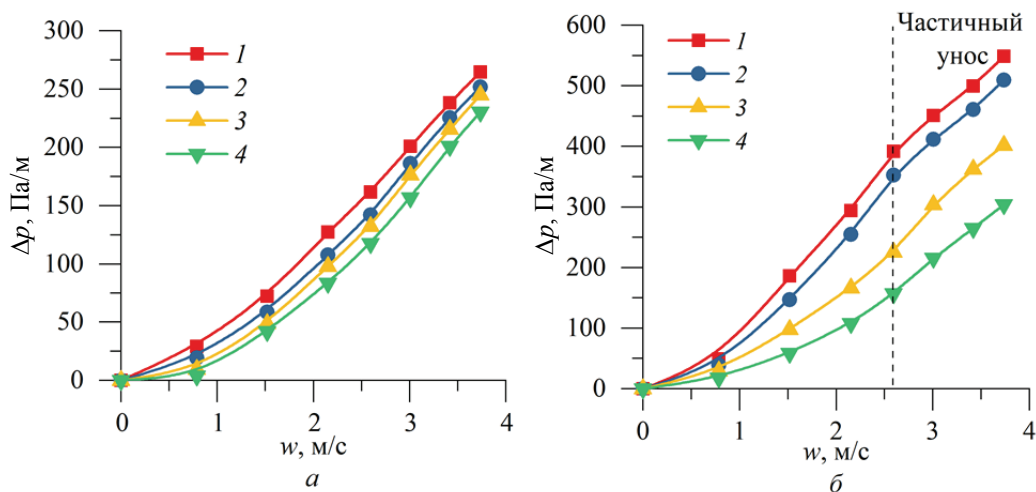


Рис. 1. Гидравлическое сопротивление пакета зигзагообразных насадок:
а – без орошения; б – с орошением;
1 – 3-12; 2 – 3-120; 3 – 3-17; 4 – 3-22

Эффективность десорбции диоксида углерода по жидкой фазе (рис. 2, б) более стабильна во всем диапазоне изменения скоростей газа вплоть до уноса, когда она начинает немного снижаться. Для насадки с наименьшим размером ячейки поверхность контакта между газом и жидкостью увеличивается, следовательно, поэтому эффективность массопередачи значительно выше.

Переход к соосной установке ячеек (3-120) мало влияет на гидродинамику течения жидкой фазы, что таким же образом отображается и на изменении эффективности по жидкости $E_{ж}$. А вот это же смещение пакетов насадки и переход к соосности ячеек значительно упрощает прохождение газа через них. Соответственно изменяется эффективность массопередачи за счет уменьшения поверхности контакта газа с жидкостью (рис. 2, а).

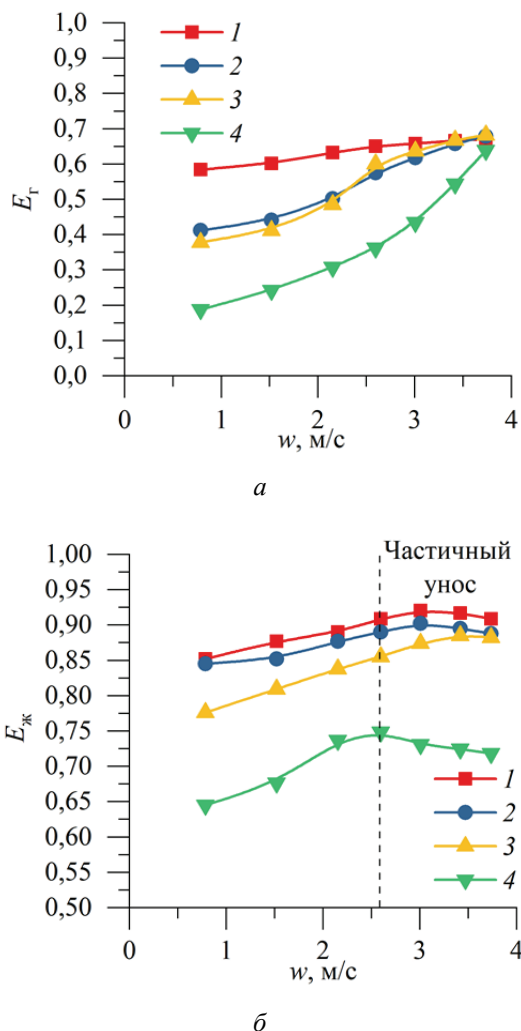


Рис. 2. Эффективность массопередачи зигзагообразных насадок:
 а – сопротивление в газовой фазе;
 б – сопротивление в жидкой фазе;
 1 – 3-12; 2 – 3-120; 3 – 3-17; 4 – 3-22

Это особенно наблюдается при низких скоростях газа. В режиме уноса, когда сильно турбулизируется жидкость, влияние всех других факторов на эффективность по газовой фазе сводится к нулю.

Для сравнения разных видов насадок и одновременно их с тарельчатыми контактными устройствами вполне допустимо использовать такой параметр, как эффективность массопередачи. Но, когда исследования сосредоточены на одном конкретном, оптимальном виде насадки, то необходимо переходить к общепринятому для них параметру [6] – высоте единицы переноса (ВЕП).

Она рассчитывается по формуле

$$h_{0x} = \frac{H}{n_{0x}}, \quad (1)$$

где H – высота пакета насадок, м; n_{0x} – число единиц переноса по жидкой фазе, определяемое по формуле

$$n_{0x} = \frac{x_n - x_k}{\Delta x_{cp}}, \quad (2)$$

где x_n – молярная доля в воде на входе в колонну, кмоль $\text{CO}_2/\text{кмоль} (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$; x_k – молярная доля в воде на выходе из колонны, кмоль $\text{CO}_2/\text{кмоль} (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$; Δx_{cp} – среднелогарифмическая движущая сила процесса по жидкой фазе [7–10].

В этом случае ВЕП можно рассчитать по экспериментальным данным, полученным нами при определении эффективности массопередачи.

По результатам расчетов построены зависимости изменения ВЕП от скорости газа для всех видов насадок (рис. 3) системы «десорбция CO_2 из воды», когда основное сопротивление массопередачи сосредоточено в жидкой фазе.

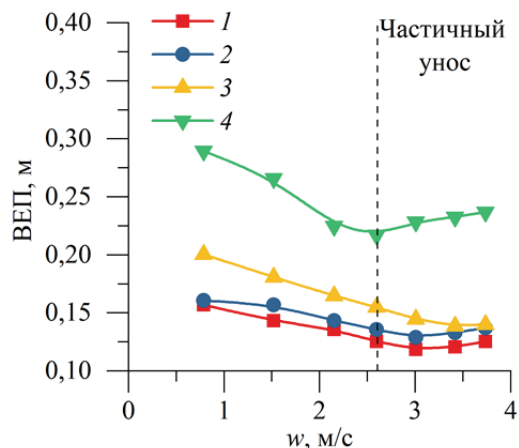


Рис. 3. Изменение ВЕП разных вариантов насадки:
 1 – 3-12; 2 – 3-120; 3 – 3-17; 4 – 3-22

Из представленной зависимости видно, что изменение ВЕП подобно, но полностью противоположно изменению эффективности насадки. Это не противоречит основным законам массопередачи, которые свидетельствуют о повышении ее интенсивности при уменьшении высоты единицы переноса.

По результатам проведенных исследований и полученным графическим зависимостям следует, что высокая эффективность массопередачи достигается для насадки с большим количеством ячеек (3-12), но при этом повышается гидравлическое сопротивление. Следовательно, необходимо проводить десорбцию диоксида углерода при малых нагрузках по газу для данного типа насадки.

Заключение. Исследования показали, что гидравлическое сопротивление как для сухой, так и для орошаемой насадки равномерно возрастает с уменьшением длин сторон поперечного сечения ячейки канала. Эффективность массопередачи с диффузионным сопротивлением как в газе, так и в жидкости выше для насадочных устройств с наибольшим количеством ячеек. Наименьшей высотой единицы переноса, при которой достигается максимальная эффективность процесса, обладает насадка 3-12, что ниже на 0,012 м 3-120, на 0,015 м 3-17 и на 0,112 м 3-22. Следовательно, для повышения эффективности массопередачи надо уменьшать размер ячеек насадки, а при ограничениях, наоборот, увеличивать его.

Список литературы

1. Вайтехович П. Е., Мытько Д. Ю. Сравнительный анализ эффективности регулярных насадок для массообменных аппаратов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2020. № 2. С. 44–49.
2. Мытько Д. Ю., Вайтехович П. Е. Гидравлическое сопротивление регулярных насадок массообменных аппаратов // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Строительство. Прикладные науки. 2020. № 8. С. 33–38.
3. Мытько Д. Ю., Вайтехович П. Е. Гидродинамика и эффективность регулярно-структурированных зигзагообразных насадок // Химическая технология и техника: материалы 85-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), Минск, 1–13 февр. 2021 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. Минск, 2021. С. 56–58.
4. Рамм В. М. Абсорбция газов. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1976. 656 с.
5. Идельчик И. Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1992. 672 с.
6. Сивухина М. А. Декарбонизаторы: монография. Ульяновск: УлГТУ, 2000. 204 с.
7. Мисюля Д. И., Протасов С. К. Экспериментальные исследования регулярной насадки для массообменных аппаратов // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 117–120.
8. Фарахов М. М., Лаптева Е. А. Экспериментальные исследования бинарной и многокомпонентной ректификации смесей в колонне с новыми насадками // Труды Академэнерго. 2020. № 2. С. 43–54.
9. Массообмен в насадочной колонне экстрактивной ректификации / И. В. Иванов [и др.] // Географические основы химической технологии. 2016. № 5. С. 485–495.
10. Романков П. Г., Фролов В. Ф., Флисюк О. М. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии. СПб.: Химиздат, 2009. 544 с.

References

1. Vaytsekhovich P. Ye., Mytsko D. Yu. Comparative analysis of the effectiveness of regular packings for mass transfer apparatus. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2020, no. 2, pp. 44–49 (In Russian).
2. Mytsko D. Yu., Vaytsekhovich P. Ye. Hydraulic resistance of regular attachments of mass exchange devices. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta* [Polotsk State University Bulletin], Construction. Applied sciences, 2020, no. 8, pp. 33–38 (In Russian).
3. Mytsko D. Yu., Vaytsekhovich P. Ye. Hydrodynamics and Efficiency of Regularly Structured Zigzag Packs. *Materialy 85-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov "Khimicheskaya tekhnologiya i tekhnika"* [Materials of the 85th scientific and technical conference of the professors and teaching staff, researchers and graduate students (with international participation) "Chemical technology and engineering"] 2021, pp. 56–58 (In Russian).
4. Ramm V. M. *Absorbtsiya gazov* [Gas absorption]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 656 p.
5. Idel'chik I. E. *Spravochnik po gidravlicheskim soprotivleniyam* [Hydraulic resistance reference]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1992. 672 p.

6. Sivukhina M. A. *De karbonizatory* [Decarbonizers]. Ulyanovsk, UIGTU Publ., 2000. 204 p.
7. Misyulya D. I., Protasov S. K. Experimental studies of regular packing for mass transfer apparatus. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 117–120 (In Russian).
8. Farakhov M. M., Lapteva E. A. Experimental studies of binary and multicomponent rectification of mixtures in a column with new packing. *Trudy Akademenergo* [Academenergo Proceedings]. 2020, no. 2, pp. 43–54 (In Russian).
9. Ivanov I. V., Lothov V. A., Moiseeva K. A., Kulov N. N. Mass transfer in a packed column for extractive rectification. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical technology]. 2016, no. 5, pp. 485–495 (In Russian).
10. Romankov P. G., Frolov V. F., Flisyuk O. M. *Metody rascheta protsessov i apparatov khimicheskoy tekhnologii* [Methods for calculating processes and devices of chemical technology]. St. Petersburg, Khimizdat Publ., 2009. 544 p.

Информация об авторах

Вайтехович Петр Евгеньевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vpe51@mail.ru

Мытько Дмитрий Юрьевич – аспирант кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: mytko.dmitrij@mail.ru

Волк Анатолий Матвеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры высшей математики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Anatoliyvolk@mail.ru

Information about the authors

Vaytsekhovich Petr Yevgen'yevich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: vpe51@mail.ru

Mytsko Dzmityr Yur'yevich – PhD student, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: mytko.dmitrij@mail.ru

Volk Anatoliy Matveevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Higher Mathematics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: Anatoliyvolk@mail.ru

Поступила 27.05.2021

УДК 666.3.017

Р. Ю. Попов¹, Ф. И. Пантелеенко²,**А. Н. Шиманская¹, Е. М. Дятлова¹, К. Б. Подболотов³**¹Белорусский государственный технологический университет²Белорусский национальный технический университет³Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси**ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛИЗУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ,
ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ**

В статье представлены результаты исследования влияния различных минерализующих добавок на процессы спекания и фазообразования корундовой керамики. В качестве минерализующих добавок в работе использовались периклаз, диоксиды титана и циркония, оксид марганца (IV), доломит, мел. Кроме того, в составы экспериментальных масс дополнительно вводился армирующий компонент – отходы каолинового или углеродного волокна. Изучено комплексное влияние комбинации добавок на свойства корундовой керамики, ее структуру и фазовый состав. Установлено, что введение в керамические массы сочетания добавок MnO_2 и TiO_2 по 2,5 мас. % способствует увеличению кажущейся плотности на 13–15%, прочности при изгибе на 18–20%, снижению водопоглощения на 0,9–1,0% и открытой пористости на 1,5–2,0% по сравнению с керамикой, содержащей только одну минерализующую добавку диоксида титана. Дополнительное введение армирующего волокна в количестве 2,5 мас. % в указанные составы экспериментальных масс приводит к возрастанию прочностных характеристик еще на 10–12%. Исследована структура и фазовый состав полученного керамического материала.

Ключевые слова: корунд, минерализующая добавка, фазовый состав, структура, механическая прочность.

Для цитирования: Попов Р. Ю., Пантелеенко Ф. И., Шиманская А. Н., Дятлова Е. М., Подболотов К. Б. Влияние минерализующих добавок на процессы, протекающие при синтезе корундовой керамики // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 72–79.

R. Yu. Popov¹, F. I. Pantsialeynka²,**H. M. Shymanskaya¹, E. M. Dyatlova¹, K. B. Podbolotov³**¹Belarusian State Technological University²Belarusian National Technical University³Physical-technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus**EFFECT OF MINERALIZING ADDITIVES
ON THE SYNTHESIS OF CORUNDUM CERAMICS**

The article presents the results of study of the various mineralizing additives effect on the sintering and phase formation of corundum ceramics. Periclase, titanium and zirconium dioxides, manganese (IV) oxide, dolomite, chalk have been used as mineralizing additives. In addition, a reinforcing component was additionally introduced into the experimental masses – waste of kaolin or carbon fibers. The complex effect of a combination of additives on the properties of corundum ceramics, its structure and phase composition has been studied. It has been established that the introduction of up to 2.5 wt. % MnO_2 into ceramic masses, in the presence of an additive of 2.5 wt. % TiO_2 , promotes an increase in apparent density by 13–15%, bending strength by 18–20% and a decrease in water absorption to 0.9–1.0%, open porosity 1.5–2.0% compared to ceramics containing only one mineralizing additive of titanium dioxide. Additional introduction of the reinforcing component up to 2.5 wt. % (fiber) into the compositions of the experimental masses leads to an increase in the strength characteristics by another 10–12%. The structure and phase composition of the obtained ceramic material have been investigated.

Key words: corundum, mineralizing additive, phase composition, structure, mechanical strength.

For citation: Popov R. Yu., Pantsialeynka F. I., Shymanskaya H. M., Dyatlova E. M., Podbolotov K. B. Effect of mineralizing additives on the synthesis of corundum ceramics. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 72–79 (In Russian).

Введение. Корундовая керамика является широко используемой и востребованной в различных сферах: станкостроение, металлургия,

космическая отрасль, промышленность строительных материалов, атомная энергетика и др. [1–8]. Популярность керамики на основе Al_2O_3

определяется такими функциональными характеристиками, как износостойкость, механическая прочность, твердость, устойчивость к ударным нагрузкам и радиационному воздействию. Кроме того, керамика на основе корунда характеризуется химической стойкостью, биоэнергетностью и высоким электрическим сопротивлением. Основные характеристики корундовой керамики приведены в табл. 1.

Таблица 1
Эксплуатационные характеристики
корундовой керамики

Характеристики	Значение показателя
Температура синтеза, °С	1450–1700
Твердость: – по шкале Мооса – по Виккерсу (HV), ГПа	9 12–18
Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	3,0–4,5
Кажущаяся плотность, кг/м ³	3000–3990
Водопоглощение, %	0,02–12,0
Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) (20–900°С), $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	7–8
Коэффициент теплопроводности (100°С), Вт/(м·К)	1,5–30,0
Удельное электрическое сопротивление, Ом·см: – при 100°С – при 1000°С	Не менее 10^{11} Не менее 10^7
Предел прочности при изгибе (20–1000°С), МПа	200–800
Предел прочности при ударном изгибе, МПа	0,3
Температура эксплуатации, °С	1400–1650
Температура плавления, °С	2310

Сочетание указанных характеристик делает материал незаменимым при изготовлении коррозионностойких, износостойких, электроизоляционных и термостойких изделий для самых различных отраслей промышленности.

При разработке технологии получения высокоглиноземистых керамических материалов большое влияние уделяется снижению температуры обжига. Это достигается путем использования различных технологических подходов: введением минерализующих добавок, оптимизацией параметров получения, например, повышением дисперсности сырья, изменением режимов формирования изделий, скорости проведения термообработки и др.

Одной из важнейших технологических операций при производстве корундовых изделий является помол сырьевых компонентов. Для производства плотных спекшихся ко-

рундовых изделий технический глинозем должен быть измельчен до элементарных кристаллов размером 1–2 мкм, а в некоторых случаях и мельче. Глинозем может подвергаться помолу в шаровых, трубчатых, вибрационных и струйных мельницах в сухом состоянии или в виде суспензии (мокрый помол). Наибольшее распространение получил мокрый помол, поскольку при сухом наблюдается агрегирование частиц порошка и налипания материала на стенки мельницы, что существенно снижает эффективность указанной технологической операции. С целью активизации процесса сухого помола технического глинозема или электроплавленого корунда при помоле вводятся поверхностно-активные вещества (ПАВ) органического происхождения, например полигидросилоксан, обеспечивающие расклинивающее давление. Как известно, хрупкие материалы разрушаются первоначально в местах наличия дефектов структуры (макро- и микродефектов, трещин, пор и т. д.). С увеличением дисперсности порошков возрастает прочность измельчаемых частиц, а также пропорционально увеличиваются энергетические затраты при дальнейшем диспергировании порошка. Разрушение материалов облегчается за счет адсорбционного понижения прочности твердых тел (эффекта Ребиндера), заключающегося в уменьшении поверхностной энергии с помощью ПАВ, вследствие чего облегчается деформирование и разрушение твердых тел.

Дисперсность глинозема оказывает решающее влияние не только на температуру спекания, но и на возможность спекания самого корунда. С повышением дисперсности увеличивается суммарная поверхностная энергия и контактная площадь соприкосновения зерен, возрастает дефектность строения, что создает более благоприятные условия для спекания материала. Следует считать, что максимальный размер зерен Al_2O_3 , способных к активному твердофазному спеканию, не должен превышать 3–5 мкм.

Независимо от того, какой метод изготовления изделий будет применен, технический глинозем предварительно обжигают, при необходимости очищают от примесей, а затем тонко измельчают. Однако последовательность этих операций может меняться [1–3]. Как правило, обжиг предшествует помолу Al_2O_3 . Предварительный обжиг технического глинозема преследует цель перевести $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в α -форму, что приводит к снижению линейной усадки изделий при обжиге с 22 до 14%, объемной – с 53 до 37%; осуществить кристаллизацию мельчайших монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, находящихся в техническом глиноземе, в пределах

желательных и возможных размеров; облегчить процесс измельчения глинозема ввиду повышения хрупкости сферолитов при обжиге [9]. Глинозем можно обжигать в печах различных конструкций – туннельных, канальных, муфельных и др. [1, 2]. Главным условием эффективного обжига глинозема является его равномерность.

Для получения корундовой керамики с высокими прочностными характеристиками в основном применяются следующие способы формования: холодное статическое прессование с одно- или двухсторонним приложением давления; горячее прессование; холодное или горячее изостатическое прессование в гидрроли газостатах; горячая экструзия; шликерное литье; магнитно-импульсное, ударное и взрывное прессование; ультразвуковое прессование. Максимально высокие показатели механической прочности достигнуты при горячем прессовании, однако низкая производительность и сложность ограничивают применение данного способа. Для изготовления корундовой керамики с высоким уровнем механических свойств с помощью технологии одноосного прессования требуются добавки, активизирующие процесс спекания [10–13].

Выделяют следующие механизмы действия добавок, способствующих спеканию корундовой керамики: 1) добавки эвтектических составов различных систем, которые в процессе обжига вызывают появление небольшого количества расплава, активно участвующего в спекании. Затем образовавшийся расплав полностью кристаллизуется при охлаждении, поэтому стекловидная фаза в подобных материалах практически отсутствует; 2) добавки, не образующие жидкой фазы. Такие минерализаторы могут, во-первых, активизировать процесс спекания за счет образования твердых растворов, во-вторых, замедлять рекристаллизацию, т. е. способствовать удалению пор, в-третьих, замедлять процесс спекания и рост зерен корунда [1].

Так, например, добавка TiO_2 снижает температуру спекания корунда до 1500–1550°C. При этом образуется твердый раствор TiO_2 в Al_2O_3 , что вызывает искажение кристаллической решетки корунда и, как следствие, более активное спекание и его рекристаллизацию. Добавка TiO_2 вызывает интенсивный рост кристаллов корундовой керамики до 200–350 мкм.

К добавкам, замедляющим процесс рекристаллизации кристаллов корунда, относится MgO . При введении в шихту 0,5–1 мас. % MgO размер кристаллов печенной керамики не превышает 2–10 мкм. Это объясняется образованием на поверхности корунда микронных просло-

ек магнезиальной шпинели, которые препятствуют росту зерен корунда и, следовательно, способствуют уплотнению материала и повышению его прочностных характеристик. За счет формирования мелкозернистой структуры материала улучшаются его механические свойства. Существенного снижения температуры спекания материала при введении MgO не наблюдается [1–3].

Добавка ZrO_2 с низким значением поверхностного натяжения приводит к формированию низкоэнергетических границ и, как следствие, к повышению прочности корундовой керамики. Благодаря этой добавке может быть получена корундовая керамика с высокой трещиностойкостью – 6,3 МПа·м^{1/2} и повышенной высокотемпературной прочностью [1].

В связи с вышесказанным целью настоящего исследования является разработка составов масс и технологических параметров получения износостойкой, прочной корундовой керамики при пониженных температурах синтеза (не превышающих 1500°C) с требуемым набором технико-эксплуатационных характеристик; изыскание способов и технологических приемов повышения прочностных свойств корундовой керамики при снижении энергетических и экономических затрат.

Основная часть. В качестве сырьевых материалов для подготовки экспериментальных масс использовались следующие компоненты: технический глинозем (марки ГН-1, ГОСТ 30559), периклаз (ГОСТ 24523.0), TiO_2 (ГОСТ 9808), ZrO_2 (ГОСТ 21907), MnO_2 (ГОСТ 25823), доломит (ГОСТ 14050), мел (ГОСТ 12085). Химические составы масс приведены в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав экспериментальных композиций, мас. %

Состав	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	ZrO_2
1	0,13	96,99	0,09	–	–	2,49	0,30	–
2	0,13	97,49	0,09	–	–	1,98	0,30	–
3	0,13	97,98	0,09	–	–	1,49	0,31	–
4	0,18	98,02	0,09	0,02	1,34	0,05	0,30	–
5	0,17	98,30	0,09	0,02	1,07	0,04	0,30	–
6	0,16	98,60	0,09	0,01	0,80	0,03	0,31	–
7	0,13	96,99	0,09	2,49	–	–	0,30	–
8	0,13	97,48	0,09	1,99	–	–	0,30	–
9	0,13	97,98	0,09	1,49	–	–	0,31	–
10	0,13	96,98	0,09	–	–	–	0,30	2,49
11	0,13	97,48	0,09	–	–	–	0,30	1,99
12	0,13	97,98	0,09	–	–	–	0,31	1,49
13	0,21	98,09	0,10	–	0,75	0,55	0,30	–
14	0,20	98,36	0,09	–	0,60	0,44	0,30	–
15	0,18	98,64	0,09	–	0,44	0,33	0,31	–

Периклаз, диоксиды титана и циркония, оксид марганца (IV), доломит и мел вводились в состав керамических масс на основе Al_2O_3 в количестве 0,5–2,5 мас. % с целью снижения температуры спекания керамики.

Исходные сырьевые материалы, прошедшие весовое дозирование, измельчались в шаровой мельнице при добавлении воды и этилового спирта в соотношении 90:10 соответственно и влажности композиции 45–50 мас. %. Одновременно с процессом измельчения осуществлялась механоактивация керамической массы. После этого производилась сушка композиций в сушильном шкафу SNOL (Литва) при температуре 100–110°C до постоянной влажности. Далее из полученных масс изготавливались пресс-порошки путем их увлажнения водой до влажности 6–8 мас. %. В качестве связки использовались поливиниловый спирт (ПВС), а также карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ).

Полученные массы вылеживались в течение 1 сут, далее из них готовились опытные образцы в виде цилиндров диаметром 20 мм и плиточек размером (50×50) мм методом полусухого прессования при давлении прессования 80–90 МПа.

Сформованные образцы высушивались в сушильном шкафу при температуре 100–110°C, до остаточной влажности не более 0,5 мас. % и обжигались в лабораторной высокотемпературной электропечи SNOL 1,6,2,5.1/13,5-Y1 (Литва) при температурах 1300, 1400, 1500°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. На полученных опытных образцах проводилось определение физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик корундовой керамики.

Для определения кажущейся плотности, водопоглощения и открытой пористости образцов использовался метод насыщения и гидростатического взвешивания (ГОСТ 2409), механическая прочность при изгибе изучалась с помощью универсальной электромеханической испытательной машины Galdabini Quasar 100 (Италия) в соответствии с ГОСТ Р 50526. Химическая стойкость корундовой керамики определялась по отношению к воздействию следующих растворов: HCl концентрацией 30 мас. % и NaOH – 20 мас. %.

Как указывалось выше, эффект влияния вводимых добавок определяется их природой, концентрацией, степенью равномерности распределения в частицах порошка основного оксида и характером их взаимодействия, тониной помола.

Установлено, что введение минерализующих добавок в количестве 0,5–2,5 мас. % способствует процессу спекания материала, причем

эта тенденция более выражена при повышении температуры обжига керамики до 1500°C.

Физико-химические свойства экспериментальных образцов, полученных при температуре обжига 1300–1500°, представлены в табл. 3. Из приведенных данных видно, что наибольший эффект достигается при использовании в качестве минерализующих добавок TiO_2 и CaO (составы 4–9). Образцы корундовой керамики 4–9 характеризуются механической прочностью материала при изгибе в 2–3 раза выше по сравнению с остальными.

Таблица 3

Физико-химические свойства керамики, полученной в температурном интервале обжига 1300–1500°C

Состав	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Открытая пористость, %	Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа
1	31,9–56,7	1228–1766	56,3–69,6	1,3–7,2
2	29,9–45,3	1313–1825	54,7–66,4	3,1–21,0
3	26,0–42,8	1456–1946	50,7–62,3	6,5–30,1
4	9,7–38,0	1579–2879	28,0–60,0	1,9–69,2
5	6,8–23,5	2153–3099	20,9–50,6	29,1–121,9
6	6,2–18,7	2373–3267	18,0–44,4	16,7–102,8
7	9,8–22,3	2219–2811	27,5–49,5	33,6–148,4
8	7,9–20,8	2360–2994	23,7–49,2	13,0–131,7
9	5,6–15,6	2472–3349	18,9–38,6	5,5–94,0
10	25,1–45,1	1425–1990	49,9–64,3	2,8–23,8
11	23,8–39,3	1534–2069	47,2–60,2	1,4–19,1
12	19,8–35,9	1625–2111	41,7–48,4	1,0–9,3
13	27,2–46,2	1357–1913	52,0–65,6	3,3–14,2
14	24,6–44,2	1425–2003	49,2–62,9	2,1–13,3
15	21,2–43,0	1494–2164	45,9–60,3	1,2–10,2

Механизм действия добавок TiO_2 и CaO заключается в том, что они образуют со спекаемой основой твердые растворы, причем создаются точечные дефекты, которые ускоряют процесс диффузии твердого вещества, при этом увеличивается степень спекания материала, а также повышается плотность керамики.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что в выбранном интервале термообработки применение добавок MgO, ZrO_2 и доломита в количестве 0,5–2,5 мас. % не позволяет получить корундовую керамику с высокими прочностными характеристиками. Несомненно, использование добавок, даже в незначительных количествах, приводит к изменению, а иногда и ухудшению некоторых характеристик материала, например, может повышаться электропроводность керамики, снижаться химическая стойкость и механическая прочность, а также изменяться чистота материала и его теплофизические свойства, что не

всегда допустимо для конкретных целей. Однако в некоторых случаях такое негативное влияние минерализующих добавок компенсируется существенным снижением температуры синтеза на 100–300°C, а также уменьшением стоимости изделий.

Результаты определения химической стойкости образцов составов 5 и 7 приведены на рис. 1.

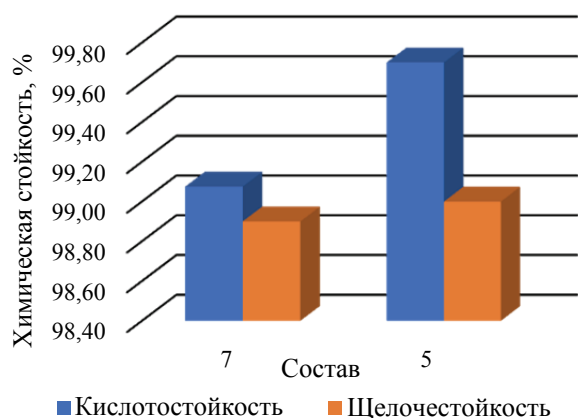


Рис. 1. Химическая стойкость образцов, обожженных при температуре 1500°C

Как видно из рис. 1, корундовая керамика на основе разработанных составов керамических масс наряду с достаточно высокими прочностными характеристиками отличалась высокой кислотостойкостью.

На следующем этапе работы изучалось влияние сочетания различных добавок на свойства и процессы, протекающие при синтезе корундовой керамики. В качестве базового использовался состав 7, содержащий 2,5 мас. % TiO_2 , который допировался MnO_2 в количестве 2,5 мас. %. Кроме того, в качестве армирующих компонентов, обеспечивающих повышение механических характеристик изделий, в состав экспериментальных керамических масс 7 дополнительно вводились отходы каолинового (ГОСТ 23619) и углеродного волокон (ТУ ВУ 400031289.127) в количестве 2,5 мас. %.

Образцы керамики изготавливали по вышеуказанной технологии. Внешний вид образцов приведен на рис. 2.

Установлено, что введение в состав керамических масс 2,5 мас. % MnO_2 (при наличии в нем добавки 2,5 мас. % TiO_2) в температурном интервале обжига 1300–1500°C способствует увеличению кажущейся плотности до 2507–3236 кг/м³, прочности при изгибе до 40,3–178,0 МПа, снижению водопоглощения до 9,7–22,0% и открытой пористости до 27,1–48,5% по сравнению с исходным образцом состава 7. Прочностные свойства корундовой керамики, вклю-

чающей минерализующие добавки, приведены на рис. 3.

Применение армирующих волокон в количестве 2,5 мас. % приводит к возрастанию прочностных характеристик на 4,8–21,4 МПа (рис. 4).

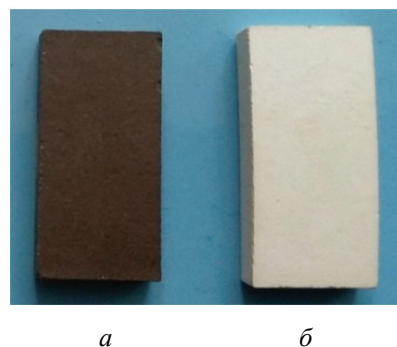


Рис. 2. Керамические образцы, включающие в качестве добавки: а – TiO_2 и MnO_2 ; б – TiO_2

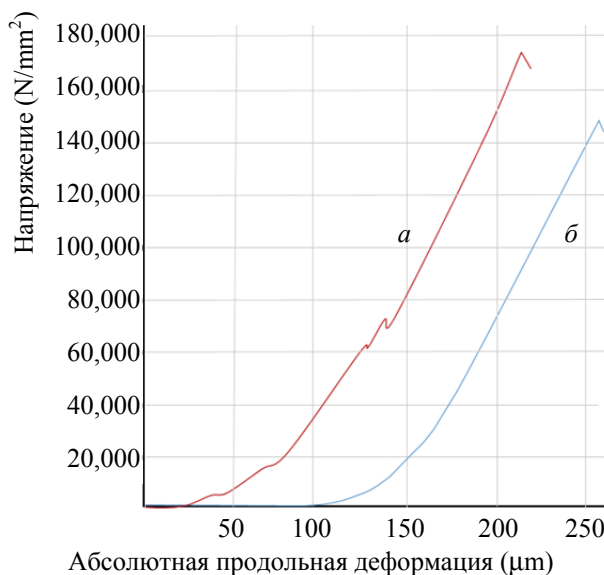


Рис. 3. Механическая прочность при изгибе образцов керамики, обожженных при 1500°C и содержащих следующие минерализующие добавки: а – TiO_2 и MnO_2 ; б – TiO_2

Исследования фазового состава опытных образцов (ДРОН-2, Россия) позволили сделать вывод о том, что материал представлен преимущественно кристаллической составляющей (корунд), в качестве второстепенных фаз фиксировались тиалит и рутил (рис. 5).

Кристаллических фаз, содержащих MnO_2 в своем составе, не обнаружено, однако присутствие обширного участка гало на рентгенограмме позволяет выдвинуть предположение о возможности вхождения указанного соединения в состав стекловидной фазы.

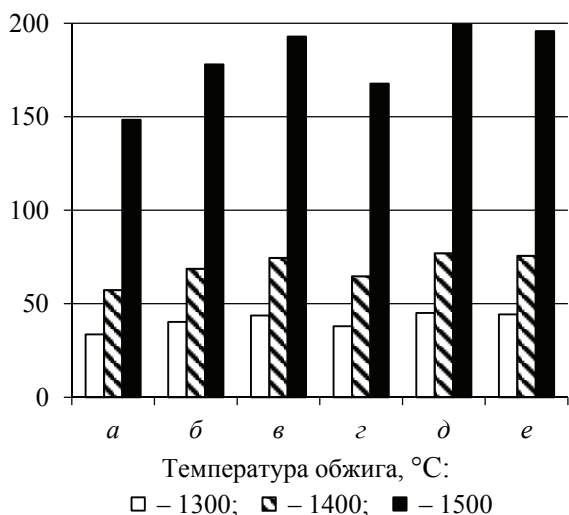


Рис. 4. Механическая прочность при изгибе образцов керамики, содержащих следующие минерализующие добавки: а – TiO₂; б – TiO₂ и MnO₂; в – TiO₂ и отходы каолинового волокна; г – TiO₂ и отходы углеродного волокна; д – TiO₂, MnO₂ и отходы каолинового волокна; е – TiO₂, MnO₂ и отходы углеродного волокна

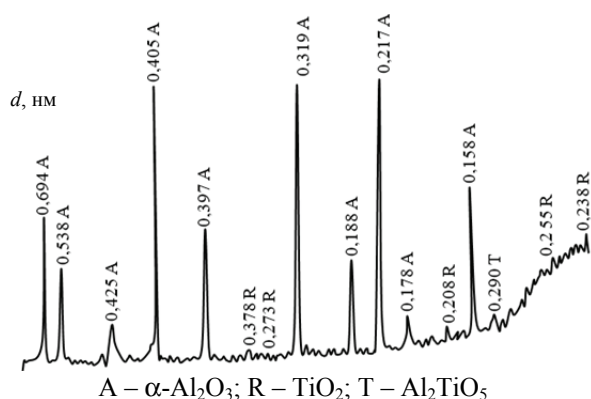


Рис. 5. Фазовый состав образцов керамики, включающих в качестве добавки TiO₂, MnO₂ и отходы каолинового волокна

При изучении структуры керамического материала с помощью электронной микроскопии (JSM-5610 LV, Япония) выявлено, что материал характеризуется полнокристаллической структурой; однородной текстурой, в которой четко фиксируются зерна корунда (рис. 5).

Размеры зерен одинаковы, что также может положительно сказываться на теплофизических и огнеупорных характеристиках материала (рис. 6).

Заключение. Таким образом, на основании проведенных исследований разработаны составы масс и технологические параметры получения корундовых материалов при пониженных температурах обжига (1500°C). Изучено влияние минерализующих добавок периклаза, диок-

сидов титана и циркония, оксида марганца (IV), доломита, мела, отходов каолинового и углеродного волокон на процессы спекания и фазообразования корундовой керамики.

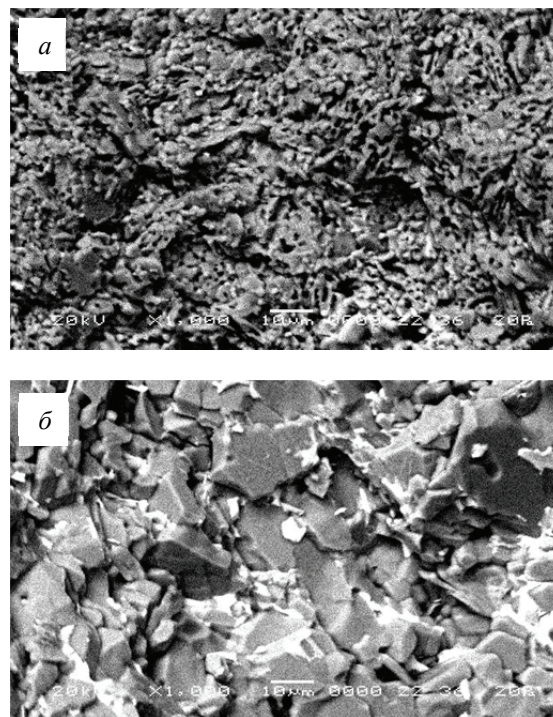


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения поверхности излома образцов, включающих в состав в качестве добавки: а – TiO₂; б – TiO₂ и MnO₂

Установлено, что корундовая керамика с высокими прочностными характеристиками получена при использовании комплексных добавок MnO₂ и TiO₂; MnO₂, TiO₂ и отходов каолинового волокна; MnO₂, TiO₂ и отходов углеродного волокна.

Периклаз, доломит и диоксид циркония в количестве 2,5 мас. % в интервале температур 1300–1500°C не обеспечивают спекание корундовой керамики, полученные материалы характеризуются низкими прочностными показателями, механическая прочность при изгибе составляет 1,0–30,1 МПа, и высокими значениями водопоглощения – 19,8–56,7%.

При этом введение в керамические массы комплексной добавки TiO₂ и MnO₂ по 2,5 мас. % способствует увеличению кажущейся плотности на 13–15%, прочности при изгибе на 18–20%, снижению водопоглощения на 0,9–1,0% и открытой пористости на 1,5–2,0% по сравнению с керамикой, содержащей только 2,5 мас. % диоксида титана. Отходы каолинового и углеродного волокон в количестве 2,5 мас. % обеспечивают повышение прочностных характеристик еще на 10–12%.

Введение добавок приводит к изменению окраски керамики, однако ее использование предполагается в тех отраслях промышленности, где присутствие таких недостатков не является определяющими (например, в станкостроении, при создании абразивных материалов, изделий, устойчивых к ударным нагрузкам, воздействию стрелкового оружия и др.).

Армирование корундовой керамики волокнами не только способствует повышению прочностных характеристик, но и открывает новые области использования керамических композиций. Эффективность применения таких материалов заключается в высокой абразивной стойкости, износоустойчивости, твердости, прочности и огнеупорности разработанных материалов.

Список литературы

1. Бакунов В. С., Лукин Е. С. Особенности технологии высокоплотной керамики. Регулирование структуры при спекании // *Стекло и керамика*. 2008. № 11. С. 17–21.
2. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой: в 2 ч. Ч. I. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // *Огнеупоры и техническая керамика*. 1996. № 1. С. 5–14.
3. Керамическая масса: пат. 2136626 Российская Федерация. № 97120676/03; заявл. 03.12.1997; опубл. 10.09.1999. 5 с.
4. Композиционные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания для трибологических применений / М. С. Болдин [и др.] // *Вестн. ННГУ*. 2012. № 6-1. С. 32–37.
5. Гаршин А. П., Кулик В. И., Нилов А. С. Фрикционные материалы на основе волокнисто-армированных композитов с углеродной и керамической матрицей для систем торможения // *Новые огнеупоры*. 2008. № 9. С. 54–60.
6. Мурзакова А. Р., Валеев И. Р., Шаяхметов У. Ш. Технология эффективных многофункциональных керамических композиционных материалов // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2012. № 1–2. С. 37–39.
7. Аунг Ч. М., Попова Н. А., Лукин Е. С. Композиционная керамика на основе электроплавленного корунда с эвтектической добавкой в системе $Al_2O_3 - TiO_2 - MnO$ // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. 31, № 3 (184). С. 10–12.
8. Гаршин А. П., Кулик В. И., Нилов А. С. Ударопрочные материалы на основе технической керамики: достижения и перспективы повышения их баллистической эффективности // *Новые огнеупоры*. 2016. № 4. С. 53–67.
9. Балкевич В. Л. *Техническая керамика*. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
10. Матренин С. В., Ильин А. П., Кулявцева С. В. Низкотемпературное спекание корундовых порошков // *Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2018. Т. 329, № 2. С. 127–135.
11. Технология получения корундовой бронекерамики, модифицированной сложными добавками / П. М. Плетнев [и др.] // *Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2015. Т. 326, № 3. С. 40–49.
12. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. II. Обоснование принципов выбора добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // *Огнеупоры и техническая керамика*. 1996. № 4. С. 2–13.
13. Макаров Н. А. Использование добавок, образующих жидкую фазу при обжиге, в технологии корундовой керамики // *Стекло и керамика*. 2003. № 10. С. 31–34.

References

1. Bakunov V. S., Lukin E. S. Special technology features of high-density technical ceramic production. Structure control upon sintering. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 2008, no. 11, pp. 17–21 (In Russian).
2. Lukin E. S. Modern high-density oxide ceramics with the controlled microstructure. Pt.1. Oxide powder aggregation effect on the ceramics sintering and microstructure. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and Industrial Ceramics], 1996, no. 1, pp. 5–14 (In Russian).
3. Pogrebenkov V. M., Reshetnikov A. A., Vereshchagin V. I. *Keramicheskaya massa* [Ceramic mass]. Patent RF, no. 2136626, 1999.
4. Boldin M. S., Sakharov N. V., Shotin S. V., Chuvil'deev V. N., Nokhrin A. V., Kotkov D. N., Pisklov A. V. Alumina-based ceramic composites fabricated by spark plasma sintering for tribological applications. *Vestnik NNGU* [Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod], 2012, no. 6-1, pp. 32–37 (In Russian).
5. Garshin A. P., Kulik V. I., Nilov A. S. Friction materials based on fiber-reinforced composites with carbon and ceramic matrix for braking systems. *Novyye ogneupory* [New refractories], 2008, no. 9, pp. 54–60 (In Russian).

6. Murzakova A. R., Valeev I. R., Shayakhmetov U. Sh. Technology of the effective multifunctional ceramic composite materials. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and Industrial Ceramics], 2012, no. 1–2, pp. 37–39 (In Russian).

7. Aung Ch. M., Popova N. A., Lukin E. S. Composite ceramics based on electroplated corundum with evetic additive system $Al_2O_3 - TiO_2 - MnO$. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2017, vol. 31, no. 3 (184), pp. 10–12 (In Russian).

8. Garshin A. P., Kulik V. I., Nilov A. S. Impact-resistant materials based on technical ceramics: the achievements and possibility of their ballistic efficiency increasing. *Novyye ogneupory* [New refractories], 2016, no. 4, pp. 53–67 (In Russian).

9. Balkevich V. L. *Tekhnicheskaya keramika* [Technical ceramics]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1984. 256 p.

10. Matrenin S. V., Il'in A. P., Kulyavtseva S. V. Low temperature sintering of corundum powders. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering], 2018, vol. 329, no. 2, pp. 127–135 (In Russian).

11. Pletnev P. M., Nepochatov Yu. K., Malikova E. V., Bogaev A. A. Technology of producing corundum armor ceramics modified with complex additives. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering], 2015, vol. 326, no. 3, pp. 40–49 (In Russian).

12. Lukin E. S. Modern high-density oxide ceramics with a controlled microstructure. Part 2. Substantiation of principles for the choice of modifying additions effecting the sintering degree of oxide ceramics. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and Industrial Ceramics], 1996, no. 4, pp. 2–13 (In Russian).

13. Makarov N. A. Using of additives forming a liquid phase upon sintering in alumina ceramics technology. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 2003, no. 10, pp. 31–34 (In Russian).

Информация об авторах

Попов Ростислав Юрьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rospopov@mail.ru

Пантелеенко Федор Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры порошковой металлургии, сварки и технологии материалов, член-корреспондент НАН Беларуси, заслуженный деятель науки Республики Беларусь. Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, ул. Я. Коласа, 24, корп. 7, Республика Беларусь). E-mail: panteleenkofi@mail.ru

Шиманская Анна Николаевна – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shimanskaya@belstu.by

Дятлова Евгения Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dyatlova@belstu.by

Подболотов Кирилл Борисович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, доцент. Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (220141, г. Минск, ул. Академика Купревича, 10, Республика Беларусь). E-mail: kirbor@tut.by

Information about the authors

Popov Rostislav Yur'evich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rospopov@mail.ru

Pantsialeynka Fedor Ivanovich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Powder Metallurgy, Welding and Materials Technology, NAS Corresponding Member, Honoured Scientist of the Republic of Belarus. Belarusian National Technical University (24, build. 7, Ya. Kolasa str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: panteleenkofi@mail.ru

Shymanskaya Hanna Mikalaeuna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shimanskaya@belstu.by

Dyatlova Evgenia Mikhaylovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyatlova@belstu.by

Podbolotov Kirill Borisovich – PhD (Engineering), Leading Researcher, Assistant Professor. Physical-technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Akademika Kuprevicha str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kirbor@tut.by

Поступила 30.04.2021

УДК 676.085.4

А. Ю. Ключев

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМОТВЕРЖДАЕМЫХ
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ
И ТЕРПЕНОМАЛЕИНОВОЙ СМОЛ**

В электротехнической промышленности для защиты изделий из электротехнической меди: покрытий медных проволок монтажных проводов (эмальпровода), печатных плат, электротехнических контактов, а также в заливочных компаундах (в трансформаторах) и т. д. применяются импортные дорогостоящие термоотверждаемые полиэфирные, полиамидные и полиимидные композиции. В Республике Беларусь основными потребителями таких лаков являются СОАО «Гомелькабель» (г. Гомель), ОАО «Торгмаш» и ЗАО «Атлант» – БСЗ (г. Барановичи), ОАО «Минский электротехнический завод имени В. И. Козлова» (г. Минск), в Российской Федерации – ОАО «Завод «Микропровод» и ОАО «НП «Подольсккабель» (г. Подольск), ОАО «Волмаг» (г. Рыбинск), ОАО «Волгакабель» (г. Самара). В связи с тем, что в Беларуси электроизоляционные лаки не производятся, актуальными являются исследования, посвященные разработке новых термоотверждаемых лаков с улучшенными эксплуатационными свойствами и организация их производства.

Температуры отверждения лаков позволяют использовать их в рецептурах эпоксидных смол (ЭС), а в качестве отвердителя – терпеномалеиновые смолы (ТМС), обладающие функциональными группами: карбоксильными, ангидридными или гидроксильными. Термоотверждаемые композиции (ТК) образуют лаковые покрытия при более низких температурах, чем для импортных аналогов (120–300°C).

Проведенные ранее исследования по получению термоотверждаемых композиций на основе ЭС и смол ТМС показали, что они образовывали лаки, которые обладали низкими показателями по механической прочности, диэлектрике и устойчивости к термоокислительной деструкции, что значительно снижало их область применения в электротехнической промышленности.

Поэтому актуальны исследования, посвященные повышению эксплуатационных свойств электроизоляционных лаков, путем разработки технологий высокоэффективных смол ТМС и термоотверждаемых композиций на их основе. Разрабатываемые ТК являются экспортноориентированными.

Настоящие исследования показали целесообразность применения в качестве химического модификатора кислород- и металлосодержащих соединений, которые улучшают физико-химические свойства получаемых лаковых покрытий.

Ключевые слова: терпеномалеиновые смолы, эпоксидные смолы, термоотверждаемые композиции, химическое модифицирование.

Для цитирования: Ключев А. Ю. Исследование свойств термоотверждаемых композиций на основе эпоксидной и терпеномалеиновой смол // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 80–85.

A. Yu. Klyuev

Belarusian State Technological University

**RESEARCH OF THE PROPERTIES OF THERMOCURING
COMPOSITIONS BASED ON EPOXY AND TERPENOMALEINE RESINS**

In the electrical industry, for the protection of electrical copper products: coatings of copper wires, assembly wires (enamel wires), printed circuit boards, electrical contacts, as well as in potting compounds (in transformers), etc. imported expensive thermosetting polyester, polyamide and polyimide compositions are used. In the Republic of Belarus, the main consumers of such varnishes are OJSC “Gomelkabel” (Gomel), OJSC “Torgmash” and CJSC “Atlant” – BSZ (Baranovichi), OJSC “V. I. Kozlov Minsk Electrotechnical Plant” (Minsk), in the Russian Federation – OJSC “Zavod Mikroprovod” and OJSC “NP Podolskkabel” (Podolsk), OJSC “Volmag” (Rybinsk), OJSC “Volgakabel” (Samara). Due to the fact that electrical insulating varnishes are not produced in Belarus, research devoted to the development of new thermosetting varnishes with improved performance properties and the organization of their production are relevant.

The curing temperatures of varnishes allow them to be used in the formulations of epoxy resins (ES), and terpene-maleic resins (TMS), which have functional groups: carboxyl, anhydride or hydroxyl, are used as a hardener. Thermosetting compositions (TC) form varnish coatings at lower temperatures than for imported analogs (120–300°C).

Earlier studies on the preparation of thermosetting compositions (TC) based on ES and TMS resins showed that they formed varnishes that had low mechanical strength, dielectric strength and resistance to thermal oxidative degradation, which significantly reduced their field of application in electrical engineering industry.

Therefore, research devoted to improving the performance properties of electrical insulating varnishes by developing technologies for highly efficient TMS resins and thermosetting compositions based on them is relevant. The developed TC are export-oriented.

These studies have shown the feasibility of using oxygen- and metal-containing compounds as a chemical modifier, which improve the physicochemical properties of the resulting varnish coatings.

Key words: terpenomalein resins, epoxy resins, thermosetting compositions, chemical modification.

For citation: Klyuev A. Yu. Research of the properties of thermocuring compositions based on epoxy and terpenomaleine resins. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 80–85 (In Russian).

Введение. Развитие лесохимической промышленности Республики Беларусь и стран ЕАЭС должно включать не только наращивание объемов производства канифоли и скипидара, расширение областей их применения, но и осуществление глубокой переработки сосновой живицы на новые продукты с комплексом полезных свойств для создания на их основе широкого спектра высокоэффективных термоотверждаемых композиций.

Присутствие в ЭС функциональных групп (эпоксидной и гидроксильной) дает возможность отверждения смол различными ангидридами дикарбоновых кислот. Процессы отверждения ТК и образования покрытия на подложке металла не сопровождаются выделением побочных продуктов. Лаковые покрытия обладают блеском, однородностью, механической прочностью, нерастворимы в органических растворителях.

Основная часть. Разработаны высококачественные отвердители ЭС, представляющие собой диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты, аддукт полибутадиена и МА, мономер (диметилстирол или (мет)-акриловая кислота) с МА, ангидрид карбоновой кислоты, МА, фталевый ангидрид, метилтетрагидрофталеый ангидрид, метилэндометилтетрагидрофталеый ангидрид, олигоэфируретан с концевыми фурановыми циклами и МА, хлорэндиковый, метилтетрагидрофталеый, тетрагидрофталеый ангидриды и их смеси [1–9].

Перспективными для Республики Беларусь, на наш взгляд, могут быть ангидриды – аддукты ТДМА (терпеноидномалеиновые аддукты). Доступность, высокая реакционная способность из-за присутствия ангидридных и кислотных групп, наличие би- и трифункциональности, низкая летучесть, хорошие пленкообразующие свойства, повышенные диэлектрические свойства, растворимость во многих органических растворителях, совместимость с ЭС, хорошая адгезия ко многим материалам, высокая термостабильность делают аддукты ТДМА возможными для использования в термоотверждаемых композициях.

Для этого целесообразно использовать терпеномалеиновый аддукт (ТМА) – получают из продукта скипидара обработкой малеиновым ангидридом.

ИК-спектры образца лакового покрытия, полученного при $200 \pm 5^\circ\text{C}$, и исходных компонентов – аддуктов ТДМА (на примере терпеномалеинового аддукта (аддукт ТМА)) в виде таблеток, спрессованных с мелкодисперсным КВг, а ЭС марки Э-40 – в виде пленки на оптическом стекле КВг были записаны на ИК-Фурье спектрометре Protege 460 фирмы Nicolet (США) со спектральным разрешением 4 см^{-1} [10–12].

Согласно данным работы [13] все ангидридные группы ТМС и эпоксидные группы эпоксидных смол реагируют между собой с образованием термоотверждаемых покрытий.

Для проведения исследований использовали смолу ТМС со следующими свойствами: кислотное число КЧ = 320,0 мг КОН/г, $T_p = 60,0^\circ\text{C}$. В качестве модификаторов использовали: окись цинка, параформ, многоатомные спирты (этиленгликоль, диэтиленгликоль, глицерин). Химическое модифицирование ТМС осуществляли в расплаве при температуре $140\text{--}220^\circ\text{C}$, с последующей отгонкой под вакуумом 0,0026 МПа остатков модификатора, реакционной воды и неомыляемых веществ. Контроль реакции проводили по изменению КЧ реакционной смеси. Получаемые продукты – твердые стекловидные вещества от светло-желтого до светло-коричневого цвета.

Физико-химические свойства модифицированных ТМС определяли по методике [14]. Для определения параметров термоокислительной деструкции исследованных продуктов были использованы методы динамической термогравиметрии [15, 16]. В качестве терморективного полимера композиции была выбрана ЭС Э-40, имеющая ряд ценных свойств: низкую усадку при отверждении, высокую адгезию к металлам, высокие физико-химические и диэлектрические свойства.

Таблица 1

**Свойства модифицированных ТМС,
термоотверждаемых композиций и лаковых покрытий на их основе**

Свойства	ТМС	ТМС, модифицированная		
		глицерином (4,0 мас. %)	окисью цинка (1,0 мас. %)	окисью цинка и глицерином (1,0 и 2,0 мас. %)
$T_p, ^\circ\text{C}$	60,0	70,0	76,8	84,0
КЧ, мг КОН/г	320,0	250,0	230,8	162,1
$T_d^{\text{ср}}, ^\circ\text{C}$	173,0	191,0	207,0	220,0
Выход продукта, %	–	96,0	92,0	95,0
Термоотверждаемые композиции				
Концентрация композиции, %	35,0	35,0	35,0	35,0
Температура отверждения, $^\circ\text{C}$	200 ± 5	200 ± 5	200 ± 5	200 ± 5
Время отверждения, мин	30	30	30	30
Лаковые покрытия				
Толщина пленки, мкм	70,0	74,0	70,0	72,0
Твердость лакового покрытия на медной пластине на приборе ТМЛ-2124, усл. ед.	0,80	0,92	0,93	0,95
Адгезия к металлам, кгс/см ² :				
медь	40	42	43	44
сталь	35	37	38	39
дюралюминий	33	36	37	38
Антикоррозионная стойкость	Коррозия отсутствует			

На основе смолы Э-40 и полученных модифицированных смол ТМС был получен ряд ТК, в рецептуру которых входят модифицированная ТМС, смола Э-40, пластификатор, растворитель.

Полученный раствор ТК наносили на медные поверхности размером $70 \times 100 \times 0,6$ мм с помощью аппликатора КА 1. Медные поверхности с нанесенными на них ТК помещали в термошкаф и при $T = 200 \pm 5^\circ\text{C}$ отверждали в течение 30 мин. Затем поверхности охлаждали до 20°C . По методике [17] была определена твердость и антикоррозионная стойкость получаемых лаков.

В табл. 1 приводятся физико-химические свойства модифицированных ТМС, ТК (полученных с их применением) и физико-механические свойства отвержденных лаковых покрытий.

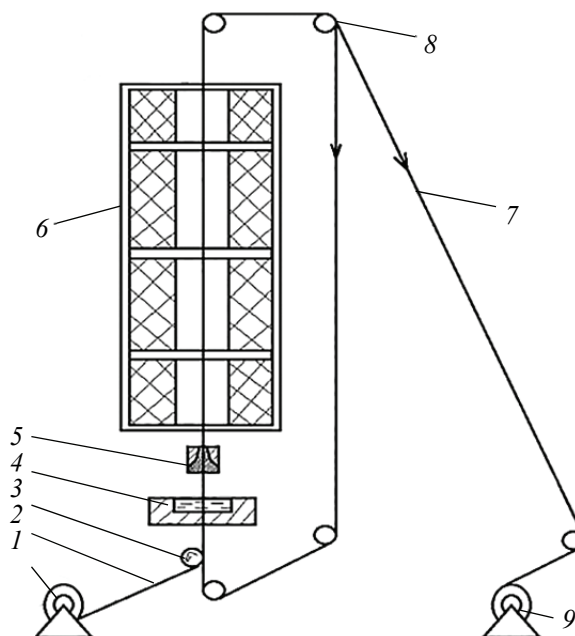
Исследования физико-механических свойств полученных лаковых покрытий на медных пластинах проводились в лабораториях ВНИИ кабельной промышленности (ВНИИКП, г. Москва).

Целесообразность и глубина модификации ТМС тем или иным химическим реагентом определялась твердостью лакового покрытия, адгезией к металлу и антикоррозионной стойкостью получаемых покрытий. В качестве химических модификаторов использовали кислород- и металлосодержащие соединения.

Как видно из данных табл. 1, наиболее эффективными из приведенных модификаций ТМС, улучшающих физико-механические свойства

лаковых покрытий, являются окись цинка и глицерин; окись цинка; глицерин.

Так, твердость лаковых покрытий колеблется в интервале $0,92\text{--}0,95$ усл. ед., адгезия к меди $42\text{--}44$ кгс/см², к стали $37\text{--}39$ кгс/см², к дюралюминию $36\text{--}38$ кгс/см².



Принципиальная схема установки
для нанесения ТК на провода:

1 – отдающее устройство; 2 – изолированная проволока; 3 – тяговое устройство; 4 – ванна; 5 – калибры; 6 – печь; 7 – изолированный провод; 8 – раскладывающее устройство; 9 – приемная катушка

Таблица 2

Свойства электроизоляционных лаков

Образец	Отвердитель	$U_{пр}$, кВ	Твердость по прибору ПТЛ усл. ед.	Механическая прочность на истирание σ , среднее количество двойных ходов иглы	ε
1	ТМС	3,5	0,85	24	Выдерживает
2	ТМС, модифицированная глицерином	4,0	0,91	45	-//-
3	ТМС, модифицированная окисью цинка	4,1	0,94	50	-//-
4	ТМС, модифицированная окисью цинка и глицерином	4,2	0,96	64	-//-
	ГОСТ 21428–75	3,0	0,9	40	-//-

Согласно литературным данным [9, 13], взаимодействие ЭС и ТМС при $T = 200 \pm 5^\circ\text{C}$ проходит предположительно в три стадии. Физико-механические свойства лаковых покрытий на медном проводе были определены на экспериментальной установке в лабораториях ВНИИКП и на промышленных установках кабельных заводов Москвы и Российской Федерации). Для этого диэлектрические, адгезионные, механические свойства и химическую стойкость лаков определяли по методике [18] при эмалировании медного провода.

Эмалирование провода представляло собой нанесение жидкого лака на поверхность медного провода на эмалираторе с пропуском его через фильеры с последующей тепловой обработкой ($430\text{--}470^\circ\text{C}$) в эмальпечи, в результате чего образовывалось изоляционное покрытие (рисунок).

В табл. 2 приведены свойства электроизоляционных лаков, полученных на медном проводе диаметром $0,3\text{ мм}^2$ в производственных условиях при скорости эмалирования 30 м/с . Толщина покрытия $0,04\text{ мм}$.

Как видно из данных табл. 2, все лаки, содержащие ТМС и смолы МТМС, испытывали на эластичность ε и пробивное напряжение $U_{пр}$.

Лаки, полученные с использованием модифицированных ТМС (образцы 3 и 4), обладают наиболее высокими $U_{пр} = 4,1\text{--}4,2\text{ кВ}$, твердостью $0,94\text{--}0,96$ усл. ед. и механической прочностью $\sigma = 50\text{--}64$ усл. ед., что превышает требования ГОСТ 21428–75. Таким образом, как показывают проведенные исследования, химическое модифицирование ТМС кислород- и металлосодействующими соединениями позволяет повысить физико-механические свойства лаковых покрытий, получаемых на ее основе.

Закключение. Ввиду того что предлагаемые способы химического модифицирования ТМС кислород- и металлосодействующими соединениями отличаются простотой технологического процесса, они могут быть использованы как основы химического модифицирования смол ТМС для разработки на их основе высокоэффективных термоотверждаемых композиций.

На основании экспериментальных данных были разработаны рецептуры и технологии термоотверждаемых лаков ЛА-6 и ЛА-6Г, которые прошли испытания на кабельных заводах России и были рекомендованы к опытно-промышленному производству.

Список литературы

1. Doone B., Tait R., Glaze A. Functional coatings: BTDA the high performance curing agent // Surface Coat. Int. 1999. № 7. P. 348–349.
2. Anhydride-hardened epoxy resin with polybutadiene-maleic anhydride adduct: pat. US 5629379; publ. date: 13.05.1997. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=5629379A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19970513&DB=EPODOC&Locale=ru_ru (date of access: 20.09.2016).
3. Thermosetting composition for electrical insulation coatings: application JP 52-132099; publ. date: 05.11.1977. URL: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP52-132099 (date of access: 20.09.2016).
4. A method of curing epoxy resins: pat. JP 49-20918; publ. date: 20.12.1974. URL: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP49-20918 (date of access: 20.09.2016).
5. Insulating polymer compositions: application JP 54-40857; publ. date: 31.03.1979. URL: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP54-40857 (date of access: 20.09.2016).

6. Sposob wytwarzania emalie elektrozolacyjnych stosowanych jako powtoki ochronne rezystorow warstwowych statych na bazis dianowych zywic c haydowych: pat. PL 159570; publ. date: 31.12.1992. URL: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=PL&NR=159570B1&KC=B1&FT=D&ND=3&date=19921231&DB=EPODOC&Locale=ru> (date of access: 20.09.2016).
7. Epoxy compositions for electrical insulation coatings: application JP 57-190018; publ. date: 22.11.1982. URL: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP57-190018 (date of access: 20.09.2016).
8. Николаев В. Н. Полимерная композиция электроизоляционного назначения // Пластические массы. 1988. № 8. С. 60.
9. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия, 1966. 768 с.
10. Варшавский Я. М., Лученко И. Ф. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами: в 2 кн. / М.: Химия, 1967. Кн. 1. 532 с.
11. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / пер. с англ. М.: Мир, 1965. 216 с.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 592 с.
13. Исследование полноты отверждения эпоксидных смол терпеноидномалеиновыми аддуктами методом ИК-спектроскопии / И. А. Латышевич [и др.] // Полимерные композиты и трибология – 2017: Междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 27–30 июня 2017 г.: тез. докл. / Ин-т механики металлополимер. систем имени В. А. Белого НАН Беларуси. Гомель, 2017. С. 76.
14. Вершук В. И., Гурич Н. А. Методы анализа сырья и продуктов канифольного производства / Л.: Гослесбуиздат, 1960. 190 с.
15. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
16. Прокопчук Н. Р. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 01.04.19. Киев, 1989. 34 с.
17. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1988. 271 с.
18. Провода эмалированные круглые медные с температурным индексом 155. Технические условия: ГОСТ 21428–75. Введ. 01.01.77. М.: Изд-во стандартов, 1975. 20 с.

References

1. Doone B., Tait R., Glaze A. Functional coatings: BTDA the high performance curing agent. *Surface Coat. Int.*, 1999, no. 7, pp. 348–349.
2. John D. Harper. Anhydride-hardened epoxy resin with polybutadiene-maleic anhydride adduct. Patent US no. 5629379, 1997. Available at: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=5629379A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19970513&DB=EPODOC&Locale=ru_ru (accessed 20.09.2016).
3. Muranoue Sigeru, Kuriyama Kazuyua. Thermosetting composition for electrical insulation coatings. Application JP 52-132099, 1977. Available at: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP52-132099 (accessed 20.09.2016).
4. Nisidzaki Syun'itiro, Fukusima Dziro, Kamitsu Siroto. A method of curing epoxy resins. Patent JP 49-20918, 1974. Available at: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP52-132099 (accessed 20.09.2016).
5. Mori Han, Kagava Yosihiro, Kamitsu Hiroto. Insulating polymer compositions. Application JP 54-40857, 1979. Available at: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP54-40857 (accessed 20.09.2016).
6. Specjal Zygmunt, Szeza Wieslaw, Gajewski Marian. Sposob wytwarzania emalie elektrozolacyjnych stosowanych jako powtoki ochronne rezystorow warstwowych statych na bazis dianowych zywic c haydowych. Patent PL 159570, 1992. Available at: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=PL&NR=159570B1&KC=B1&FT=D&ND=3&date=19921231&DB=EPODOC&Locale=ru> (accessed 20.09.2016).
7. Nakahara Takesi, Mildzima Hirosi. Epoxy compositions for electrical insulation coatings. Application JP 57-190018, 1982. Available at: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP57-190018 (accessed 20.09.2016).
8. Nikolayev V. N. Polymer composition for electrical insulation purposes. *Plasticheskiye massy* [Plastic mass], 1988, no. 8, p. 60 (In Russian).

9. Nikolayev A. F. *Sinteticheskiye polimery i plasticheskiye massy na ikh osnove* [Synthetic polymers and plastics based on them]. Moscow, Khimiya Publ., 1966. 768 p.
10. Varshavsky Ya. M., Luchenko I. F. *Ustanovleniye struktury organicheskikh soyedineniy fizicheskimi i khimicheskimi metodami* [Establishment of the structure of organic compounds by physical and chemical methods]. Moscow, Khimiya Publ., 1967. Book 1. 532 p.
11. Nakanishi K. *Infrared absorption spectroscopy, practical*. San Francisco, Holden-Day, 1962. 233 p. (Russ. ed.: Nakanishi K. *Infrakrasnyye spektry i stroyeniye organicheskikh soyedineniy*. Moscow, Mir Publ., 1965. 216 p.).
12. Bellamy L. *Infrared Spectra of Complex Molecules*. London, Methuen & Co, 1956. 433 p. (Russ. ed.: Bellami L. *Infrakrasnyye spektry slozhnykh molekul*. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoy literatury Publ., 1963. 592 p.).
13. Latyshevich I. A., Lysenko G. N., Prokopchuk N. R., Klyuev A. Yu., Kozlov N. G. Investigation of the completeness of curing of epoxy resins by terpenoid-mallein adducts by IR spectroscopy. *Tezisy dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Polimernyye kompozity i tribologiya – 2017"* [International Scientific and Technical Conference "Polymer composites and tribology – 2017"]. Gomel', 2017, p. 76 (In Russian).
14. Vershuk V. I., Gurich N. A. *Metody analiza syr'ya i produktov kanifol'nogo proizvodstva* [Methods of analysis of raw materials and products of rosin production]. Leningrad, Goslesbumizdat, 1960. 190 p.
15. Wendlandt W. *Termicheskiye metody analiza* [Thermal Methods of Analysis]. Moscow, Mir Publ., 1978. 526 p.
16. Prokopchuk N. R. *Kineticheskiy printsip prognozirovaniya zavisimosti mekhanicheskikh svoystv polimernykh volokon i plenok ot ikh khimicheskogo stroyeniya i sostava. Avtoref. dis. dokt. khim. nauk* [The kinetic principle of predicting the dependence of the mechanical properties of polymer fibers and films on their chemical structure and composition. Abstract of thesis doct. of chem. sci.]. Kiev, 1989. 34 p.
17. Karyakina M. I. *Ispytaniye lakkrasochnykh materialov i pokrytiy* [Testing of paints and varnishes and coatings]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 271 p.
18. GOST 21428–75. Enamelled round copper wires with temperature index 155. Technical conditions. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 20 p. (In Russian).

Информация об авторе

Ключев Андрей Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andrey_kluev_bstu@mail.ru

Information about the author

Klyuev Andrey Yur'evitch – DSc (Engineering), Professor, the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andrey_kluev_bstu@mail.ru

Поступила 30.04.2021

УДК 630.187.1+630.551.52

С. А. Ламоткин, Т. И. Ахрамович, А. В. Сакович
Белорусский государственный технологический университет

СОСТАВ И СВОЙСТВА ЭФИРНОГО МАСЛА СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ *PINUS SYLVESTRIS* L., ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В ОДИНАКОВЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И ПОЧВЕННО-КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Целью работы было исследование показателей качества эфирного масла сосны обыкновенной, произрастающей в различных регионах Республики Беларусь, и оценка стабильности состава для прогнозирования промышленного использования. Отобраны образцы древесной зелени сосны обыкновенной (*Pinus silvestris* L.), произрастающие на территории национальных парков Республики Беларусь. Проведена оценка степени загрязненности хвои токсичными элементами и радионуклидами. Из образцов древесной зелени выделено эфирное масло, изучен качественный и количественный состав методами ГЖХ и ЯМР-спектроскопии. Количественно измерено содержание 25 компонентов в эфирном масле сосны обыкновенной, суммарное содержание которых составило 77,4–77,9% от общего содержания компонентов масла. Основными компонентами являются 3-карен, камфен, лимонен, мирцен, терпинолен, α -пинен, β -пинен, кариофиллен, на долю которых приходится более половины от общего содержания компонентов эфирного масла. В результате анализа количественного выхода компонентов установлено, что компонентный состав эфирного масла в отобранных образцах стабилен.

Ключевые слова: сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.), хвоя, эфирное масло, состав, свойства, национальные парки Республики Беларусь.

Для цитирования: Ламоткин С. А., Ахрамович Т. И., Сакович А. В. Состав и свойства эфирного масла сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L., произрастающей в одинаковых экологических и почвенно-климатических условиях Республики Беларусь // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 86–93.

S. A. Lamotkin, T. I. Akhramovich, A. V. Sakovich
Belarusian State Technological University

COMPOSITION AND PROPERTIES OF SCOTS PINE ESSENTIAL OIL *PINUS SYLVESTRIS* L. GROWING IN THE SAME ECOLOGICAL AND SOIL-CLIMATIC CONDITIONS OF THE REPUBLIC OF BELARUS

The aim of the work was to study the quality indicators of Scots pine essential oil growing in different regions of the Republic of Belarus, and to assess their stability in order to predict industrial use. Samples of woody greenery of Scots pine (*Pinus silvestris* L.) growing on the territory of national parks of the Republic of Belarus were taken. An assessment of the degree of contamination of needles with toxic elements and radionuclides was carried out. Essential oil was isolated from woody green samples, the qualitative and quantitative composition was studied by GLC and NMR spectroscopy methods. The content of 25 components in Scots pine essential oil was quantitatively measured, the total content of which was 77.4–77.9% of the total content of the oil components. The main components are 3-carene, camphene, limonene, myrcene, terpinolene, α -pinene, β -pinene, caryophyllene, they account for more than half of the total content of essential oil components. As a result of the analysis of the quantitative yield of the components, it was found that the component composition of the essential oil in the selected samples is stable.

Key words: Scots pine (*Pinus sylvestris* L.), needles, essential oil, composition, properties, National parks of the Republic of Belarus.

For citation: Lamotkin S. A., Akhramovich T. I., Sakovich A. V. Composition and properties of Scots pine essential oil *Pinus sylvestris* L. growing in the same ecological and soil-climatic conditions of the Republic of Belarus. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 86–93 (In Russian).

Введение. Сосна обыкновенная (сосна лесная, *Pinus sylvestris* L.) – вечнозеленое дерево высотой до 40–50 м с мощной корневой системой. Сосновые насаждения занимают 50,4% от лесов республики [1]. Сосна обыкновенная является первой по значимости хвойной породой

в видовом составе лесов Республики Беларусь. Одним из направлений переработки биомассы сосновых насаждений является получение широкого спектра экстрактивных веществ и, в частности, эфирного масла, которое широко используется в фармацевтической и парфю-

мерно-косметологической отраслях промышленности [2, 3].

Хорошо известно, что качественные и количественные характеристики эфирного масла зависят от многих факторов: климата, места произрастания, сезонной и географической изменчивости, времени отбора проб и техногенных нагрузок [4]. В связи с этим изучение составов и свойств эфирных масел является весьма актуальной задачей.

Анализ характеристик эфирного масла сосны обыкновенной для различных регионов Республики Беларусь проведен в незначительном количестве. Подробный анализ состава терпеноидов эфирного масла сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) проводился достаточно давно и только для насаждений Минского лесного хозяйства [5].

В связи с вышеизложенным целью данной работы было исследование показателей качества эфирного масла сосны обыкновенной, произрастающей в различных регионах Республики Беларусь, и оценка их стабильности в пределах изучаемого региона для прогнозирования промышленного использования.

Основная часть. В качестве объекта исследования было выбрано эфирное масло, полученное из хвои деревьев сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.). Деревья произрастали на экологически чистых территориях Республики Беларусь.

Начальным этапом отбора проб являлась проверка однородности хвои путем измерения мощности дозы гамма-излучения радионуклидов с помощью дозиметра РКСБ-104. Отобранные образцы считались однородными по содержанию в них гамма-излучающих радионуклидов, если результаты измерений различались не более чем на 50% [6].

Степень загрязненности образцов радионуклидами определяли по величине удельной активности Sr-90 и Cs-137. Содержание Cs-137 в образцах хвои ели контролировалось по стандартной методике на радиометре РУГ-91М, а удельную активность изотопов Sr-90 определяли на радиометре РУБ-91 [7].

Образцы древесной зелени отбирали в декабре месяце с деревьев 40–50-летнего возраста. Хвою отбирали с различных рядом растущих 10 деревьев и получали усредненный образец. Выделение эфирного масла осуществляли методом гидродистилляции, а количественный выход определяли волюметрически. Выход эфирного масла из навески сырья был рассчитан с учетом влажности на абсолютно сухую массу (а. с. м.).

Методами нефелометрии и атомно-абсорбционного анализа оценивали уровень загрязненности территории, где определили содержание токсичных элементов Pb, Cu, Ni, Mn, Zn, S [8, 9].

Содержание эфирного масла, плотность и показатель преломления являются интегральными характеристиками. Величину этих показателей оценивали согласно ГОСТ 14618.10–78 [10].

Качественный и количественный анализ проводили на хроматографе «Кристалл 5000.1» с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 60 м с нанесенной фазой – 100%-ным диметилсилоксаном. Условия хроматографирования: 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 осуществляли с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания [11].

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. Образцы эфирного масла (0,1 мл) растворяли в 0,4 мл CDCl_3 . Запись выполняли при температуре 293 К, в качестве внутреннего стандарта в ^1H спектрах использовали сигнал CHCl_3 ($d = 7,27$ м. д.), в ^{13}C – сигнал растворителя ($d = 77,7$ м. д.). Для записи ^1H ЯМР-спектров использовали 30-градусный импульс с релаксационной задержкой (RD) 5 сек. между импульсами, что обеспечивало количественное накопление сигналов.

С целью минимизации влияния техногенных факторов на сосну обыкновенную отбор проб древесной зелени производили на территориях национальных парков ГПУ «Национальный парк «Браславские озера» (Витебская область), ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуща» (Гродненская область) и ГПУ «Национальный парк «Нарочанский» (Минская область), Березинский биосферный заповедник и ландшафтный заказник «Налибокский» (Минская область). Температурный режим зимой в местах отбора образцов отличался незначительно в пределах 2°C [12].

Экологическая обстановка в данных регионах наиболее благоприятна для произрастания растений, а техногенная нагрузка минимальна. Так, измеренные значения мощности дозы гамма-излучения не превышали $0,10 \pm 0,05$ мкЗв/ч (10 мкР/ч), что является фоновым значением для Республики Беларусь. Удельная активность радионуклидов Sr-90 и Cs-137 составляла $15 \pm 0,5$ и $10 \pm 0,5$ Бк/кг соответственно.

Кроме того, отсутствие в данных регионах больших промышленных объектов приводит к весьма низкому содержанию токсичных

элементов в хвое (табл. 1). Полученные значения содержания токсичных элементов хорошо согласуются как с литературными данными, так и с полученными ранее результатами [13]. В среднем содержание влаги в древесной зелени не превышало $55 \pm 2\%$. Выход эфирного масла при данной влажности из древесной зелени сосен различных регионов оказался достаточно стабильным (табл. 2). Выделенное сосновое масло представляло собой жидкость светло-желтого цвета с древесно-хвойным запахом и жгучим вкусом.

Традиционно суммарными характеристиками эфирного масла являются плотность и показатель преломления $n(D)^{20}$. Как видно из табл. 2, величина этих показателей практически не изменяется для различных образцов, что косвенным образом доказывает стабильность составов эфирного масла. Поскольку содержание эфирного масла, плотность и показатель преломления являются интегральными характеристиками, то для детального анализа, наибольшее внимание уделялось изучению компонентного состава.

На рис. 2 представлен ^{13}C ЯМР-спектр раствора эфирного масла сосны. Спектр содержит большое количество линий, но они, как правило, проявляются индивидуально и приемлемы для идентификации основных компонентов эфирных масел [14]. В спектре ЯМР ^{13}C можно наблюдать наиболее характеристичные сигналы основных соединений эфирного масла сосны (δ , м. д.): α -пинен (145,2; 116,7), 3-карен (132,0; 120,1), β -пинен (152,7; 106,7), α -терпинолен (133,9; 121,3), лимонен (150,8; 134,3; 121,3), камфен (166,9), β -мирцен (139,7; 146,8).

Методами ГЖХ и ЯМР-спектроскопии было идентифицировано и количественно измерено содержание 25 компонентов эфирного масла сосны обыкновенной, суммарное содержание которых составило 77,4–77,9% от общего содержания компонентов. Основными компонентами (содержание более 1%) являются 3-карен, камфен, лимонен, мирцен, α -пинен, β -пинен, кариофиллен, на долю которых приходится более половины от общего содержания компонентов эфирного масла.

Как видно из табл. 2, количественный состав эфирного масла исследованных образцов

изменяется незначительно и можно говорить о стабильности его состава в географическом и климатическом отношении на территории природоохранных зон Республики Беларусь. Количественное содержание основных компонентов эфирного масла несколько отличается от приведенных в литературе, однако это лишний раз указывает на сложный характер зависимости состава эфирного масла от многочисленных факторов [15].

При рассмотрении составов эфирных масел выделяют фракции моно-, сескви- и кислородпроизводных терпеновых углеводородов. Такое разделение связано, прежде всего, с различными путями биосинтеза и выполняемыми ими функциями.

В табл. 3 представлен состав эфирного масла с разделением на фракции, а также средней состав эфирного масла фоновых точек. Из табл. 3 видно, что содержание фракций моно-, сескви- и кислородсодержащих терпеновых углеводородов в составе эфирного масла исследованных образцов изменяется незначительно. Основной является монотерпеновая фракция, на долю которой приходится 59,3–60,1%, наименьшее содержание фракции кислородсодержащих соединений 1,9–2,1%.

Содержание отдельных компонентов внутри фракций также существенно не отличается. Исходя из анализа количественного содержания основных компонентов, а также схемы биосинтеза терпенов [16], общую схему взаимопревращений основных монотерпенов для эфирного масла сосны можно представить следующим образом (рис. 2). Предшественником основной массы терпенов является α -терпенил катион (I). Как видно, образование α -пинена (VII) и 3-карена (IX) взаимосвязано, идет параллельно и, скорее всего, процессы их образования конкурируют между собой. Интересно отметить тот факт, что содержание камфена практически постоянно и значительно меньше содержания α -пинена для всех образцов. Это, скорее всего, указывает на то, что образование камфена преимущественно происходит через α -терпенил катион (I), а не через пинильный катион (VI). Содержание лимонена (III) и терпинолена (IV) незначительно отличается друг от друга, что подтверждает их совместное образование через терпенил катиона.

Таблица 1

Содержание токсичных элементов в хвое сосны обыкновенной

Место отбора образцов древесной зелени	Содержание элементов в хвое, мг/100 г абсолютно сухой массы					
	Pb	Cu	Mn	Ni	Zn	S
Березенский биосферный заповедник, Витебская область	0,003	0,281	7,62	0,275	3,06	89,1
ГПУ «Национальный парк «Браславские озера», Витебская область	0,004	0,271	6,32	0,288	3,06	90,7

Окончание табл. 1

Место отбора образцов древесной зелени	Содержание элементов в хвое, мг/100 г абсолютно сухой массы					
	Pb	Cu	Mn	Ni	Zn	S
ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область	0,004	0,276	10,21	0,293	3,29	93,7
Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область	0,003	0,219	8,34	0,292	3,96	92,2
ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуца», Гродненская область	0,003	0,243	9,89	0,258	4,00	92,3
Среднее значение	0,003 ± 0,001	0,258 ± 0,033	8,47 ± 2,01	0,281 ± 0,018	3,50 ± 0,50	91,6 ± 2,2

Таблица 2

**Состав эфирных масел хвои сосны обыкновенной,
произрастающей в условиях национальных парков Беларуси**

Экспериментальные данные	Место произрастания					Среднее значение
	Березинский биосферный заповедник, Витебская область	ГПУ «Национальный парк «Браславские озера», Витебская область	ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область	Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область	ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуца», Гродненская область	
Компонент	Выход эфирного масла, % на а. с. м.					
	2,0	2,1	1,9	1,9	2,1	2,0 ± 0,1
	Плотность, г/см ³					
	0,864	0,863	0,864	0,863	0,865	0,863 ± 0,005
	$n(D)^{20}$					
	1,4854	1,4849	1,4850	1,4848	1,4852	1,4951 ± 0,0005
	Содержание основных компонентов, %					
Трициклен	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5 ± 0,1
α-Пинен	17,9	18,2	17,1	17,8	17,3	17,7 ± 0,6
Камфен	2,0	1,9	2,1	1,8	2,0	2,0 ± 0,1
Фенхен	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1 ± 0,1
Сабинен	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	0,7 ± 0,1
β-Пинен	3,9	3,6	4,5	4,8	4,9	4,3 ± 0,7
Мирцен	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6	1,7 ± 0,1
3-Карен	25,1	24,6	25,4	25,2	25,8	25,2 ± 0,5
α-Терпинен	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2 ± 0,1
p-Цимол	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4 ± 0,1
Лимонен	2,6	2,5	1,9	2,4	1,8	2,2 ± 0,5
γ-Терпинен	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,8 ± 0,1
Терпинолен	2,5	2,6	2,5	2,5	2,5	2,5 ± 0,1
Терпинен-4-ол	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1 ± 0,1
α-Терпинеол	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1	1,1 ± 0,1
Борнилацетат	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9 ± 0,1
Эвгенол	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3 ± 0,1
Кариофиллен	8,7	9,0	8,5	8,7	8,5	8,7 ± 0,3
Лонгифолен	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2 ± 0,1
α-Гумулен	1,4	1,6	1,5	1,3	1,3	1,4 ± 0,1
γ-Муrolен	0,8	0,8	0,9	0,8	0,8	0,8 ± 0,1
α-Муrolен	2,8	3,1	3,2	2,8	2,9	3,0 ± 0,2
β-Бизаболен	0,4	0,4	0,6	0,5	0,6	0,5 ± 0,1
γ-Кадинен	1,4	1,7	1,5	1,0	1,0	1,3 ± 0,4
δ-Кадинен	1,0	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1 ± 0,1
Неидентифицированные	22,5	21,9	22,4	22,4	22,6	22,4 ± 0,3

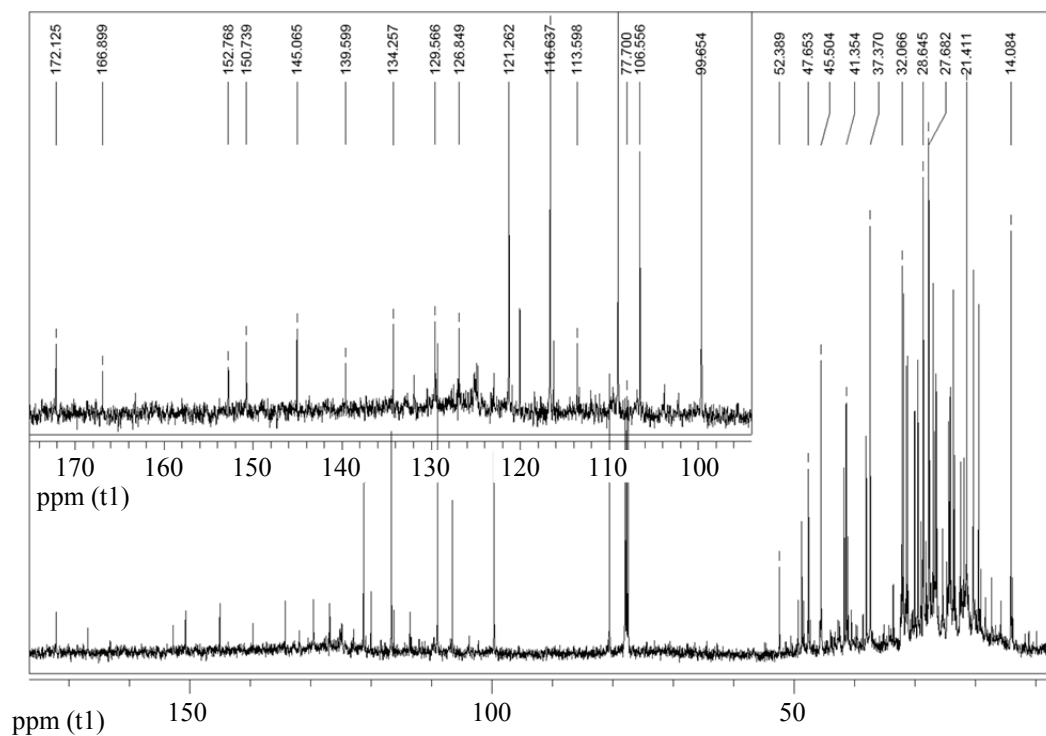
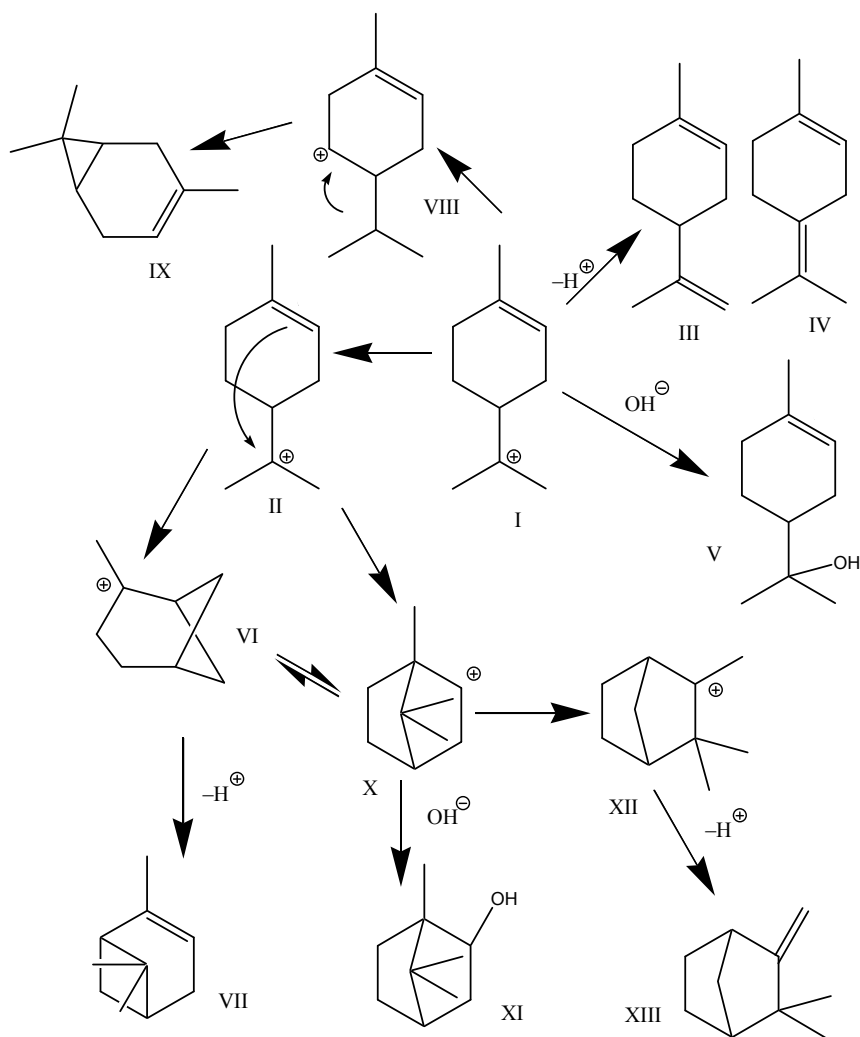
Рис. 1. ^{13}C ЯМР-спектр раствора эфирного масла сосны

Рис. 2. Схема взаимопревращений основных терпенов эфирного масла сосны обыкновенной

Таблица 3

Состав фракций эфирного масла хвои сосны обыкновенной

Компоненты	Место произрастания					Среднее значение
	Березенский биосферный заповедник, Витебская область	ГПУ «Национальный парк «Браславские озера», Витебская область	ГПУ «Национальный парк «Нарочанский», Минская область	Ландшафтный заказник «Налибокский», Минская область	ГПУ «Национальный парк «Беловежская пуща», Гродненская область	
Содержание основных компонентов, %						
Трициклен	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	0,9
α -Пинен	30,7	31,5	29,6	30,3	29,5	30,3
Камфен	3,4	3,3	3,6	3,1	3,4	3,4
Фенхен	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Сабинен	1,2	1,2	1,2	1,4	1,4	1,3
β -Пинен	6,7	6,2	7,8	8,2	8,4	7,5
Мирцен	2,9	2,9	2,9	2,7	2,7	2,9
3-Карен	43,1	42,6	43,9	42,9	44,0	43,3
α -Терпинен	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3
p-Цимол	0,5	0,7	0,5	0,7	0,7	0,6
Лимонен	4,5	4,3	3,3	4,1	3,1	3,9
γ -Терпинен	1,4	1,4	1,4	1,2	1,2	1,3
Терпинолен	4,3	4,5	4,3	4,3	4,3	4,3
Всего монотерпенов	58,3	57,8	57,8	58,8	58,6	58,3
Терпинен-4-ол	5,0	5,0	5,0	4,8	4,8	4,9
α -Терпинеол	55,0	55,0	50,0	52,4	52,4	53,0
Борнилацетат	40,0	40,0	45,0	42,9	42,9	42,1
Всего кислородпроизводных терпенов	2,0	2,0	2,0	2,1	2,1	2,0
Эвгенол	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Кариофиллен	21,9	22,4	21,1	22,3	21,6	21,9
Лонгифолен	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
α -Гумулен	3,5	4,0	3,7	3,3	3,3	3,6
γ -Муrolен	2,0	2,0	2,2	2,1	2,0	2,1
α -Муrolен	7,1	7,7	8,0	7,2	7,4	7,5
β -Бизаболен	1,0	1,0	1,5	1,3	1,5	1,3
γ -Кадинен	3,5	4,2	3,7	2,6	2,5	3,3
δ -Кадинен	2,5	3,0	2,7	2,8	2,8	2,8
Всего сесквитерпенов	39,7	40,2	40,2	39,1	39,3	39,7

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали, что состав и свойства эфирного масла сосны обыкновенной, выделенного из растений, произрастающих в одинаковых экологических и почвенно-климатических

условиях природоохранных зон Республики Беларусь, практически не изменяются и масло может использоваться в качестве стабильного источника сырья для фармацевтической и парфюмерно-косметической промышленности.

Список литературы

1. Мележ В. С. Охрана окружающей среды в Беларуси. Минск: М-во статистики и анализа Респ. Беларусь, 2007. 206 с.
2. Фармацевтические композиции на основе эфирных масел, полученных из растений, для использования в области медицины и ветеринарии: пат. 2157697 Рос. Федерация. Опубл. 20.10.2000. 221 с.
3. Французов В. В. Тенденции мирового рынка косметических средств // Бюллетень иностранной коммерческой информации. 2008. № 79. С. 12–15.

4. Бардышев И. И., Ударов Б. Г. Изменение химического состава эфирных масел индивидуальных сосен во время вегетационного периода // Доклады АН БССР. 1978. Т. XXII, № 10. С. 947–950.
5. Чернодубов А. И. Изменчивость состава эфирного масла и ее значение для селекции и семеноводства сосны в ЦЧО: автореф. дис. ... канд. с.-х. наук: 06.03.01. Воронеж, 1978. 24 с.
6. Методика выполнения гамма-спектрометрических измерений активности радионуклидов в пробах почвы и растительных материалов. М.: Рослесхоз, 1994. 16 с.
7. Жученко Ю. М. Закономерности распределения радионуклидов чернобыльского генезиса по различным типам ландшафтов // Радиобиологический съезд, Киев, 20–25 сент. 1993 г. Киев, 1993. С. 65–67.
8. Чудинов Э. Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. 1990. Т. 2. С. 242–251.
9. Ринькис Г. Я. Методы анализа почв и растений. Рига: Зинатне, 1987. 196 с.
10. Масла эфирные, вещества душистые и полупродукты их синтеза. Методы определения плотности и показателя преломления: ГОСТ 14618.10–78. Введ. 17.12.1992. Минск: Госстандарт, 1992. 8 с.
11. Mardarowicz M. Comparison of terpen composition in Engelmann spruce (*Picea Engelmann*) using hydrodistillation, SPME and PLE // A journal of biosciences. 2004. P. 641–648.
12. Сарнацкий В. В. Ельники: формирование, повышение продуктивности и устойчивости в условиях Беларуси. Минск: Тэхналогія, 2009. 334 с.
13. Сезонная динамика терпеновых углеводов эфирного масла сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) / С. А. Ламоткин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2019. № 1. С. 17–24.
14. Скаковский Е. Д. Применение спектроскопии ЯМР для анализа состава эфирного масла хвои сосны // Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т. 73, № 2. С. 246–249.
15. Korica A., Polis O., Spalvis K. Variations seasonal in essential oil content and quality of Scots pine and Norway spruce foliage // Mežzinātne. 2011. No. 24 (57). P. 93–104.
16. Племенков В. В. Химия изопреноидов. Биосинтез изопреноидов // Химия растительного сырья. 2005. № 3. С. 91–108.

References

1. Melezh V. S. *Okhrana okruzhayushchey sredy v Belarusi* [Environmental protection in Belarus]. Minsk, Ministerstvo statistiki i analiza Respubliki Belarus' Publ., 2007. 206 p.
2. *Farmatsevticheskiye kompozitsii na osnove efirnykh masel, poluchennykh iz rasteniy, dlya ispol'zovaniya v oblasti meditsiny i veterinarii* [Pharmaceutical compositions based on essential oils obtained from plants for use in the field of medicine and veterinary medicine]. Patent RF, no. 2157697, 2000.
3. Frantsuzov V. V. Trends in the world market of cosmetics. *Byulleten' inostrannoy kommercheskoy informatsii* [Bulletin of foreign commercial information], 2008, no. 79, pp. 12–15 (In Russian).
4. Bardyshev I. I., Udarov B. G. Changes in the chemical composition of essential oils of individual pines during the growing season. *Doklady AN BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR], 1978, vol. XXII, no. 10, pp. 947–950 (In Russian).
5. Chernodubov A. I. *Izmenchivost' sostava efirnogo masla i ee znacheniyе dlya selektsii i semenovodstva sosny v TsCHO. Avtoref. dis. kand. s.-kh. nauk* [Variability of the composition of essential oil and its value for the selection and seed production of pine in the Central Black Earth Region. Abstract of thesis cand. agrar. sci.]. Voronezh, 1978. 24 p.
6. *Metodika vypolneniya gamma-spektrometricheskikh izmereniy aktivnosti radionuklidov v probakh pochvy i rastitel'nykh materialov* [Technique for performing gamma-spectrometric measurements of radionuclide activity in soil and plant material samples]. Moscow, Rosleskhoz Publ., 1994. 16 p.
7. Zhuchenko Yu. M. Regularities of the distribution of radionuclides of the Chernobyl genesis in various types of landscapes. *Radiobiologicheskii s'yezd* [Radiobiological Congress]. Kiev, 1993, pp. 65–67 (In Russian).
8. Chudinov E. G. Atomic emission analysis with induction plasma. *Itogi nauki i tekhniki* [Results of science and technology], ser. Analytical chemistry, 1990, vol. 2, pp. 242–251 (In Russian).
9. Rinkis G. Ya. *Metody analiza pochv i rasteniy* [Methods of analysis of soils and plants]. Riga, Zinatne Publ., 1987. 196 p.
10. GOST 14618.10–78. Essential oils, aromatic substances and intermediates of their synthesis. Determination methods density and refractive index. Minsk, Gosstandart Publ., 1992. 8 p.
11. Mardarowicz M. Comparison of terpen composition in Engelmann spruce (*Picea Engelmann*) using hydrodistillation, SPME and PLE. *A journal of biosciences*, 2004, pp. 641–648.

12. Sarnatsky V. V. *El'niki: formirovaniye, povysheniye produktivnosti i ustoychivosti v usloviyakh Belarusi* [Fir-wood: formation, increasing productivity and sustainability in the conditions of Belarus]. Minsk, Tekhnalogiya Publ., 2009. 334 p.

13. Lamotkin S. A., Skakovsky E. D., Mechanikova E. G., Gil E. V., Romanyuk L. I. Seasonal dynamics of terpene hydrocarbons of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) essential oil. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], ser. 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2019, no. 1, pp. 17–24 (In Russian).

14. Skakovsky D. E. Application of NMR spectroscopy for the analysis of the composition of pine needles essential oil. *Zhurnal prikladnoy spektroskopiy* [Journal of Applied Spectroscopy], 2006, vol. 73, no. 2, pp. 246–249 (In Russian).

15. Korica A., Polis O., Spalvis K. Variations seasonal in essential oil content and quality of Scots pine and Norway spruce foliage. *Mežzinātne*, 2011, no. 24 (57), pp. 93–104.

16. Plemenkov V. V. Chemistry of isoprenoids. Biosynthesis of isoprenoids. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 2005, no. 3, pp. 91–108 (In Russian).

Информация об авторах

Ламоткин Сергей Александрович – 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: jossby@rambler.ru

Ахрамович Татьяна Игоревна – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ahramovich@belstu.by

Сакович Анна Викторовна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: annasakovich1@gmail.com

Information about the authors

Lamotkin Sergej Aleksandrovich – 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: jossby@rambler.ru

Akhramovich Tatyana Igorevna – PhD (Biological), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ahramovich@belstu.by

Sakovich Anna Viktorovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: annasakovich1@gmail.com

Поступила 30.04.2021

УДК 630.187.1+630.551.52

С. А. Ламоткин, Т. И. Ахрамович, А. В. Сакович, Д. А. Будковская
Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ РЯДА ХВОЙНЫХ ПОРОД ДЕРЕВЬЕВ

На территории естественных лесных массивов с деревьев сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), ели европейской (*Picea abies* (L.) Karst.) и ели канадской (*Picea glauca*) отобраны образцы древесной зелени в зимний и летний период. Отбор образцов древесной зелени с хвойных насаждений производился в экологически чистой зоне и на территории, загрязненной токсичными элементами. Из всех отобранных образцов было выделено эфирное масло, содержание которого существенно зависело от времени и места отбора образцов. Методом спектроскопии ЯМР и газожидкостной хроматографии выполнен анализ группового состава масел и измерено содержание α -пинена, 3-карена, камфена, лимонена, 1,8-цинеола и камфоры как основных соединений в эфирных маслах. Установлено, что состав масел существенно зависит от места и времени отбора образцов. Диффузионным методом проведена оценка антибактериальной активности эфирных масел. Показано, что антимикробные свойства эфирных масел существенно зависят от их компонентного состава. Даны рекомендации по практическим аспектам заготовки древесной зелени и использованию эфирных масел.

Ключевые слова: сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.), ель европейская (*Picea abies* (L.) Karst.), ель канадская (*Picea glauca*), эфирное масло, состав, антимикробная активность.

Для цитирования: Ламоткин С. А., Ахрамович Т. И., Сакович А. В., Будковская Д. А. Исследование состава и антимикробной активности эфирных масел ряда хвойных пород деревьев // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 94–99.

S. A. Lamotkin, T. I. Akhramovich, A. V. Sakovich, D. A. Budkovskaya
Belarusian State Technological University

STUDY OF COMPOSITION AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF ESSENTIAL OILS OF A SERIES OF CONIFEROUS TREES

Samples of the woody greens of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.), Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) and White spruce (*Picea glauca*) were selected from trees in the natural forest areas in winter and summer. Sampling of green wood from coniferous plants was carried out in an ecologically clean zone and on the territory contaminated with toxic elements. Essential oil was allocated from all the taken samples, the content of which significantly depended on the time and place of sampling. Using the methods of NMR spectroscopy and gas-liquid chromatography, the group composition of the oils was analyzed and the contents of α -pinene, 3-karen, camphene, limonene, 1,8-cineole, and camphor, as the main compounds in essential oils, were measured. It was established that the composition of the oils substantially depends on the place and time of sampling. The antibacterial activity of essential oils was evaluated with the diffusion method. It is shown that the antimicrobial properties of essential oils significantly depend on their component composition. Recommendations are given on the practical aspects of the harvesting of woody greens and using of essential oils.

Key words: Scots pine (*Pinus sylvestris* L.), Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.), White spruce (*Picea glauca*), essential oil, composition, antimicrobial activity.

For citation: Lamotkin S. A., Akhramovich T. I., Sakovich A. V., Budkovskaya D. A. Study of composition and antimicrobial activity of essential oils of a series of coniferous trees. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 94–99 (In Russian).

Введение. Эфирные масла хвойных растений обладают высокими бактерицидными свойствами, играют важную роль в очищении воздуха от болезнетворных микроорганизмов, в охране здоровья человека и оптимизации его среды обитания [1]. Экспериментально доказано, что антибактериальное действие эфирных масел распространяется практически на все

группы микроорганизмов [2]. Антимикробная активность эфирных масел различных хвойных растений широко изучается учеными России, Латвии, Турции, Румынии и Канады [3, 4].

Леса Республики Беларусь состоят на 59,8% из хвойных пород деревьев [5], при этом наиболее распространенным видом является сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.) и ель евро-

пейская (*Picea abies* (L.) Karst.). Кроме того, на территории Республики Беларусь произрастают интродуцированные виды растений, в частности ель канадская (*Picea glauca*).

В связи с вышесказанным целью настоящей работы был сравнительный анализ антимикробной активности эфирных масел ряда хвойных растений в зависимости от условий их произрастания и времени заготовки хвои.

Основная часть. В качестве объекта исследования были выбраны эфирные масла, полученные из хвои деревьев сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), ели европейской (*Picea abies* (L.) Karst.) и ели канадской (*Picea glauca*). Деревья произрастали в условиях урбанизированной среды (образцы 1, 2) и на экологически чистой территории (образцы 3, 4). Кроме того, образцы отбирали в зимний (образцы 1, 3) и летний (образцы 2, 4) периоды времени. Хвою для каждого образца отбирали с различных рядом растущих 10 деревьев и получали усредненный образец. Выделение эфирного масла осуществляли методом гидродистилляции, а количественный выход определяли волюметрически. Полученные данные по содержанию эфирного масла были пересчитаны с учетом влажности сырья на абсолютно сухую массу (а. с. м.).

Качественный и количественный анализ состава масел осуществляли методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) без предварительного фракционирования и спектроскопии ЯМР. Хроматографический анализ выполняли на хроматографе «Кристалл 5000.1» с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 60 м с нанесенной фазой 100% диметилсилоксаном. Запись спектров ЯМР проводили на спектрометре AVANCE-500 (Германия) с рабочими частотами для ядер ^1H и ^{13}C – 500 и 125 МГц соответственно. Совместное использование этих методов показало хорошую согласованность полученных результатов в пределах относительной ошибки измерения [6].

Уровень загрязненности древесной зелени хвойных растений оценивали по содержанию в

хвое токсичных элементов Pb, Cd, Cu, Co, Ni, Mn, Cr, S методами нефелометрии и атомно-абсорбционного анализа [7, 8].

Антибактериальную активность эфирных масел определяли диффузионным методом (метод бумажных дисков). Принцип метода основан на диффузии антимикробных агентов в агар и определении диаметра зон ингибирования роста тест-культур бактерий на агаризованной среде, формирующихся под действием диффундирующих в среду веществ, обладающих антимикробной активностью [9]. Определение антибактериальной активности эфирных масел проводили с использованием 6 санитарно-показательных микроорганизмов.

Хорошо известно, что на характеристики эфирного масла оказывают влияние условия произрастания и, в частности, загрязнение хвои токсичными элементами [10, 11]. В связи с этим необходимо отметить, что образцы исследуемых растений 1 и 2 были отобраны на территориях с высоким уровнем промышленных загрязнений. Содержание таких токсичных элементов, как Pb и S, было соответственно на уровне 0,2 и 100 мг/100 г абсолютно сухой массы сырья. Это примерно в 5 раз по Pb и 1,5 раза по S превышает содержание этих элементов в образцах 3 и 4, отобранных в экологически чистых районах.

Содержание эфирного масла в хвое растений, произрастающих в экологически чистых районах (образцы 3 и 4), в первую очередь зависит от времени заготовки сырья. Так, содержание эфирного масла в зимний период в хвое сосны около 2,0, ели европейской 0,4 и ели канадской 2,3% а. с. м. Содержание в летние месяцы снижается на 15–20%. Количество эфирного масла в образцах 1 и 2 для всех видов растений в 1,5–2 раза ниже, чем в образцах 3 и 4. Приведенные результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее [10].

Существенные отличия наблюдаются в групповом составе масел и в содержании основных компонентов (табл. 1).

Таблица 1

Групповой состав и содержание основных компонентов эфирных масел хвойных растений

Хвойные растения	№ образца	Групповой состав и содержание основных компонентов, %								
		α -Пинен	3-Карен	Камфен	Лимонен	1,8-Цинеол	Камфора	Монотерпены	Кислород-содержащие терпены	Сесквитерпены
Сосна обыкновенная (<i>Pinus sylvestris</i> L.)	1	26,6	6,5	2,9	1,0	–	–	40	3	50
	2	27,2	7,1	3,0	0,8	–	–	40	3	55
	3	18,1	24,5	1,9	2,1	–	–	60	2	30
	4	19,3	25,1	2,1	1,1	–	–	55	2	40

Окончание табл. 1

Хвойные растения	№ образца	Групповой состав и содержание основных компонентов, %								
		α -Пинен	3-Карен	Камфен	Лимонен	1,8-Цинеол	Камфора	Монотерпены	Кислород-содержащие терпены	Сесквитерпены
Ель европейская (<i>Picea abies</i> (L.) Karst.)	1	7,2	–	18,3	8,8	13,2	1,5	45	45	2
	2	6,8	–	19,1	7,3	15,1	1,1	50	45	2
	3	10,1	–	13,1	15,2	7,5	3,0	60	30	3
	4	10,5	–	14,0	14,8	4,2	2,8	55	35	3
Ель канадская (<i>Picea glauca</i>)	1	1,6	–	6,0	6,9	2,2	20,9	35	60	2
	2	1,4	–	4,2	5,0	6,3	27,0	30	65	2
	3	9,0	–	16,0	4,1	0,9	5,0	45	55	1
	4	8,8	–	18,0	4,0	1,0	4,9	40	60	1

Примечание. Образцы 1, 2 отобраны с территории загрязненной токсичными элементами; 3, 4 – с экологически чистой территории. Образцы 1, 3 отобраны в зимние, 2, 4 – летние месяцы.

Таблица 2

Результаты определения диаметра зон ингибирования роста тест-культур бактерий растворами эфирных масел (50%-ный раствор эфирного масла в этаноле)

Хвойные растения	№ образца	Тест-культуры бактерий						
		<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Salmonella enterica</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Clostridium</i> sp.	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	
Сосна обыкновенная (<i>Pinus sylvestris</i> L.)	Диаметр зоны ингибирования роста (мм) тест-культур бактерий	1	22	23	21	24	23	22
		2	22	23	22	25	24	23
		3	19	19	17	20	19	18
		4	20	20	18	20	22	19
Ель европейская (<i>Picea abies</i> (L.) Karst.)	Диаметр зоны ингибирования роста (мм) тест-культур бактерий	1	24	25	27	29	27	29
		2	25	26	28	29	28	27
		3	21	22	24	27	24	26
		4	21	23	25	27	25	26
Ель канадская (<i>Picea glauca</i>)	Диаметр зоны ингибирования роста (мм) тест-культур бактерий	1	22	23	23	24	24	23
		2	23	23	24	26	25	24
		3	20	20	21	21	22	20
		4	20	21	22	23	23	22

Примечание. Образцы 1, 2 отобраны с территории, загрязненной токсичными элементами; 3, 4 – с экологически чистой территории. Образцы 1, 3 отобраны в зимние, 2, 4 – в летние месяцы.

Как видно из табл. 1, основными компонентами эфирного масла сосны являются монотерпеновые и сесквитерпеновые углеводороды. При этом удельный вес этих групп зависит как от времени заготовки образцов, так и от степени загрязненности хвои токсичными элементами. Монотерпены преобладают в образцах, выделенных из загрязненного сырья. Основными компонентами масла являются α -пинен, камфен, 3-карен и лимонен, суммар-

ное содержание которых может достигать 50%. Следует отметить, что существенно зависит от источника сырья содержание пинена и карена. Так, в образцах 3, 4 преобладает карен, а в образцах 1, 2 – α -пинен. Как отмечалось ранее, скорее всего, такая тенденция связана с конкурирующими реакциями в процессе биосинтеза данных компонентов. Интересно отметить, что содержание камфена незначительно меняется в условиях эксперимента, что

может указывать на независимый от пинена путь его биосинтеза.

Эфирное масло елей, напротив, богато кислородсодержащими компонентами, а также монотерпеновыми углеводородами. Среди основных компонентов следует особо выделить камфен, лимонен, 1,8-цинеол и камфору. Содержание этих компонентов существенно меняется от времени и места заготовки сырья.

Для образцов 1 и 2 эфирного масла ели европейской возрастает содержание камфена и 1,8-цинеола по сравнению с образцами 3, 4 и снижается содержание лимонена и камфоры.

Для ели канадской, напротив, содержание камфоры в образцах 1, 2 значительно выше, чем в образцах 3, 4, а содержание камфена снижается в образцах 1, 2.

Кроме того, в загрязненных образцах (1, 2) всех видов растений увеличивается содержание кислородсодержащих терпенов.

В табл. 2 приведены результаты определения диаметра зон ингибирования роста тест-культур бактерий растворами эфирного масла. Диаметр зон ингибирования роста тест-культур бактерий приведен с учетом диаметра зоны ингибирования роста бактерий этанолом, значение которого вычитали из первоначального значения диаметра зоны. Как видно, во всех случаях эфирное масло обладает достаточно высокой антибактериальной активностью по отношению ко всем исследованным микроорганизмам. Антибактериальная активность образцов 1 и 2 для

всех видов растений выше, чем для образцов 3 и 4. Интересно отметить, что масла, выделенные в летний период времени (образцы 2 и 4 всех видов растений), демонстрируют несколько более высокую антибактериальную активность по сравнению с образцами, выделенными в зимний период (образцы 1 и 3 всех видов растений).

Такой результат, вероятно, связан с различием в содержании основных компонентов в загрязненных и чистых образцах, а также с более высоким содержанием в «летних» маслах кислородсодержащих терпенов.

Так, для эфирного масла сосны антибактериальная активность связана, скорее всего, с высоким содержанием α -пинена, антибактериальные свойства которого хорошо изучены авторами работы [12]. Кроме того, в эфирном масле сосны наблюдается высокое содержание кариофиллена, также обладающего антимикробными свойствами [13].

Антибактериальные свойства эфирных масел елей обусловлены высоким содержанием камфары и 1,8-цинеола. Это предположение хорошо согласуется с данными [14].

Заключение. Таким образом, исследованные эфирные масла обладают высокой антимикробной активностью, что позволяет рекомендовать их в качестве сырья для производства лекарственных препаратов. Кроме того, при заготовке сырья следует учитывать, что антимикробная активность эфирных масел существенно зависит от семейства хвойных растений, а также от условий произрастания растений.

Список литературы

1. Гуляев Д. К., Новикова В. В., Белоногова В. Д. Антибактериальная и противогрибковая активность эфирного масла древесной зелени ели обыкновенной и его отдельных фракций // Медицинский альманах. 2015. № 4 (39). С. 213–214.
2. Николаевский В. В. Ароматерапия. Справочник. М.: Медицина, 2000. 305 с.
3. Siksnia S. Coniferous greenery – valuable natural raw material of biologically active substances // Medicines teorija in praktika. 2012. Vol. 18, № 2. P. 146–148.
4. Radulescu V. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil from shoots spruce (*Picea abies* L.) // Revista de chimie. 2011. Vol. 62, № 1. P. 69–74.
5. Мележ В. С. Охрана окружающей среды в Беларуси. Минск: М-во статистики и анализа Респ. Беларусь, 2007. 206 с.
6. Шпак С. И., Ламоткин С. А. Химический состав терпеноидов сосны обыкновенной, произрастающей на территории Беларуси // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. 2007. Вып. XV. С. 272–278.
7. Чудинов Э. Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. 1990. Т. 2. С. 243–251.
8. Ринькис Г. Я. Методы анализа почв и растений. Рига: Зинатне, 1987. 196 с.
9. Jirovetz L. Analysis of the essential oil volatiles of Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) from Bulgaria // Chem. Soc. 2000. No. 15. P. 434–437.
10. Сезонная динамика терпеновых углеводов эфирного масла сосны обыкновенной (*Pinus silvestris* L.) / С. А. Ламоткин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2019. № 1. С. 17–24.
11. Попина О. А., Владыкина Д. С., Ламоткин С. А. Вариативность основных компонентов эфирного масла пихты одноцветной (*Abies concolor*), произрастающей в условиях урбанизированной среды // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2015. № 1. С. 105–108.

12. Решетников В. Н., Шутова А. Г., Спиридович Е. В. Биологическая активность эфирных масел растений в связи с составом и оптической активностью компонентов // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. 2015. Т. 59, № 1. С. 74–79.

13. Копайский бальзам [Электронный ресурс] / Ароматерапевт.ру. URL: <https://aromaterapevt.ru/kopajjskijj-balzam/> (дата обращения: 25.02.2020).

14. Масло эфирное мелалеуки (*Melaleuca*), типа терпинен-4-ол (масло чайного дерева). Технические условия: ГОСТ ISO 4730–2017. Введ. 01.08.2019. Минск: Госстандарт, 2019. 16 с.

References

1. Gulyaev D. K., Novikova V. V., Belonogova V. D. Antibacterial and antifungal activity of the essential oil of common spruce greenery and its individual fractions. *Meditsinskiy al'manakh* [Medikal almanakh], 2015, no. 4 (39), pp. 213–214 (In Russian).

2. Nikolaevsky V. V. *Aromaterapiya. Spravochnik* [Aromatherapy. Directory]. Moscow, Meditsina Publ., 305 p.

3. Siksnas S. Coniferous greenery – valuable natural raw material of biologically active substances. *Medicines teorija in praktika*, 2012, vol. 18, no. 2, pp. 146–148.

4. Radulescu V. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil from shoots spruce (*Picea abies* L.). *Revista de chimie*, 2011, vol. 62, no. 1, pp. 69–74.

5. Melezh V. S. *Okhrana okruzhayushchey sredy v Belarusi* [Environmental protection in Belarus]. Minsk, Ministerstvo statistiki i analiza Respubliki Belarus' Publ., 2007. 206 p.

6. Shpak S. I., Lamotkin S. A. The chemical composition of terpenoids of Scots pine, which grows on the territory of Belarus. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry and Technology of Organic Substances, 2007, issue XV, pp. 272–278 (In Russian).

7. Chudinov E. G. Atomic emission analysis with induction plasma. *Itogi nauki i tekhniki. Ser. Analiticheskaya khimiya* [Results of science and technology. Ser. Analytical chemistry], 1990, vol. 2, pp. 243–251 (In Russian).

8. Rin'kis G. Ya. *Metody analiza pochv i rasteniy* [Methods of soil and plant analysis]. Riga, Zinatne Publ., 1987. 196 p.

9. Jirovetz L. Analysis of the essential oil volatiles of Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) from Bulgaria. *Chem. Soc.*, 2000, no. 15, pp. 434–437.

10. Lamotkin S. A., Skakovskij E. D., Mekhanikova E. G., Gil E. V., Romanyuk L. I. Season dynamics terpene hydrocarbons of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) essential oil. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2019, no. 1, pp. 17–24 (In Russian).

11. Popina O. A., Vladykina D. S., Lamotkin S. A. Variability of the main components of the plain fir essential oil (*Abies concolor*), growing in an urban environment. *Vesti NAN Belarusi* [News of NAC of Belarus], Chemical Sciences, 2015, no. 1, pp. 105–108 (In Russian).

12. Reshetnikov V. N., Shutova A. G., Spiridovich E. V. The biological activity of plant essential oils in connection with the composition and optical activity of the components. *Doklady Natsional'noy akademii nauk Belarusi* [Reports of National Academy of Sciences of Belarus], 2015, vol. 59, no. 1, pp. 74–79 (In Russian).

13. *Kopayskiy bal'zam* [Copaiba]. Available at: <https://aromaterapevt.ru/kopajjskijj-balzam> (accessed 25.02.2020).

14. GOST ISO 4730–2017. Essential Oil of Melaleuca, terpinen-4-ol type (Tea Tree oil). Minsk, Gosstandart Publ., 2019. 16 p. (In Russian).

Информация об авторах

Ламоткин Сергей Александрович – 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: jossby@rambler.ru

Ахрамович Татьяна Игоревна – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ahramovich@belstu.by

Сакович Анна Викторовна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: annasakovich1@gmail.com

Будковская Дарья Александровна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dbudkovskaya@gmail.com

Information about the authors

Lamotkin Sergej Aleksandrovich – 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: jossby@rambler.ru

Akhramovich Tatyana Igorevna – PhD (Biological), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ahramovich@belstu.by

Sakovich Anna Viktorovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: annasakovich1@gmail.com

Budkovskaya Daria Aleksandrovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dbudkovskaya@gmail.com

Поступила 30.04.2021

УДК 620.193

В. С. Францкевич¹, А. В. Поспелов¹, Д. А. Костюковец²
¹Белорусский государственный технологический университет
²ООО «УМКА»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТОЧНИКА И МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ КОРРОЗИИ ТРУБОК ПОДОГРЕВАТЕЛЯ ЩЕЛОКА В ПРОИЗВОДСТВЕ KCl

Коррозия технологического оборудования, инженерных сетей и сооружений является очень серьезной проблемой для промышленных предприятий. Объектом исследований был выбран, подогреватель щелока в производстве калийных удобрений галургическим способом. Вследствие высокой агрессивности среды, значительно возрастающей при повышении ее температуры, в качестве основного конструкционного материала теплообменного аппарата использовался титановый сплав марки VT-1-0. Работа выполнялась по заказу завода-изготовителя подогревателя и эксплуатирующей его организации. Целью работы было исследование случая сильной коррозии титановых трубок теплообменника, который подвергался воздействию растворяющего щелока при высоких температурах и давлении, выразившейся во множественных перфорациях размером до 30 мм со стороны подачи пара. При эксплуатации теплообменных аппаратов, работающих в тяжелых условиях, очень важно учитывать не только свойства коррозионной среды и материал, из которого изготовлено оборудование, но также рабочие температуры и давление, особенно их перепады, способы и периодичность удаления образовавшихся отложений. По результатам электрохимических методов исследований, сканирующей электронной микроскопии, элементного анализа представленных образцов титанового сплава и продуктов коррозии, а также анализа способа и периодичности удаления щелочной накипи были определены источники и механизм образования коррозии. Электрохимические измерения показали явное начало активной коррозии при температуре выше 80°C. Поток со взвешенными твердыми частицами, высокая степень отложений, вызывающих трещины, и, возможно, перегрев, могли быть существенными факторами коррозионного разрушения труб теплообменника. Наличие возможных гидравлических ударов, вибраций, повышенных давлений и перегревов способны очень быстро усугубить ситуацию.

Ключевые слова: коррозия титана, микроскопия электронная, исследования электрохимические, повреждения эрозивно-коррозионные, отложения щелочные, перегрев.

Для цитирования: Францкевич В. С., Поспелов А. В., Костюковец Д. А. Определение источника и механизма образования коррозии трубок подогревателя щелока в производстве KCl // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 100–106.

V. S. Frantskevich¹, A. U. Paspelau¹, D. A. Kostyukovets²
¹Belarusian State Technological University
²LLC “UMKA”

DETERMINATION OF THE SOURCE AND MECHANISM OF CORROSION FORMATION OF THE LIQUOR HEATER TUBES IN THE KCl PRODUCTION

Corrosion of technological equipment, utilities and structures is a very serious problem for industrial enterprises. The object of research was a liquor heater in the production of potash fertilizers by the halurgical method. Due to the high aggressiveness of the environment, which significantly increases with an increase in its temperature, titanium alloy of the VT-1-0 brand is used as the main structural material of the heat exchanger. The work was carried out by order of the heater manufacturer and its operating organization. The aim of the work was to study the case of severe corrosion of titanium tubes of a heat exchanger exposed to solvent liquor at high temperatures and pressures, expressed in multiple perforations up to 30 mm in size on the steam supply side. When operating heat exchangers operating in difficult conditions, it is very important to take into account not only the properties of the corrosive environment and the material from which the equipment is made, but also the operating temperatures and pressures, especially their differences, the methods and frequency of removal of the formed deposits. According to the results of electrochemical research methods, scanning electron microscopy, elemental analysis of the presented samples of titanium alloy and corrosion products, as well as analysis of the method and frequency of removal of alkaline scale, the sources and mechanism of corrosion formation were determined. Electrochemical measurements showed a clear onset of active corrosion above 80°C. Suspended solids flow and a high degree of fouling causing cracks and possibly overheating could be significant factors in the corrosive destruction of the heat exchanger tubes. The presence of

possible hydraulic shocks, vibrations, high pressures and overheating can very quickly aggravate the situation in the presence of the factors described in the article.

Key words: titanium corrosion, electronic microscopy, electrochemical studies, erosion-corrosion damage, alkaline deposits, overheating.

For citation: Frantskevich V. S., Paspelau A. U., Kostyukovets D. A. Determination of the source and mechanism of corrosion formation in the liquor heater tubes in the KCl production. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*. 2021, no. 2 (247), pp. 100–106 (In Russian).

Введение. Коррозия оборудования, инженерных сетей и сооружений является частым явлением, которое может привести к тяжелым последствиям. Так, например, износ сетей питьевого водоснабжения в Республике Беларусь оценивается в среднем около 80%. Это является причиной частых аварий и поступления воды населению несоответствующего качества. При этом основным воздействием следует считать использование хлорсодержащих дезинфицирующих веществ [1–7]. В производственных процессах для перемещения и хранения агрессивных сред используют нержавеющие стали, титановые сплавы и композиционные материалы [8]. Титан широко используется в химической промышленности из-за его хорошей коррозионной стойкости в различных агрессивных средах [9]. В то же время титан очень чувствителен к определенным воздействиям. Так, титановое оборудование может выйти из строя из-за воздействия среды с высоким содержанием водорода, что приводит к водородному охрупчиванию [10, 11]. Присутствие железа может служить катализатором выделения водорода [12]. Абразивный износ часто является причиной коррозии [13, 14]. Кроме того, разрушение титановых трубок теплообменников может происходить вследствие усталостного разрушения [15] даже из-за небольших вибрации, вызванных гидравлическими ударами перекачиваемой жидкости [16].

Например, авторы [17] изучали коррозию титановой трубки конденсатора. Окружающая среда в межтрубном пространстве представляла собой углеводород с паром низкого давления, а в трубном пространстве была морская вода. Они пришли к выводу, что отложения, эрозивная коррозия из-за наличия турбулентного потока и взвешенных твердых частиц привели к росту оксидной пленки на внутренней поверхности трубы, что привело к локальному перегреву и в дальнейшем к образованию трещин. Было обнаружено, что титановые сплавы марок 2 и 5 подвержены щелевой коррозии в морской воде при температурах 80 и 200°C соответственно [18]. Для титана марки 2 переходные процессы разрушения / репассивации пленки указывают на температурный порог около 65°C для инициирования щелевой корро-

зии [19]. Авторы [20] отмечают, что при эксплуатации титанового теплообменника в азотнокислой среде он начал корродировать в течение года эксплуатации.

Аналогичная ситуация сложилась с титановым кожухотрубным теплообменником одного из крупнейших производителей минеральных удобрений. Было обнаружено, что некоторые из титановых нагревательных трубок внутри подогревателя щелока вышли из строя из-за серьезной деградации после менее чем 5000 ч работы.

Целью данной работы было исследование случая коррозии титанового теплообменника, подвергшегося воздействию KCl–NaCl, содержащего растворенный щелок. Интерпретация результатов этого исследования позволила дать рекомендации по минимизации коррозионного воздействия в будущем и модернизации титанового теплообменника на предприятиях по добыче калийной руды.

Основная часть. Теплообменник (материал титан ВТ-1-0 по ГОСТ 19807) предназначен для работы в существующих схемах нагрева для растворения щелока с использованием в качестве теплоносителя насыщенного водяного пара или перегретого конденсата. В результате щелок нагревается до 120°C под давлением. Поверхность теплообмена 179 м². Количество ходов – 4. Расположение теплообменника горизонтальное. Корпус аппарата с температурным дисковым линзовым компенсатором. Трубы 38×2,0 мм ВТ-1-0 ГОСТ 22897–86. Область коррозии – это место, где щелок достигает максимальной температуры перед выходом из теплообменника.

Заводом-изготовителем заявлен гарантийный срок на подогреватель – 24 месяца со дня ввода в эксплуатацию, а гарантийный срок службы трубок трубного пучка, исключаящий возникновение сквозной коррозии в теплообменнике, должен составлять не менее 5 лет с момента ввода аппарата в эксплуатацию.

Расход перекачиваемого щелока 300–600 м³/ч, а его физико-химические свойства: плотность 1,220–1,240 г/см³, температура кипения при атмосферном давлении 108°C. Химический состав, мас. %: KCl – 9–18, NaCl – 15–19, MgCl₂ + CaCl₂ – до 4,5, CaSO₄ – 0,1–0,12, остальное H₂O. Рабочая температура 60–100°C

(не более 121°C), pH 6,0–7,5, содержание не растворимого остатка до 150 мг/л. Среда агрессивная, абразивная, склонная к кристаллизации (для электрохимических испытаний использовали более низкие концентрации указанных интервалов).

Водяной пар: рабочее давление 0,4–0,6 МПа, температура 140–172°C.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия), детектор – сцинтилляционный счетчик. Запись производилась в диапазоне углов 2θ 10–80° с шагом 0,1–0,2° и накоплением импульсов в течение 2 с. Идентификация полученных рентгенограмм проводилась с применением специализированного программного обеспечения HighScore Plus и базы данных PDF-2.

Морфологию поверхности и элементный состав продуктов коррозии исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JEOLJSM-5610LV, оснащенного системой химического микрорентгеноспектрального анализа (EDS) с точностью до 0,1 мас. %. Увеличение до 2000 раз.

Для анализа продуктов коррозии и углублений корродированных участков из титановых трубок были вырезаны образцы пораженных и целых участков трубки. Использовались потенциостат / гальваностат Metrohm Autolab PGSTAT 302N с трехэлектродными ячейками (100 мл), электрод сравнения Ag/AgCl в насыщенном KCl, решетчатый противэлектрод Pt и образец из нержавеющей стали (0,785 см²) в качестве рабочего электрода для электрохимических измерений. Все измерения проводились при комнатной температуре (≈21°C), 60, 70, 80 и 90°C и повторялись не менее трех раз. Растворы не деаэрировались. Потенциодинамическую поляризацию получали со скоростью сканирования 1 мВ/с в диапазоне от –200 до +200 мВ относительно потенциала холостого хода, который сначала определяли в течение 5 мин.

На рис. 1 показано отверстие диаметром до 25 мм в трубе теплообменника. По изученным образцам было видно, что коррозия начинается с внутренней стороны трубки.

Был проанализирован номинальный объемный состав титановой трубки. Он соответствовал составу титана марки 2 (табл. 1). Суммарное содержание примесей 0,089 мас. %.

На основании нашей предыдущей работы [8] известно, что неправильная очистка может также вызвать коррозию. По информации эксплуатирующей подогреватель организации процедура очистки включает в себя только механическое удаление накипи и промывку водой.

Чтобы выяснить, какие вещества вызвали сильную коррозию титановых трубок, были проанализированы продукты коррозии. Результаты элементного анализа показаны в табл. 2.

Таблица 1

Измеренный состав (мас.%) исследуемого образца титановой трубки и стандартный состав для титана марки 2

Элемент	Образец	ГОСТ
H	0,0002	<0,01
O	0,129	<0,2
C	0,006	<0,07
N	<0,001	<0,04
Al	0,017	<0,7
Si	0,005	<0,1
Ti	Остальное	99,24–99,7
Fe	0,100	<0,25
Cu + Ni	0,022	–
Cr + Mn	0,022	–



Рис. 1. Коррозия титановой трубки

Таблица 2

Состав продуктов коррозии (средний) по результатам элементного анализа

Элемент	Содержание	
	мас. %	ат. %
O	34,8 ± 13,1	58,1 ± 11,2
Al	0,7 ± 0,5	0,6 ± 0,4
Si	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,0
S	7,0 ± 7,3	5,5 ± 5,2
Cl	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1
Ca	16,4 ± 15,5	10,3 ± 8,6
Ti	36,0 ± 33,5	22,7 ± 23,4
Fe	2,3 ± 2,8	1,3 ± 1,6
Cu	1,1 ± 0,5	0,4 ± 0,1
Zn	1,3 ± 0,8	0,6 ± 0,4

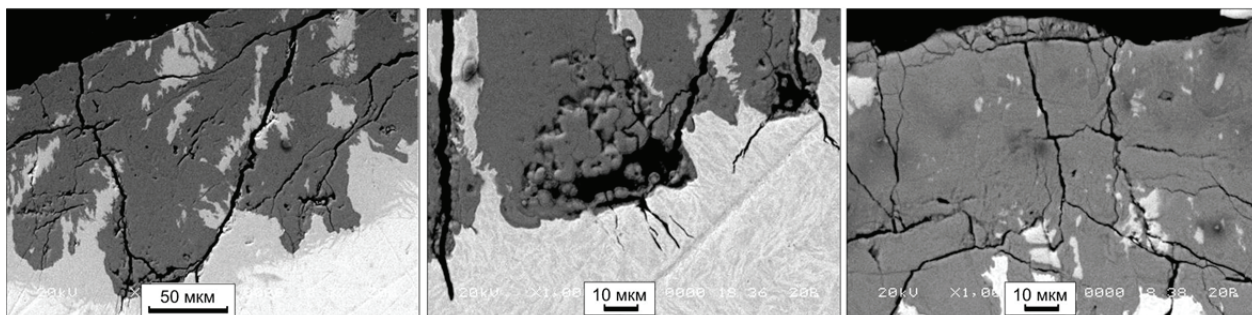


Рис. 2. Микрофотографии поперечного сечения

По результатам исследования продуктов коррозии установлено, что их основное содержание – это диоксид титана. Хлор был обнаружен в более низкой концентрации (макс. 0,6 мас. % на основе элементного анализа). Также были обнаружены в минимальном количестве кристаллы сульфата кальция.

Известно, что железо может катализировать выделение водорода и вызывать водородное растрескивание (охрупчивание), а также может быть причиной межкристаллитной коррозии. Для этого было изучено поперечное сечение скорродированного образца (рис. 2).

Судя по представленным микрофотографиям шлифа, можно сделать вывод, что трещины распространяются первыми, а потом «заполняются» продуктами коррозии. Трещины проходят сквозь оксид титана и продолжают в металле, что необычно. Возможно, в трещинах присутствует водород, что могло вызвать быстрое их распространение. Распределение железа не предполагает его участия в коррозионных процессах, но, как правило, оно может быть катализатором выделения водорода и, следовательно, увеличивать водородное охрупчивание. Похоже, что трещины на поверхности межкристаллитные, а снизу они проходят сквозь зерна. Межкристаллитное растрескивание – более медленный процесс, часто связанный с реакциями, проходящими при коррозионных процессах. Границы зерен являются слабыми местами, и трещины распространяются по ним. Видно, что по какой-то причине трещины очень быстро распространяются через зерна и даже от оксида металла в металлическую матрицу. Вероятной причиной может быть наличие водорода, стрессовые воздействия или и то, и другое вместе, что является ускоряющими факторами. Также свою роль играет внешнее и внутреннее давление 0,6 МПа, что усугубляет ситуацию, но не считается основной причиной. Чтобы определить, распространяются ли трещины вдоль границы зерен или сквозь них, шлиф был протравлен.

Сам по себе рост оксида титана также может вызывать существенные напряжения, поскольку оксид имеет меньшую плотность и

большой объем, чем металл. Молярный объем TiO_2 (рутила) составляет $18,84 \text{ см}^3$, а металлического титана – $10,54 \text{ см}^3$. Таким образом, заполнение пор или трещин оксидом может вызвать напряжения в металле, которые приведут к его дальнейшему растрескиванию. Но также не похоже, что это является основным механизмом здесь, может быть, только в начале процесса разрушения.

Вероятнее всего, коррозия возникает за счет совокупности следующих факторов: наличие в потоке твердых частиц, высокое давление, непрерывная работа. Это приводит к начальному истиранию защитного оксидного слоя, затруднению его репассивации и в итоге к появлению начальной точечной коррозии, последующему заполнению оксидом, растрескиванию и т. д. Данный процесс может быть очень быстрым. Титановые сплавы чувствительны ко всем видам истирания и механического воздействия.

Распределение хлора в поперечном сечении также предполагает, что растрескивание, вызванное коррозией, не является основным механизмом, далее наблюдается ускоренный процесс растрескивания. При этом следует отметить, что, как утверждает эксплуатирующая организация, вибраций и других динамических нагрузок в процессе эксплуатации теплообменника нет, как нет и температурных перепадов. При остановке на техобслуживание (1 раз в 3 месяца) применяется только механическая очистка и дальнейшая промывка водой.

Известно, что большая разница температур создает оптимальные условия для разделения на высокотемпературную область, которая может действовать как анод, и большую низкотемпературную часть, действующую как катод и ускоряющую локализованную коррозию на анодном участке. Тем не менее требуется активация самой горячей области, вызываемая высокой температурой. Отложения щелока могут стать причиной трещин, в которых коррозия возникает гораздо легче. Повышенное содержание железа (и, возможно, Cu и Zn) в титановом сплаве увеличивает образование водорода, что способствует возникновению

и распространению трещин. Кроме того, наличие железа приводит к выделениям фаз, богатых углеродом на границах зерен, способствуя межкристаллитной коррозии (которая также усиливает распространение трещин). В таких условиях высокое содержание хлоридов, вероятно, вызывает дополнительно сильную коррозию.

Аналогичная ситуация на титановой трубке конденсатора, имеющей коррозионные перфорации большого размера, была рассмотрена в статье [11]. В межтрубном пространстве находился углеводород с паром низкого давления, а в трубном пространстве была морская вода. Трубка была полностью забита щелочной накипью, состоящей из карбоната кальция и сульфата кальция. Исследование показало, что на начальных стадиях загрязнения титановая трубка подвергается эрозионно-коррозионным повреждениям в результате воздействия турбулентного потока и взвешенных твердых частиц.

С другой стороны, когда трубка полностью засорилась, произошел перегрев, что привело к росту оксидной пленки на внутренней поверхности трубки. Однако пленка оксида титана потрескалась из-за давления, оказываемого растущим оксидом внутри трубки, что вызвало разрыв ее стенки.

Заключение. Результаты исследований показывают, что при выборе материала для инженерных сетей или сооружений, необходимо учитывать не только агрессивность используемой среды, но и совокупность дополнительных факторов, которые могут привести к коррозии выбранного материала. В рассмотренном случае незначительное содержание взвешенных веществ в среде трубного пространства при наличии избыточного давления и высоких температур привели к инициации коррозии титановых трубок теплообменника и выходу его из строя в гарантийный срок эксплуатации.

Список литературы

1. Технические аспекты использования озона в водоподготовке / В. И. Романовский [и др.] // Вода Magazine. 2016. № 2 (102). С. 36–41.
2. Romanovski V. I., Claesson P. M., Hedberg Y. S. Comparison of different surface disinfection treatments of drinking water facilities from a corrosion and environmental perspective // Environmental Science and Pollution Research. 2020. № 27 (11). P. 12704–12716.
3. Романовский В. И., Бессонова Ю. Н. Сравнительный анализ способов дезинфекции водозаборных скважин и сооружений водоснабжения // Перспективы развития и организационно-экономические проблемы управления производством: материалы Междунар. науч.-техн. конф: в 2 т. / Белорус. нац. техн. ун-т. Минск, 2015. Т. 1. С. 211–226.
4. Романовский В. И., Лихавицкий В. В., Гуринович А. Д. Исследование растворимости озона в воде по высоте столба жидкости // Труды БГТУ. 2015. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 113–118.
5. Романовский В. И., Чайка Ю. Н. Коррозионная устойчивость углеродистых сталей к дезинфицирующим растворам // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 47–50.
6. Гуринович А. Д., Романовский В. И., Бессонова Ю. Н. Эффективность дезинфекции озонем сооружений систем водоснабжения // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2016. № 10. С. 48–51.
7. Определение основных параметров дезинфекции и обеззараживания озонем сооружений питьевого водоснабжения / В. И. Романовский [и др.] // Труды БГТУ. 2015 № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 108–112.
8. Inappropriate cleaning treatments of stainless steel AISI 316L caused a corrosion failure of a liquid transporter truck / V. Romanovski (et al.) // Engineering Failure Analysis. 2020. No. 117. P. 104–115.
9. Collings E. W. Materials properties handbook: titanium alloys. Materials Park (OH): ASM International, 1994. 1169 p.
10. Failure analysis of a titanium Coriolis mass flow meter: A case of hydrogen embrittlement / I. G. R. Santos (et al.) // Engineering Failure Analysis. 2020. No. 115. P. 30–46.
11. Covington L. C. The influence of surface condition and environment on the hydriding of titanium // Corrosion. 1979. No. 35 (8). P. 378–382.
12. L. Covington, R. Schutz. Effects of Iron on the Corrosion Resistance of Titanium // Industrial Applications of Titanium and Zirconium. 1981. P. 163–180.
13. Chen F. J., Yao C., Yang Z. G. Failure analysis on abnormal wall thinning of heat-transfer titanium tubes of condensers in nuclear power plant. Part I: Corrosion and wear // Engineering Failure Analysis. 2014. No. 37. P. 29–41.
14. Chen F. J., Yao C., Yang Z. G. Failure analysis on abnormal wall thinning of heat-transfer titanium tubes of condensers in nuclear power plant. Part II: Erosion and cavitation corrosion // Engineering Failure Analysis. 2014. No. 37. P. 42–52.

15. Failure Analysis and Fatigue Investigation on Titanium Tubes in a Condenser / S. Shen (et al.) // *Journal of Failure Analysis and Prevention*. 2016. No. 16 (6). P. 975–981.
16. Failure analysis and critical manufacturing technology research on titanium condensers / G. L. Ma (et al.) // *Engineering Failure Analysis*. 2005. No. 12 (3). P. 432–439.
17. Failure of titanium condenser tube / H. M. Shalaby // *Engineering Failure Analysis*. 2011. No. 18 (8). P. 1990–1997.
18. Pang J., Blackwood D. J. Corrosion of titanium alloys in high temperature near anaerobic seawater // *Corrosion Science*. 2016. No. 105. P. 17–24.
19. He X., Noël J. J., Shoosmith D. W. Temperature dependence of crevice corrosion initiation on titanium grade-2 // *Journal of the Electrochemical Society*. 2002. No. 149(9). B440.
20. Failure analysis of titanium heater tubes and stainless steel heat exchanger weld joints in nitric acid loop / A. R. Shankar (et al.) // *Engineering Failure Analysis*. 2019. No. 99. P. 248–262.

References

1. Romanovsky V. I., Gurinovich A. D., Bessonova Yu. N., Kryshilovich E. V. Technical aspects of the ozone use for water treatment. *Voda Magazine* [Water Magazine], 2016, no. 2 (102), pp. 36–41 (In Russian).
2. Romanovski V. I., Claesson P. M., Hedberg Y. S. Comparison of different surface disinfection treatments of drinking water facilities from a corrosion and environmental perspective. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, no. 27 (11), pp. 12704–12716.
3. Romanovsky V. I., Bessonova Yu. N. Comparative analysis of methods of disinfection of water wells and water supply facilities. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Perspektivy razvitiya i organizatsionno-ekonomicheskiye problemy upravleniya proizvodstvom": v 2 tomakh* [Materials of International scientific and technical conference "Development prospects and organizational and economic problems of production management": in 2 vol.]. Minsk, 2015, vol. 1, pp. 211–226 (In Russian).
4. Romanovsky V. I., Likhavitsky V. V., Gurinovich A. D. Investigation of the solubility of ozone in water by the height of the liquid column. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 113–118 (In Russian).
5. Romanovsky V. I., Chaika Yu. N. Corrosion resistance of carbon steels to disinfectant solutions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 47–50 (In Russian).
6. Gurinovich A. D., Romanovsky V. I., Bessonova Yu. N. Efficiency of ozone disinfection of water supply system structures. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzheniye* [Water purification. Water treatment. Water supply], 2016, no. 10, pp. 48–51 (In Russian).
7. Romanovsky V. I., Likhavitsky V. V., Rymovskaya M. V., Gurinovich A. D. Determination of the main parameters of disinfection and ozone disinfection of drinking water supply facilities. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 108–112 (In Russian).
8. Romanovski V., Frantskevich V., Kazlouski V., Kasach A., Paspelau A., Hedberg Y., Romanovskaia E. Inappropriate cleaning treatments of stainless steel AISI 316L caused a corrosion failure of a liquid transporter truck. *Engineering Failure Analysis*, 2020, no. 117, pp. 104–115.
9. Collings E. W. *Materials properties handbook: titanium alloys*. Materials Park (OH), ASM International, 1994. 1169 p.
10. Santos I. G. R., Vacchi G. S., Silva R., Kugelmeier C. L., Magalhães D. C. C., Campesan G. R., Rovere C. A. D. Failure analysis of a titanium Coriolis mass flow meter: A case of hydrogen embrittlement. *Engineering Failure Analysis*, 2020, no. 115, pp. 30–46.
11. Covington L. C. The influence of surface condition and environment on the hydriding of titanium. *Corrosion*, 1979, no. 35 (8), pp. 378–382.
12. Covington L., Schutz R. Effects of Iron on the Corrosion Resistance of Titanium. *Industrial Applications of Titanium and Zirconium*, 1981, pp. 163–180.
13. Chen F. J., Yao C., Yang Z. G. Failure analysis on abnormal wall thinning of heat-transfer titanium tubes of condensers in nuclear power plant. Part I: Corrosion and wear. *Engineering Failure Analysis*, 2014, no. 37, pp. 29–41.
14. Chen F. J., Yao C., Yang Z. G. Failure analysis on abnormal wall thinning of heat-transfer titanium tubes of condensers in nuclear power plant. Part II: Erosion and cavitation corrosion. *Engineering Failure Analysis*, 2014, no. 37, pp. 42–52.
15. Shen S., Li X., Zhang P., Nan Y., Song X. Failure Analysis and Fatigue Investigation on Titanium Tubes in a Condenser. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2016, no. 16 (6), pp. 975–981.

16. Ma Q. L., Xu H., Wang Z. W., Hou F., Xu L. Y. Failure analysis and critical manufacturing technology research on titanium condensers. *Engineering Failure Analysis*, 2005, no. 12 (3), pp. 432–439.
17. Shalaby H. M., Al-Mazeedi H., Gopal H., Tanoli N. Failure of titanium condenser tube. *Engineering Failure Analysis*, 2011, no. 18 (8), pp. 1990–1997.
18. Pang J., Blackwood D. J. Corrosion of titanium alloys in high temperature near anaerobic seawater. *Corrosion Science*, 2016, no. 105, pp. 17–24.
19. He X., Noël J. J., Shoesmith D. W. Temperature dependence of crevice corrosion initiation on titanium grade-2. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, no. 149 (9), B440.
20. Shankar A. R., Sole R., Thyagarajan K., George R. P., Mudali U. K. Failure analysis of titanium heater tubes and stainless steel heat exchanger weld joints in nitric acid loop. *Engineering Failure Analysis*, 2019, no. 99, pp. 248–262.

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

Поспелов Андрей Владимирович – научный сотрудник Центра физико-химических методов исследования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Andrei29088@mail.ru

Костюковец Дмитрий Анатольевич – директор ООО «УМКА» (223707, г. Солигорск, пр-т Мира, 32, Республика Беларусь). E-mail: didc@bk.ru

Information about the authors

Frantskevich Vitaliy 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

Paspelau Andrey Uladzimiravich – scientific researcher, the Center for Physical and Chemical Research Methods. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Andrei29088@mail.ru

Kostyukovets Dmitriy Anatol'yevich – Director. LLC “UMKA” (32, Mira Ave., 223707, Soligorsk, Republic of Belarus). E-mail: didc@bk.ru

Поступила 30.04.2021

УДК 678.7-036

Л. А. Ленартович, Н. Р. Прокопчук, О. М. Касперович
Белорусский государственный технологический университет

ЭФФЕКТЫ АНТАГОНИЗМА ПРИ СОВМЕСТНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК В КОМПОЗИЦИЯХ ПЭНД

Исследовано совместное влияние различных функциональных добавок на деформационно-прочностные свойства полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и их изменение в процессе теплового старения. В работе использованы следующие функциональные добавки: суперконцентрат мелонаполненный EFPP 1001 E-Filler, суперконцентрат гранулированный тальконаполненный ADDITIVE 13169, скользящие добавки ADDITIVE DL 5644 и 5540, антиблокирующие добавки АВ 50035 и PE-AB 50035, концентраты пигментов White 41110 и Реалпакс 10030, антистатики АЕ 50025 и ПО АЭ 23, осушитель POLI-CH DC 451, антипирен FR 400. Определение деформационно-прочностных свойств композиций до и после старения в течение 300 ч при температуре 100°C в воздушной среде производили согласно ГОСТ 11262–2017. Выявлен эффект антагонизма при совместном использовании в ПЭНД стабилизирующей добавки Hostanox 03 и пигмента White 41110. Так, после старения в течение 300 ч относительное удлинение для композиции ПЭНД + White 41110 составило 102%, в то время как при введении в композицию дополнительно стабилизатора Hostanox 03 значения удлинения падают до 79%, что свидетельствует о возможном взаимодействии добавок, приводящем к снижению эффективности стабилизатора. Аналогичный эффект наблюдается при использовании таких добавок, как скользящая добавка ADDITIVE 5540, осушитель, пигмент Реалпакс 10030, антиблок PE-AB 50035 и антистатик ПОАЭ 23.

Ключевые слова: ПЭНД, стабилизатор, термостабильность, относительное удлинение при разрыве, прочность при растяжении.

Для цитирования: Ленартович Л. А., Прокопчук Н. Р., Касперович О. М. Эффекты антагонизма при совместном использовании модифицирующих добавок в композициях ПЭНД // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 107–114.

L. A. Lenartovich, N. R. Prokopchuk, O. M. Kasperovich
Belarusian State Technological University

ANTAGONISM EFFECTS WHICH OCCUR IN HDPE COMPOSITIONS MODIFYING ADDITIVES

The joint effect of various functional additives on the deformation-strength properties of low-pressure polyethylene (HDPE) and their change during heat aging has been investigated. The following functional additives were used in the work: chalk-filled masterbatch EFPP 1001 E-Filler, granular talc-filled masterbatch ADDITIVE 13169, sliding additives ADDITIVE DL 5644 and 5540, antiblocking additives AB 50035 and PE-AB 50035, pigment concentrates White 41110 and Realpax 10030E 50025, antistatics and PO AE 23, dryer POLI-CH DC 451, fire retardant FR 400. Deformation and strength properties of the compositions were determined according to GOST 11262–2017 before and after aging for 300 h at 100°C in air. The antagonism effect was revealed when the stabilizing additive Hostanox 03 and the pigment White 41110 were used together in HDPE. Thus, after aging for 300 h, the elongation for the HDPE + White 41110 composition was 102%, while with the addition of the stabilizer Hostanox 03 to the composition, the elongation values fall to 79%, which indicates a possible interaction of the additives, leading to a decrease in the effectiveness of the stabilizer. Also, a similar effect is observed when using additives such as slip additive ADDITIVE 5540, desiccant, Realpax 10030 pigment, antiblock PE-AB 50035 and antistatic PO AE 23.

Key words: HDPE, stabilizer, heat resistance, elongation at break, tensile strength at strain.

For citation: Lenartovich L. A., Prokopchuk N. R., Kasperovich O. M. Antagonism effects which occur in HDPE compositions modifying additives. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 107–114 (In Russian).

Введение. Применение полимерных материалов в различных областях жизни человека требует от них устойчивости к воздействию повышенных температур в присутствии кислорода воздуха, УФ-излучения, повышенных де-

формационно-прочностных, диэлектрических, фрикционных свойств, жесткости, морозостойкости, отличного внешнего вида. Для этих целей разработан целый ряд функциональных добавок, таких как стабилизаторы, наполнители,

поглотители кислот, смазывающие, антиблокирующие, скользящие, процессинговые и другие добавки. Совместное использование в композициях таких добавок может приводить как к синергическим, так и антагонистическим эффектам или без видимых эффектов взаимодействия. Данный факт должен быть учтен при составлении рецептур полимерных композиций с целью получения материалов с наилучшим комплексом свойств без возможного перерасхода дорогостоящих добавок. Важнейшим направлением исследований является изучение влияния компонентов полимерных композиционных материалов (ПКМ) на устойчивость к различным видам деструкции как при их использовании в отдельности, так и при совместном введении. Влияние основных компонентов ПКМ и их комбинаций на устойчивость композиций к воздействию температуры в присутствии кислорода воздуха рассмотрено в работах [1–14]. Приведем некоторые из них.

При исследовании композиций, содержащих в качестве антипиренов модифицированные вискозные волокна (ВВ) – органические соединения, являющиеся производными диметилметилфосфоната различных марок, происходит увеличение кислородного индекса с 19% (исходное ВВ) до 26,5–28% (модифицированное волокно). Методом инфракрасной спектроскопии доказано химическое взаимодействие антипиренов с волокном. Анализ деформационно-прочностных свойств показал, что введение в ВВ различных антипиренов не изменяет разрывную нагрузку и незначительно снижает относительное удлинение при разрыве [1].

Антагонизм наблюдается при совместном использовании аминных светостабилизаторов HALS и процессинговых добавок на основе фторполимеров. Указанные добавки содержат в качестве сомономера хлоруглеводородные фрагменты, отщепляющие HCl при переработке, следствием чего является также снижение светостабильности полимерного материала. Кроме того, HALS конкурируют с процессинговыми добавками, адсорбируясь во время экструзии на металлических поверхностях (фильерах) и снижая эффективность их действия. Аналогичный эффект наблюдается при совместном использовании HALS с галогенсодержащими антипиренами. Вредоносное влияние бромсодержащих антипиренов на УФ-стабильность полимера обусловлено инактивацией стабилизатора бромистоводородной кислотой за счет образования пиперидиновой соли [2].

Экспериментальные данные для композиций, содержащих смесь светостабилизаторов LS-1 и LS-2 в соотношении 1:1, указывают, что

использование талька приводит к снижению устойчивости к фотоокислению. Полученные данные свидетельствуют о необходимости комплексного подхода к стабилизации наполненных систем, учитывающего возможность взаимодействия стабилизатора и наполнителя, а также корректировку дозировки стабилизирующих добавок [3].

Авторами [4] изучено взаимодействие между коммерческими стерически затрудненными пиперидиновыми соединениями, первичными и вторичными антиоксидантами и техническим углеродом двух типов при термоокислении полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Незначительные эффекты антагонизма и синергизма установлены между HALS и техническим углеродом в зависимости от химического строения HALS. Все обнаруженные антагонистические эффекты были ликвидированы за счет синергического взаимодействия, возникающего при введении комбинаций трех и четырех стабилизирующих добавок.

В работе [5] показано, что частичная замена антипирена полифосфата аммония на углеродные нанотрубки приводит к возникновению явлений антагонизма между этими двумя соединениями. В противоположность, введение антипирена с полиэдрическим олигомерным октаметилсилсесквиоксаном приводит к значительному синергическому эффекту.

Наилучший стабилизирующий эффект повышения термостабильности ПА6, содержащего стекловолокно, достигается при введении смесевых медьсодержащих добавок (Polead 201, Polead 101). Этот эффект прослеживается как в отношении стабилизации свойств, так и цвета (в особенности это относится к добавке Polead 101). Данная добавка содержит в своем составе органический фосфит, который не только является вторичным антиоксидантом, разрушающим гидроперекиси, но и способен образовывать устойчивые комплексы с металлами переменной валентности (Fe), которые содержатся в виде примесей, попадающих в ПА-6 из сырья, и способствуют ускорению процессов деструкции. Также можно предположить образование комплекса между Cu и P-содержащим соединением, который является более эффективным антиоксидантом [6].

Перспективным направлением при защите термопластичных материалов от действия УФ-облучения может быть введение в эти материалы комбинированных добавок (оксид-сульфид металла). При этом добавка в полимер смеси 2% ZnO и 2% ZnS приводит при УФ-облучении композиции к синергическому эффекту в отношении стабильности деформационно-прочностных свойств [7].

При совместном использовании фосфорсодержащих соагентов типа гипофосфитов и медьсодержащих стабилизаторов в ПА происходит восстановление меди. Процесс образования коллоидной взвеси меди сопровождается изменением окраски и потерей эффективности стабилизации [8].

При использовании соли жирных кислот – стеарата цинка (смазка) в стеклонаполненных композициях необходимо учитывать ее возможное конкурирующее взаимодействие с аminosилановым аппретом стекловолокна за счет образования координационной связи цинк – азот, приводящее к снижению механических показателей [9].

С помощью метода термогравиметрического анализа исследованы композиции полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), содержащие гидрофильный / гидрофобный диоксид кремния и антиоксидант бутилгидрокситолуол (БГТ). Обнаружено, что введение наполнителя и стабилизатора в полимер повышает устойчивость к термоокислительной деструкции. Связанный БГТ является неактивным и на начальном этапе подавляет стабилизирующий эффект гидрофобной поверхности диоксида кремния в процессе термоокисления. При постепенной миграции антиоксиданта с поверхности увеличивается устойчивость полимера к окислению [10].

В работе [13] изучено влияние диоксида титана на свойства ПЭВД. Присутствие диоксида титана повышает стабильность ПЭВД к воздействию УФ-излучения, а также тепловому воздействию или воздействию влаги.

Основная часть. Целью данной работы было изучение совместного влияния различных функциональных добавок на свойства композиций на основе ПЭНД, изменяющиеся под влиянием повышенной температуры и кислорода воздуха. В ходе исследований определены изменения деформационно-прочностных свойств композиций, плотность и твердость по Шору Д, а также рассчитаны значения энергии активации термоокислительной деструкции. Для защиты композиций от термоокислительной деструкции применяли фенольный антиоксидант Hostanox O3 фирмы Clariant. В работе были использованы следующие функциональные добавки: суперконцентрат мелонаполненный EFPP 1001 E-Filler, суперконцентрат гранулированный тальконаполненный ADDITIVE 13169, скользящие добавки ADDITIVE DL 5644 и 5540, антиблокирующие добавки AB 50035 и PE-AB 50035, концентраты пигментов White 41110 и «Реалпакс 10030», антистатика AE 50025 и ПО АЭ 23, осушитель POLI-CH DC 451, антипирен FR 400. Образцы для испытаний получали ме-

тодом литья под давлением на термопластавтомате BOY 22A (Dr. Boy, Германия).

Деформационно-прочностные характеристики образцов типа 2 до и после термического старения в среде воздуха при температуре $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 300 ч определяли на разрывной машине «Тензомер T2020 DC10 SH» (Alpha Technologies UK, США) согласно ГОСТ 11262–2017. 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).

Расчет энергии активации термоокислительной деструкции композиций проводили согласно методике [15] по кривым ТГ, снятым на приборе TGA/DSC1, Neitzsch STA 449 F3 (Германия). Измерения проводили при следующих условиях: разрешение – 1 мкг, конечная температура – 500°C , скорость подъема температуры составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, точность контроля температуры $\pm 2^\circ\text{C}$.

Определение плотности исследуемых композиций до и после старения показало, что использование всех исследуемых добавок приводит к незначительному увеличению плотности, что можно объяснить как низким процентом ввода добавок от 1 до 2 мас. %, так и тем, что плотность добавок несколько выше плотности чистого полимера. Исключение составляет композиция ПЭНД с осушителем, для которого введение незначительного количества добавки (1 мас. %) приводит к увеличению плотности на 6,3%, что связано с высокой плотностью самого наполнителя. Введение в полиэтиленовую матрицу ADDITIVE 13169 в концентрации 10 мас. % приводит к повышению плотности на 4,44%. При использовании EFPP 1001 E-Filler в концентрации 10 мас. % наблюдается увеличение плотности на 5,6%. Это объясняется тем, что плотность мела и талька значительно превышает плотность самого полимера (порядка $2600\text{--}2700\text{ кг}/\text{м}^3$).

В результате теплового старения наблюдается некоторое снижение плотности нестабилизированных композиций ПЭНД. Плотность снижается на 1,8–6,9% в зависимости от состава композиций. Для чистого ПЭНД плотность снижается с 942 до 928 $\text{кг}/\text{м}^3$. Это можно объяснить тем, что при повышенных температурах в присутствии кислорода воздуха в полимере протекают процессы деструкции, которые приводят к уменьшению длины макромолекул полимера, потере массы образца и снижению плотности. Образуется более дефектная, разрыхленная структура полимера, которая имеет

меньшую плотность. Для композиций ПЭНД, содержащих кроме функциональных добавок также стабилизатор Hostanox 0,3%, происходит аналогичное постепенное понижение плотности, однако снижение плотности происходит менее интенсивно. Результаты определения твердости для исследуемых композиций на основе ПЭНД представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что при введении функциональных добавок в ПЭНД происходит снижение твердости с 61,7 до 56,3 в зависимости от типа добавки. Особенно значительное понижение наблюдается при введении скользящей добавки DL 5644, антистатиков АЕ 50025 и ПОАЭ, антиблока ПОАБ 12. Это связано с принципом действия добавок. Так, скользящие добавки изменяют свойства поверхности полимерных материалов, уменьшая поверхностное трение. Они обладают низкой совместимостью с полимером, происходит миграция на поверхность веществ меньшей молекулярной массы, в результате чего поверхностная твердость полимера уменьшается. В результате теплового старения происходит повышение значений твердости по Шору D для всех исследуемых композиций – как нестабилизированных, так и стабилизированных. Это объясняется тем, что при старении полимеров могут происходить процессы частичного структурирования, наблюдается сближение макромолекул и усиление межцепных взаимодействий. В результате происходит образование поперечных связей, что приводит к повышению прочности и твердости материалов. Особенно заметно увеличение твердости на 7,6% после старения для стабилизированной композиции с антипиреном FR 400, что также согласуется с данными, полученными при определении плотности образцов.

Результаты определения относительного удлинения при разрыве исследуемых композиций ПЭНД до и после старения в течение 300 ч представлены в табл. 2. Полученные данные свидетельствуют о том, что введение функцио-

нальных добавок даже в относительно небольшом количестве (1–2 мас. %) приводит к значительному изменению относительного удлинения при разрыве ПЭНД. Относительное удлинение значительно снижается в зависимости от состава композиций. Максимальное снижение ϵ на 27,1 и 36,8% происходит для композиций, содержащих 10 мас. % талька и 1 мас. % осушителя. Интересен факт, что именно введение небольшого количества осушителя приводит к наибольшему изменению удлинения, что возможно связано с крупным размером частиц, которые выступают в качестве центров концентрации напряжений в полимерной матрице. Использование скользящей добавки ADDITIVE DL 5644 и пигмента White 41110 не приводит к значительному изменению относительного удлинения ПЭНД, а при введении антистатика ПОАЭ 23 его значения несколько увеличиваются. Известно, что в качестве антистатиков производители используют органические материалы относительно низкой молекулярной массы, такие как сложные эфиры жирных кислот, алкиламины и др., способные мигрировать на поверхность полимера, выполняя роль пластификаторов [12]. Скользящие добавки, используемые в переработке пластмасс, чаще всего представляют собой амиды жирных кислот, выступающие в виде внутренних смазок, увеличивающие подвижность крупных элементов надмолекулярной структуры полимера и способствующие лучшей деформируемости. К неорганическим соединениям относится пигмент White 41110, представляющий собой диоксид титана, который обладает высокой атмосферо- и светостойкостью, а также отличной укрывистостью, что позволяет обеспечить хороший цвет при небольшой концентрации пигмента. На изменение деформационно-прочностных свойств композиции большое влияние оказывает процентное содержание наполнителя. В работе используются антистатики в концентрации 2 мас. %, которая не вызывает резкого изменения свойств.

Таблица 1

Изменение твердости композиций на основе ПЭНД в результате теплового старения

Композиция	Твердость по Шору D			
	Без стабилизатора		Со стабилизатором	
	0 ч	300 ч	0 ч	300 ч
ПЭНД	61,7	61,8	60,8	61,4
ПЭНД + мел EFPP 1001 (10%)	60,6	63,8	60,5	62,6
ПЭНД + тальк ADDITIVE 13169 (10%)	59,3	61,4	61,4	60,8
ПЭНД + скользящая добавка ADDITIVE 5540 (2%)	59,9	64,7	60,8	63,6
ПЭНД + антистатик АЕ 50025 (2%)	58,5	61,7	60,3	62,9
ПЭНД + скользящая добавка ADDITIVE DL 5644 (2%)	59,5	63,2	60,5	64,9
ПЭНД + антиблок PE-AB 50035 (2%)	59,3	61,1	60,4	64,3
ПЭНД + пигмент «Реалпакс 10030» (1%)	60,1	62,2	60,7	63,4

Окончание табл. 1

Композиция	Твердость по Шору D			
	Без стабилизатора		Со стабилизатором	
	0 ч	300 ч	0 ч	300 ч
ПЭНД + осушитель POLI-CH DC 451 (1%)	59,8	65,2	60,7	62,3
ПЭНД + антипирен FR 400 (12%)	59,9	64,2	60,7	65,4
ПЭНД + пигмент White 41110 (1%)	57,5	64,6	60,5	64,5
ПЭНД + антиблок ПОАБ 12 (2%)	56,3	61,1	59,7	61,7
ПЭНД + антистатик ПОАЭ 23 (2%)	58,5	61,7	60,3	64,5

Таблица 2

Значения относительного удлинения при разрыве в зависимости от состава композиции

Композиция	Относительное удлинение при разрыве, %			
	Без стабилизатора		Со стабилизатором	
	0 ч	300 ч	0 ч	300 ч
ПЭНД	118	82	110	89
ПЭНД + мел EFPP 1001 (10%)	104	80	103	70
ПЭНД + тальк ADDITIVE 13169 (10%)	82	31	75	24
ПЭНД + скользящая добавка ADDITIVE 5540 (2%)	94	89	95	66
ПЭНД + антистатик АЕ 50025 (2%)	97	70	87	78
ПЭНД + скользящая добавка ADDITIVE DL 5644 (2%)	111	92	92	93
ПЭНД + антиблок РЕ-АВ 50035 (2%)	94	86	85	60
ПЭНД + пигмент «Реалпакс 10030» (1%)	105	79	71	59
ПЭНД + осушитель POLI-CH DC 451 (1%)	72	42	64	23
ПЭНД + антипирен FR 400 (12%)	89	86	87	65
ПЭНД + пигмент White 41110 (1%)	112	102	108	79
ПЭНД + антиблок ПОАБ 12 (2%)	101	98	104	88
ПЭНД + антистатик ПОАЭ 23 (2%)	116	86	117	77

Из таблицы видно, что в ПЭНД под действием повышенной температуры интенсивно протекают процессы деструкции. Так, после 300 ч старения относительное удлинение для чистого ПЭНД снижается на 10,1%, что свидетельствует о развитии деструктивных процессов в полимере. Воздействие повышенной температуры также приводит к снижению относительного удлинения при разрыве и для композиций, содержащих функциональные добавки. Причем при использовании таких добавок, как тальк и осушитель падение относительного удлинения максимально. Композиции со скользящими добавками ADDITIVE 5540 и ADDITIVE DL 5644, пигментом White 41110, антиблоком ПОАБ 12 показывают наиболее высокие значения относительного удлинения при разрыве после старения. Таким образом, можно сделать вывод о неоднозначности влияния функциональных добавок на изменение свойств ПЭНД в результате старения. В некоторых случаях введение добавок замедляет развитие деструктивных процессов в полимере, а в других, наоборот, усиливает их. Необходимо учитывать химическую природу добавок, наличие функциональных групп, возможность ми-

грации и другие аспекты. В случае применения для ПЭНД Hostanox в концентрации 0,3 мас. % наблюдается стабилизирующий эффект. Так, после старения в течение 300 ч значение удлинения для стабилизированной композиции на 11,7% выше, чем для композиции без стабилизатора. Для композиций с антистатиком АЕ 50025, скользящими добавками ADDITIVE DL 5644 и Hostanox наблюдается стабилизирующий эффект. Выявлен эффект антагонизма при совместном использовании в ПЭНД стабилизирующей добавки Hostanox 03 и пигмента White 41110. Так, после старения в течение 300 ч относительное удлинение для композиции ПЭНД + White 41110 составило 102%, в то время как при введении в композицию дополнительно стабилизатора Hostanox 03 значения удлинения падают до 79%, что свидетельствует о возможном взаимодействии добавок, приводящем к снижению эффективности стабилизатора. Аналогичный эффект наблюдается при использовании таких добавок, как осушитель, антиблок РЕ-АВ 50035 и антистатик ПОАЭ 23. Таким образом, при совместном использовании стабилизирующей добавки Hostanox 03 и большинства функциональных добавок наблюдаются антагонистические

эффекты, когда происходит дезактивация стабилизатора. Это может происходить при взаимодействии стабилизатора и наполнителей, в результате чего стабилизатор выводится из зоны реакции и не выполняет свою функцию. Возможно также взаимодействие функциональных групп стабилизатора с функциональными группами низкомолекулярных добавок, приводящее к потере ингибирующей способности стабилизатора.

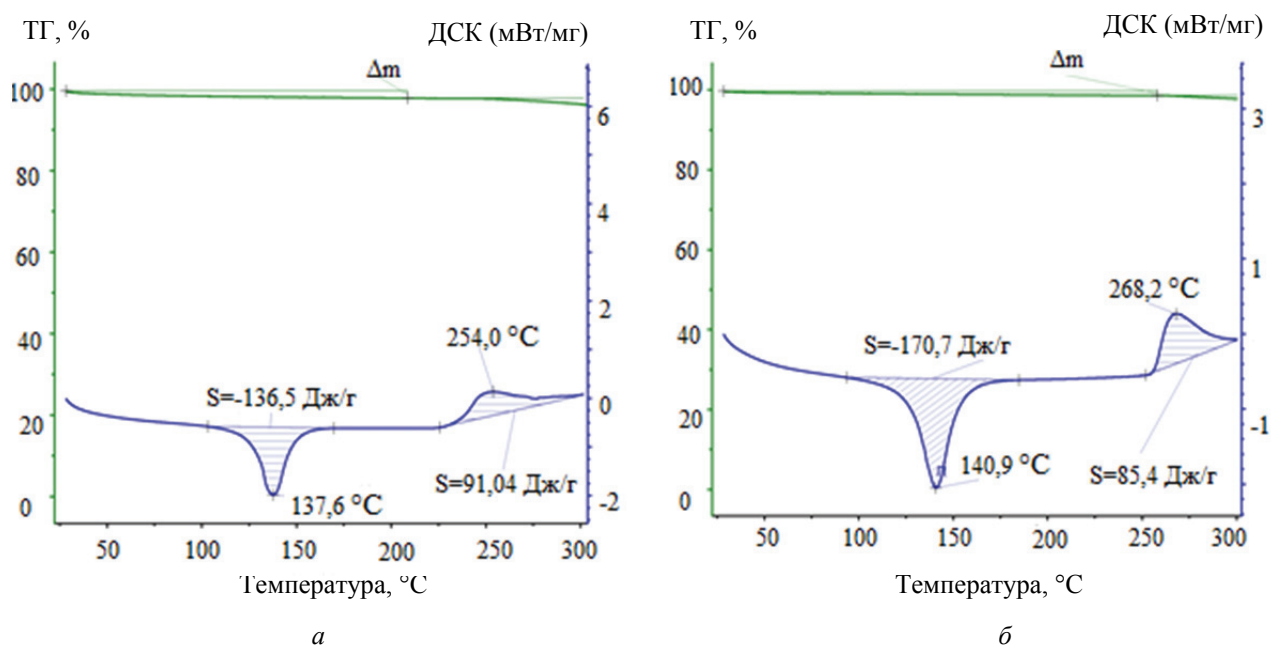
На рисунке приведены кривые изменения массы образца при повышении температуры до 300°C для чистого ПЭНД (а) и ПЭНД со стабилизатором Hostanox 03 (б), полученные совместным методом ТГ/ДСК. На основании полученных температурных кривых были определены температура плавления для чистого ПЭНД – 137,6°C и температура начала деструкции – 254°C.

Введение стабилизатора в ПЭНД приводит к некоторому повышению температуры плавления до 140,9°C, а температура максимальной скорости окисления повышается до 268,2°C. Из рисунка видно, что при введении стабилизатора происходит увеличение степени кристалличности полимера, о чем свидетельствует увеличение площади пика плавления с 136,5 до 170,7 Дж/г. Возможно, введение стабилизирующей добавки увеличивает долю кристаллической фазы в полимере или размер кристаллитов, что приводит и к росту температуры плавления. Температура максимальной скорости окисления стабилизированной композиции увеличивается до 268,2°C, а площадь окисления, т. е. количество теплоты, выделяемое при окислении полимера, снижается с 91,04 Дж/г

(для чистого ПЭНД) до 85,4 Дж/г, что свидетельствует о замедлении процесса окисления и эффективности действия стабилизатора.

Также по полученным кривым были рассчитаны значения энергии активации термоокислительной деструкции. Для чистого ПЭНД энергия активации термоокислительной деструкции составила 76 кДж/моль, для стабилизированного ПЭНД 91 кДж/моль, что свидетельствует об эффективности действия стабилизатора. Значения энергии активации термоокислительной деструкции были получены и для других композиций. Так, для композиции ПЭНД + EFPP 1001 значение энергии активации составляет 70 кДж/моль, дополнительное введение в композицию стабилизирующей добавки приводит к снижению энергии активации до 45 кДж/моль, что подтверждает значимость деформационных свойств и эффект антагонизма.

Заключение. Проведенные исследования композиций на основе ПЭНД свидетельствуют о неоднозначности в изменении устойчивости композиций к тепловому старению при совместном использовании нескольких функциональных добавок. В ходе работы выявлены случаи как синергизма, так и антагонизма в изменении свойств при совместном использовании функциональных добавок и стабилизаторов. Данный факт должен быть учтен при составлении рецептур полимерных композиций с целью получения материалов с наилучшим комплексом свойств, а также предупреждения возможного перерасхода дорогостоящих добавок.



Кривые ТГ/ДСК для чистого ПЭНД (а) и ПЭНД со стабилизатором (б)

Список литературы

1. Шаов А. Х., Кодзокова Э. Х. Органические производные пентавалентного фосфора в качестве стабилизаторов и модификаторов полимерных материалов // Пластические массы. 2005. № 3. С. 33–39.
2. Пфенднер Р. Добавки сегодня и в будущем // Полимерные материалы. 2007. № 9. С. 2–7.
3. Wilen C.-E., Pfaender R. Improving Weathering Resistance of Flame-Retarded Polymers // *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. Vol. 129, № 6. P. 925–944. DOI:10.1002/app.38979.
4. Interactions between carbon black and stabilizers in LDPE thermal oxidation / J. M. Pena [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. 2001. Vol. 72, № 1. P. 163–174.
5. Gerard C., Fontaine G., Bourbigot S. Synergistic and antagonistic effects in flame retardancy of an intumescent epoxy resin // *Polymers Advanced Technologies*. 2011. Vol. 22, № 7. P. 1085–1090. DOI: 10.1002/pat.1996.
6. Машко Т. Л., Калугина Е. В. Влияние новых медьсодержащих добавок на термоокислительную стабильность поликапроамида // Пластические массы. 2006. № 1. С. 37–41.
7. Гордиенко В. П., Сальников В. Г. Структура и физико-механические свойства линейного полиэтилена, содержащего смесь ZnO-ZnS, при УФ-облучении // Пластические массы. 2007. № 6. С. 6–9.
8. Екимов А. И., Айзинсон И. Л., Кулачинская О. Б. Некоторые аспекты антагонизма компонентов в термопластичных полимерных материалах // Полимерные материалы. 2007. № 9. С. 6–11.
9. Thermal degradation of polyethylene containing antioxidant and hydrophilic/hydrophobic silica / Yu. Bolbukh [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008. Vol. 94, № 3. P. 727–736.
10. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов: СТБ 1333.0-2002. Минск: Минстройархитектуры, 2002. 11 с.
11. Взаимное влияние наполнителей и стабилизаторов в полимерных композиционных материалах / Л. А. Ленартович [и др.] // Труды БГТУ. 2011. № 4 (142): Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 98–102.
12. Lenartovich L. A., Prokopchuk N. R. Method off the Increase of Thermostability of Filled Polymer // *Innovations in Chemical Physics and Mesoscopy: Applied Mathematical Models and Experimental Approaches in Chemical Science*. 2016. Vol. 3. P. 151–155.
13. Effect of titanium dioxide on the properties of polyethylene/TiO₂ nanocomposites. Composites Part B / V. G. Nguyen [et al.] // *Engineering*. 2013. № 45 (1). P. 1192–1198. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.09.058.
14. Синергизм в процессах модификации полиолефинов / С. С. Галибеев [и др.] // Химия и химическая технология. 2004. Т. 47, № 3. С. 168–172.
15. Цвайфель Х., Маер Р. Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник. СПб.: Профессия, 2010. 1144 с.

References

1. Shaov A. Kh., Kodzokova E. Kh. Organic derivatives of pentavalent phosphorus as stabilizers and modifiers of polymer materials. *Plasticheskiye massy* [Plastic masses], 2005, no. 3, pp. 33–39 (In Russian).
2. Pfenndner R. Additives today and in the future. *Polimernyye materialy* [Polymer materials], 2007, no. 9, pp. 2–7 (In Russian).
3. Wilen C.-E., Pfaender R. Improving Weathering Resistance of Flame-Retarded Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, vol. 129, no. 6, pp. 925–944. DOI: 10.1002/app.38979.
4. Pena J. M., Allen N., Edge M., Liauw B., Valange B. Interactions between carbon black and stabilizers in LDPE thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, vol. 72, no. 1, pp. 163–174.
5. Gerard C., Fontaine G., Bourbigot S. Synergistic and antagonistic effects in flame retardancy of an intumescent epoxy resin. *Polymers Advanced Technologies*, 2011, vol. 22, no. 7, pp. 1085–1090. DOI: 10.1002/pat.1996.
6. Mashko T. L., Kalugina E. V. Influence of new copper-containing additives on the thermal-oxidative stability of polycaproamide. *Plasticheskiye massy* [Plastic masses], 2006, no. 1, pp. 37–41 (In Russian).
7. Gordienko V. P., Salnikov V. G. Structure and physico-mechanical properties of linear polyethylene containing a mixture of zinc oxide on the central nervous system, at UV-irradiation. *Plasticheskiye massy* [Plastic masses], 2007, no. 6, pp. 6–9 (In Russian).
8. Ekimov A. I., Ayizinson I. L., Kulachinskaya O. B. Some aspects of antagonism of components in thermoplastic polymer materials. *Polimernyye materialy* [Polymer materials], 2007, no. 9. pp. 6–11 (In Russian).

9. Bolbukh Yu., Kuzema P., Tertykh V., Laguta I. Thermal degradation of polyethylene containing antioxidant and hydrophilic/hydrophobic silica. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, vol. 94, no. 3, pp. 727–736.

10. STB 1333.0-2002. Polymer products for construction. Method for determining the durability of the activation energy of thermooxidative destruction of polymer materials. Minsk, Minstroyarchitektury Publ., 2002. 11 p. (In Russian).

11. Lenartovich L. A., Prokopchuk N. R., Yatsenko V. V., But'ko T. A. Mutual influence of fillers and stabilizers in polymer composite materials. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2011, no. 4 (142): Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 98–102 (In Russian).

12. Lenartovich L. A., Prokopchuk N. R. Method off the Increase of Thermostability of Filled Polymer. *Innovations in Chemical Physics and Mesoscopy: Applied Mathematical Models and Experimental Approaches in Chemical Science*, 2016, vol. 3, pp. 151–155.

13. Nguyen V. G., Thai H., Mai D. H., Tran H. T., Tran D. L., Vu M. T. Effect of titanium dioxide on the properties of polyethylene/TiO₂ nanocomposites. *Composites Part B. Engineering*, 2013, no. 45 (1), pp. 1192–1198. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.09.058.

14. Galibeyev S. S., Kochnev A. M., Arkhireyev V. P., Spiridonova R. R. Synergism in the processes of polyolefin modification. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and Chemical Technology], 2004, vol. 47, no. 3, pp. 168–172 (In Russian).

15. Zweifel H., Maer R. D., Shiller M. *Dobavki k polimeram. Spravochnik* [Additives to polymers. Reference book]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2010. 1144 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 – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, 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

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 Nikolay Romanovich – DSc (Chemistry), Professor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, 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 O'lga 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

Поступила 23.04.2021

УДК 628.15

А. В. Игнатенко

Белорусский государственный технологический университет

**СВЧ-ОБЕЗВОЖИВАНИЕ И ДЕТОКСИКАЦИЯ
ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД**

В работе рассмотрены достоинства и недостатки используемых методов обезвоживания осадков сточных вод городских очистных сооружений и возможность их устранения путем применения СВЧ-обработки. Цель работы – анализ безреагентного СВЧ-способа обработки осадков сточных вод. Изучена кинетика изменения влажности, температуры иловых осадков сточных вод в зависимости от мощности, времени СВЧ-обработки и начальной влажности осадков. Показано, что СВЧ-воздействие на иловые осадки сточных вод носит комплексный характер и позволяет одновременно быстро снизить уровень их влажности с 99 до 75%, обеспечить температуру пастеризации 60–80°C, провести детоксикацию осадков и снизить уровень их токсичности в 3–4 раза. Применение СВЧ-обработки иловых осадков позволяет отказаться от использования центрифугирования и коагулянт-флокулянтов при обезвоживании осадков и повысить их безопасность для окружающей среды и практического использования в качестве удобрений.

Ключевые слова: сточные воды, осадки, седиментация, обезвоживание, коагулянт-флокулянты, центрифугирование, обеззараживание, водные вытяжки, биотестирование, токсичность, детоксикация.

Для цитирования: Игнатенко А. В. СВЧ-обезвоживание и детоксикация осадков сточных вод // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 115–120.

A. V. Ignatenko

Belarusian State Technological University

MICROWAVE DEWATERING AND DETOXIFICATION OF SEWAGE SLUDGE

The paper considers the advantages and disadvantages of the methods used for dewatering sewage sludge from urban wastewater treatment plants, and the possibility of eliminating them by using microwave treatment of precipitates. The aim of the work is to analyze the reagent-free microwave method of sewage sludge treatment. The kinetics of changes in the humidity and temperature of sewage sludge wastewater precipitates depending on the power, time of microwave treatment and the initial humidity of sewage sludge is studied. It is shown that the microwave effect on the sewage sludge of wastewater is complex and can simultaneously and quickly reduce the level of their humidity from 99 to 75%, provide pasteurization temperature 60–80°C and carry out detoxification of sewage sludge and decrease their index of toxicity in 3–4 times. The application of microwave treatment of sewage sludge makes it possible to abandon the use of centrifugation and coagulant flocculants in the dewatering of sediments and to increase the safety of sewage sludge for environment and for practical use as fertilizers.

Key words: sewage, sludge, sedimentation, dewatering, coagulant-flocculants, centrifugation, aquatic extracts, biotesting, toxicity, detoxification.

For citation: Ignatenko A. V. Microwave dewatering and detoxification of sewage sludge. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 115–120 (In Russian).

Введение. Снижение уровня антропогенного воздействия человека на окружающую среду и обеспечение ее безопасности для живых организмов является одной из актуальных эколого-биотехнологических задач.

Ежегодно на городских очистных сооружениях образуются сырые осадки сточных вод в количестве порядка 1% от объема вод, поступающих на очистку.

Содержание незагрязненных иловых осадков сточных вод (ОСВ), которые можно использовать в Республике Беларусь для практического применения без обработки не превышает 10%, остальные осадки загрязнены токсичными веществами.

Полученные осадки в основном не перерабатываются и в виду их токсичности транспортируются к местам депонирования на значительные расстояния от городских очистных сооружений,

где они хранятся на иловых площадках в течение 20–30 лет, медленно разлагаясь. Проблема детоксикации осадков сточных вод, таким образом, перекладывается на природу и будущие поколения населения.

В настоящее время общий объем накопленных иловых осадков сточных вод в РБ превышает 9 млн т [1].

Для уменьшения объема ОСВ и снижения расходов на их транспортировку сырые осадки подвергаются обезвоживанию. Наряду с естественной сушкой для обезвоживания ОСВ применяются гравитационное уплотнение, вакуум-фильтрование, центрифугирование, а также фильтр-прессование, термосушка, сжигание.

На практике наиболее широкое применение получило центрифугирование на осадительных шнековых центрифугах. Каждая из центрифуг марки ОГШ-631 К2 работает по 24 ч в сутки, обрабатывает 20–40 м³/ч осадков и производит кек с влажностью 75% [2].

Поскольку иловые ОСВ обладают высокой влагоудерживающей способностью, для ее снижения при центрифугировании дополнительно применяют коагулянт-флокулянты [3].

К основным недостаткам реагентно-центрифужного способа обезвоживания ОСВ относится использование дорогостоящего центрифужного оборудования стоимостью порядка 150 000–250 000 евро, высокие энергозатраты на обезвоживание (30–35 квт·ч/т) и потребление синтетических анион-катионных коагулянт-флокулянтов, расход которых может составлять десятки тонн в год.

Воздействовать на водоотдающие свойства осадков можно не только с помощью химических реагентов, но и путем физической безреагентной обработки, например, сверхвысокочастотным электромагнитным полем (СВЧ).

СВЧ-обработка уже несколько десятилетий используется в быту для приготовления пищи, размораживания продуктов, получает все более широкое применение в народном хозяйстве для высушивания пищевых продуктов [4], древесины [5], обеззараживания медицинских отходов [6] и в других областях [7, 8]. Однако для обработки осадков сточных вод этот способ еще находится на стадии лабораторного исследования [9].

Основная часть. Цель работы – анализ безреагентного СВЧ-способа обработки осадков сточных вод.

В качестве образцов ОСВ использовали избыточный активный ил МОС-1, отобранный из илоуплотнителя, а также кек из цеха обезвоживания осадков.

Реагентами служили: коагулянт Floguat-4540; флокулянт Floram FO 4440 SH (производство SNF FLOERGER, Франция); полиакриламид и акриламид (Reanal, Венгрия).

СВЧ-обработку ОСВ массой 20–100 г и влажностью 95–99% проводили в бытовой СВЧ-печи Samsung CE935GR, работающей на частоте 2450 МГц. Мощность СВЧ-излучения изменяли от 300 до 900 Вт, время обработки – в интервале 0–600 с.

Температуру ОСВ после обработки регистрировали термометром с погрешностью 0,5°C.

Для определения содержания сухих веществ осадок высушивали до постоянной массы при 105°C в термостате в течение 2 ч. Массу удаленной влаги из ОСВ находили весовым методом. Относительную влажность осадков определяли по формуле

$$W = m_v / m_o \cdot 100 (\%), \quad (1)$$

где m_v – масса влаги в осадке, г; m_o – масса высушенного осадка, г.

Долю остаточной воды в ОСВ находили как

$$w = W / W_o \cdot 100 (\%), \quad (2)$$

где W , W_o – текущая и начальная влажность соответственно, %.

Пробоподготовку ОСВ для биотестирования токсичности их вытяжек осуществляли, как описано ранее [10]. В качестве тест-объекта служила 3-суточная культура клеток микроводоросли *E. gracilis*, выращенная на свету при 20°C в среде Лозино-Лозинского.

Полученные результаты обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

Особенностью иловых осадков сточных вод является высокая влагоудерживающая способность ($W = 99,2–99,7\%$), при этом влага может находиться в них в свободной, физико-механически, физико-химически и химически связанной формах [11].

Самым простым и дешевым способом удаления влаги является гравитационное уплотнение осадков в отстойниках и илоуплотнителях, где влажность осадка может снижаться до 97–98%, при длительности уплотнения до 2 ч (рис. 1).

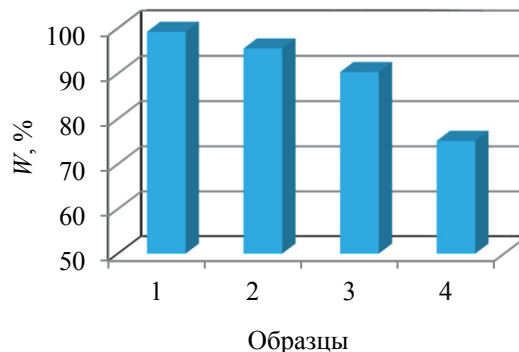


Рис. 1. Изменение влажности образцов ОСВ после: 1 – отстаивания (1 ч); 2 – отстаивания с коагулянт Floguat-4540 (0,1%); 3 – центрифугирования (2000 об./мин, 10 мин); 4 – центрифугирования с флокулянт Floram FO 4440 SH (0,1%)

Отстаивание с коагулянтом снижает влажность осадков до 95%. Центрифугирование позволяет усиливать взаимодействие частиц и снижать влажность ОСВ до 90%. Реагентно-центрифужная обработка активного ила флокулянтами снижает влажность осадков с 99 до 75% (рис. 1), а также повышает на порядок скорость осаждения частиц по сравнению с отстаиванием.

К недостаткам реагентно-центрифужного метода обезвоживания ОСВ относится дополнительное загрязнение иловых осадков синтетическими коагулянт-флокулянтами на основе полимеров акриламида, акрилата и их производных, которые медленно разлагаются в окружающей среде.

Полиакриламид считается экологически малоопасным веществом (ПДК = 2 мг/л), в то время как акриламид и продукты его превращения относят к опасным ксенобиотикам. Акриламид обладает канцерогенным, мутагенным и генотоксичным действием, его ПДК для водных объектов составляет 0,0001 мг/л [12].

На рис. 2 приведены результаты анализа токсичности акриламида для клеток *E. gracilis*.

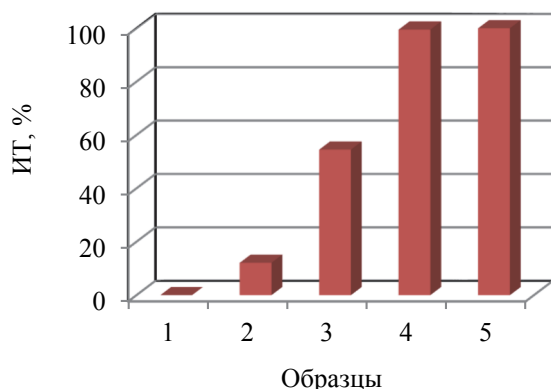


Рис. 2. Зависимость изменения индекса токсичности от концентрации водных растворов акриламида при действии на клетки *E. gracilis*:
1 – контрольная среда; 2 – 0,0001%;
3 – 0,0004%; 4 – 0,0008%; 5 – 0,0015%

Как видно из рис. 2, акриламид оказывает сильное токсичное действие на клетки микроводоросли *E. gracilis*. Это позволяет с помощью метода биотестирования быстро обнаруживать данное опасное вещество в водной среде или осадках в концентрациях, равных ПДК, не прибегая к сложным и дорогостоящим методам ВЭЖХ, масс-спектрометрии.

На гидратную оболочку молекул и влагоудерживающую способность осадков можно влиять как с помощью химических веществ (коагулянты, флокулянты), так и путем безреагентной СВЧ-обработки ОСВ.

На рис. 3 приведена кинетика обезвоживания иловых осадков сточных вод и влияние на нее СВЧ-мощности и начальной влажности осадков.

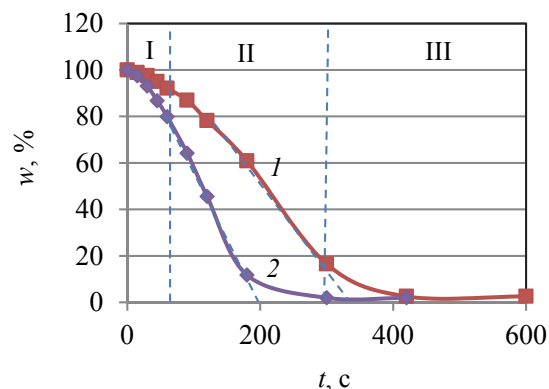


Рис. 3. Изменение остаточной доли воды в ОСВ при СВЧ-обработке:
1 – $P = 300$ Вт ($W_0 = 97,0\%$);
2 – $P = 600$ Вт ($W_0 = 98,0\%$)

Как видно из рис. 3, на кривой 1 наблюдаются три типичные для ОСВ области сушки:

I – участок медленного снижения влагосодержания, связанного с разогревом ОСВ;

II – область постоянной скорости сушки, связанной с удалением свободной влаги;

III – участок, характеризующий снижение скорости сушки и удаления более прочно связанной влаги.

Из рис. 3 (кривая 2) видно, что чем выше мощность СВЧ-обработки и исходная влажность ОСВ, тем больше скорость их обезвоживания, определяемая тангенсом угла наклона зависимости в области II.

Наблюдаемые изменения влажности ОСВ могут быть связаны с ростом их температуры при СВЧ-обработке (рис. 4).

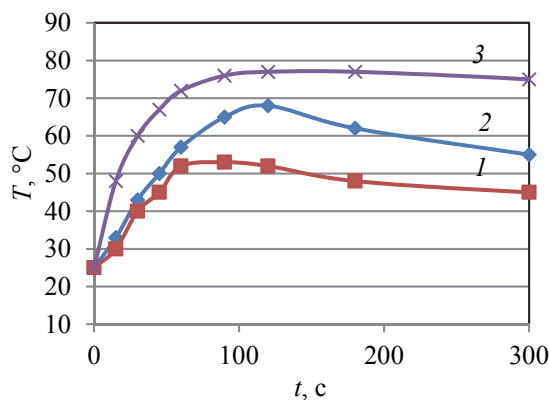


Рис. 4. Зависимость изменения температуры ОСВ от времени СВЧ-обработки:
1 – $P = 300$ Вт ($W_0 = 97,4\%$);
2 – $P = 300$ Вт ($W_0 = 99,2\%$);
3 – $P = 600$ Вт ($W_0 = 98,0\%$)

Как видно из рис. 4, с увеличением продолжительности СВЧ-обработки температура ОСВ возрастает, достигает максимума и затем снижается. Она зависит от P обработки и W_0 ОСВ.

Начальный рост температуры может быть описан экспоненциальной зависимостью изменения ΔT от времени τ и мощности СВЧ-излучения, P :

$$\Delta T = \Delta T_{\max} (1 - e^{-kP\tau}), \quad (3)$$

где ΔT , ΔT_{\max} – текущее и максимальное изменение температуры соответственно; k – константа скорости разогрева, зависящая от влажности осадка.

Максимальный рост температуры достигается при увеличении мощности СВЧ-излучения и влажности осадков. Это связано с преимущественным поглощением микроволн водной компонентой ОСВ.

Поглощение СВЧ-энергии и преобразование ее в тепловые колебания молекул воды приводят к испарению свободной влаги и разрушению гидратных оболочек молекул, образованных связанной водой, что снижает влагоудерживающую способность ОСВ.

Особенностью СВЧ-воздействия на ОСВ по сравнению с другими тепловыми способами их обезвоживания является возможность быстрого разогрева осадков по всему объему, а также усиленный нагрев их изнутри, где влажность выше, чем в наружном слое.

Это способствует более сильному испарению воды внутри пор осадков, созданию градиента температур и формированию объемных потоков влаги и тепла, направленных изнутри осадков наружу. Вынос влаги приводит к обезвоживанию осадков, что согласуется с результатами [13].

Дальнейшее снижение температуры осадков при СВЧ-обработке, наблюдаемое на рис. 4, может быть обусловлено несколькими взаимосвязанными процессами.

Одной из причин может быть эффект Дарси, вызванный фильтрационными потоками внутренней влаги осадков, в результате чего она выносится наружу и уносит с собой часть энергии ОСВ.

Удаление свободной воды приводит с течением времени к снижению влагосодержания осадков, в результате чего уменьшается количество поглощаемой СВЧ-энергии, что приводит к падению скорости разогрева осадков.

В области спада температуры процессы термоизлучения нагретых ОСВ преобладают над процессами их СВЧ-разогрева, что приводит к снижению температуры ОСВ.

В таблице приведены значения температуры и влажности ОСВ в зависимости от мощности СВЧ-излучения при постоянном времени обработки – 1 мин.

Зависимость влажности и температуры ОСВ от мощности СВЧ-энергии

Режимы СВЧ-обработки		Характеристики ОСВ	
P , Вт	t , с	T , °С	Влажность, %
0	0	20	99,0
300	60	60	95,8
600	60	72	85,0
900	60	80	75,0

Как видно из таблицы, при СВЧ-воздействии быстро снижается влажность ОСВ до значений, обеспечиваемых реакгентно-центрифужным способом обезвоживания, и одновременно достигается температура их пастеризации 60–80°С. Это обеспечивает безреагентное обеззараживание ОСВ [14].

Увеличение температуры при СВЧ-обработке ОСВ также способствует протеканию процессов десорбции веществ с внутренней поверхности осадков, при этом наблюдается эффект детоксикации осадков, зависящий от мощности СВЧ-обработки (рис. 5).

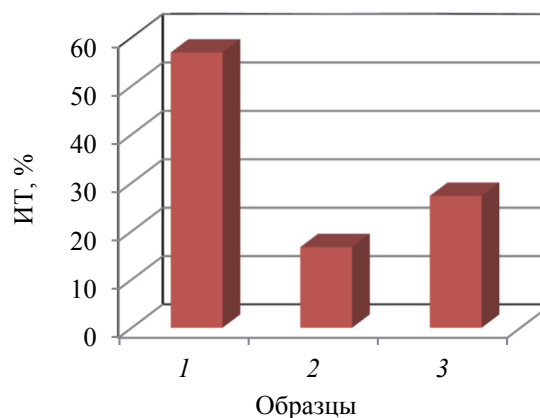


Рис. 5. Изменение индекса токсичности иловых осадков сточных вод после СВЧ-обработки ($t = 1$ мин):

1 – контроль; 2 – $P = 900$ Вт; 3 – $P = 600$ Вт

Как видно из рис. 5, исходный индекс токсичности ОСВ – 56,9% снижается при СВЧ-обработке $P = 900$ Вт в 3–4 раза и в 2,1 раза при $P = 600$ Вт. Это согласуется с результатами [15].

Проведенное исследование указывает на комплексный характер действия СВЧ-излучения на ОСВ. СВЧ-обработка осадков позволяет быстро и одновременно проводить процессы их обезвоживания, обеззараживания, а также детоксикации (рис. 5), что имеет важное значение для дальнейшего безопасного практического использования иловых ОСВ в качестве удобрений.

Заключение. Обезвоживание – одна из важных стадий обработки ОСВ, необходимая для

замедления процессов их гниения, снижения объемов транспортировки осадков к местам их депонирования, высушивания с целью повышения их калорийности при сжигании.

Анализ реагентно-центрифужного способа обработки осадков, широко применяемого для их обезвоживания на городских очистных сооружениях, показал, что он обладает высокой эффективностью удаления влаги из осадков. Вместе с тем данный способ содержит ряд существенных недостатков, связанных с высокой стоимостью оборудования и его обслуживанием, необходимостью использования дорогостоящих импортных коагулянт-флокулянтов, наличием дополнительного загрязнения осадков ксенобиотиками, продукты распада которых обладают высокой токсичностью. Применение коагулянтов и флокулянтов загрязняет окружающую среду и не позволяет использовать ОСВ в качестве удобрений.

Одной из альтернатив реагентно-центрифужного способа обезвоживания ОСВ может быть применение безреагентной СВЧ-обработки

осадков. Использование СВЧ-энергии обеспечивает быстрый нагрев осадков по всему объему до температуры пастеризации и повышает их биологическую безопасность, а десорбция веществ и направленный вынос влаги при СВЧ-нагреве обеспечивают также безреагентную детоксикацию, удаление тяжелых металлов и других токсичных веществ из осадков сточных вод.

Комплексный характер действия СВЧ-энергии, включающий обезвоживание, обеззараживание и детоксикацию ОСВ, позволяет снизить общие затраты на обработку осадков, исключить расход синтетических коагулянт-флокулянтов и устранить дополнительное загрязнение осадков ксенобиотиками и токсичными веществами, образующимися в процессе распада синтетических органических полимеров, а также сократить длительность процесса обезвоживания и обработки осадков сточных вод. Это представляет интерес для защиты окружающей среды и безопасного использования иловых осадков в качестве органоминеральных удобрений.

Список литературы

1. Войтов И. В., Марцунь В. Н. Проблемы и основные направления совершенствования обращения с осадками очистных сооружений канализации в Республике Беларусь // Современные тенденции в развитии водоснабжения и водоотведения: материалы Междунар. конференции, посвященной 145-летию УП «Минскводоканал», Минск, 13–14 февр. 2019 г.: в 2 ч. Минск, 2019. Ч. 2. С. 137–140.
2. Новикова О. К. Обработка осадков сточных вод. Гомель: БелГУТ, 2015. 96 с.
3. Полиакриламидные флокулянты / В. А. Мягченков [и др.]. Казань: Изд-во Каз. гос. технол. ун-та. 1998. 288 с.
4. Рогов И. А., Некрутман С. В. Сверхвысокочастотный нагрев пищевых продуктов. М.: Агропром, 1986. 351 с.
5. Гареев Ф. Х. Проблемы и перспективы СВЧ-сушки древесины // ЛесПромИнформ. 2004. № 1. С. 50–52.
6. Использование электромагнитного излучения сверхвысокой частоты для обеззараживания инфицированных медицинских отходов: метод. рекомендации / Федер. центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. М., 2006. 12 с.
7. Klimarev S. I., Pyin V. K., Smireny A. L. Microwave Sterilizer of Potable Water in Stream // The 28-th International Conference on Environmental Systems. SAE Technical Paper Series. Denvers, Massachusetts, USA, July, 13–16, 1998. P. 1–6.
8. Климарев С. И. Перспективы использования электромагнитного поля сверхвысокой частоты для интенсификации технологических процессов при разработке физико-химических систем жизнеобеспечения нового поколения // Проблемы обитаемости в гермообъектах: материалы Всерос. конф. Москва, 4–8 июня 2001 г. / Рос. акад. наук. М., 2001. С. 87–89.
9. Гапоненков И. А., Федорова О. А. СВЧ-обработка осадков сточных вод пищевых производств // Вестн. МГТУ. 2013. Т. 16, № 4. С. 681–686.
10. Игнатенко А. В. Пробоподготовка и биотестирование токсичности иловых осадков сточных вод // Химическая безопасность, 2018. Т. 2, № 2. С. 251–271.
11. Карманов А. П., Полина И. Н. Технология очистки сточных. Сыктывкар: СЛИ, 2015. 208 с.
12. Chen Z., Afzal M. T., Salema A. A. Microwave drying of wastewater sewage sludge // J. Clean Energy Technology. 2014. Vol. 2, no. 2. P. 282–286.
13. Игнатенко А. В. Безреагентное обеззараживание и контроль биобезопасности осадков сточных вод // Труды БГТУ. 2017. № 1: Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. С. 102–105.
14. Microwave-induced heavy metal removal from dewatered biosolids for cost-effective composting / Simeng Li [et al.] // J. of Cleaner Production, 2019. 241: 118342.

References

1. Voitov I. V., Martsul' V. N. Problems and main directions of improving the treatment of sediments of sewage treatment plants in the Republic of Belarus. *Materialy Mezhdunarodnoy konferentsii, posvyashchennoy 145-letiyu UP "Minskvodokanal" "Sovremennyye tendentsii v razvitii vodosnabzheniya i vodootvedeniya"* [Materials of the International Conference dedicated to the 145th anniversary of UE "Minskvodokanal" "Modern trends in the development of water supply and sanitation": in 2 parts]. Minsk, 2019, part 2, pp. 137–140 (In Russian).
2. Novikova O. K. Treatment of sewage sludge. Gomel', BelGUT Publ., 2015. 96 p.
3. Myagchenkov V. A., Baran A. A., Bekturov E. A., Bulidorova G. V. *Poliakrilamidnyye flokulyanty* [Polyacrylamide flocculants]. Kazan, KGTU Publ., 1998. 288 p.
4. Rogov I. A., Nekrutman S. V. *Sverchvysokochastotnyy nagrev pishchevykh produktov* [Ultra-high frequency heating of food products]. Moscow, Agroprom Publ., 1986. 351 p.
5. Gareev F. Kh. Problems and prospects of microwave drying of wood. *LesPromInform* [LesPromInform], 2004, no. 1, pp. 50–52 (In Russian).
6. *Ispol'zovaniye elektromagnitnogo izlucheniya sverkhvysokoy chastoty dlya obezzarazhivaniya infitsirovannykh meditsynskikh otkhodov: metodicheskiye rekomendatsii* [The use of electromagnetic radiation of ultra-high frequency for disinfection of infected medical waste: methodological recommendations]. Moscow, Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor Publ., 2006. 12 p.
7. Klimarev S. I., Ilyin V. K., Smirenyy A. L. Microwave Sterilizer of Potable Water in Stream. *The 28th International Conference on Environmental Systems. SAE Technical Paper Series*, Denvers, Massachusetts, USA, 1998, pp. 1–6.
8. Klimarev S. I. Prospects of using the ultrahigh frequency electromagnetic field for the intensification of technological processes in the development of physico-chemical life support systems of a new generation. *Materialy Vserossiyskoy konferentsii "Problemy obitaemosti v germoob'yektakh"* [Materials of the All-Russian Conference "Problems of habitability in hermetic objects"]. Moscow, 2001, pp. 87–89 (In Russian).
9. Gaponenkov I. A., Fedorova O. A. Microwave treatment of sewage sludge from food production. *Vestnik MGTU* [Bulletin of the MSTU], 2013, vol. 16, no. 4, pp. 681–686 (In Russian).
10. Ignatenko A. V. Sample preparation and bioassay of the toxicity of sludge wastewater. *Khimicheskaya bezopasnost'* [Chemical safety], 2018, vol. 2, no. 2, pp. 251–271 (In Russian).
11. Karmanov A. P., Polina I. N. *Tekhnologiya ochistki stochnykh vod* [Technology of wastewater treatment]. Syktyvkar, SLI Publ., 2015. 208 p.
12. Chen Z., Afzal M. T., Salema A. A. Microwave drying of wastewater sludge. *J. Clean Energy Technology*, 2014, vol. 2, no. 2, pp. 282–286.
13. Ignatenko A. V. Reagent-free disinfection and biosafety control of sewage sludge. *Trudy BGTU* [Proceedings of BGTU], 2017, no. 1: Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, pp. 102–105 (In Russian).
14. Simeng Li, Runwei Li, Youneng Tang, Gang Chen. Microwave-induced heavy metal removal from dewatered biosolids for cost-effective composting. *J. of Cleaner Production*, 2019, 241: 118342.

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 29.04.2021

УДК 628.355

С. О. Лукашевич, О. В. Нестер, Р. М. Маркевич
Белорусский государственный технологический университет

УДАЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГРАНУЛИРОВАННЫМ АКТИВНЫМ ИЛОМ

С использованием гранулированного активного ила изучен процесс очистки на примере модельных сточных вод пивного и молочного производств. Схема эксперимента имитирует производственный процесс, включает процессы нитрификации и денитрификации. Показано, что гранулы активного ила, полученные инкубированием в условиях аэрации флокулированного активного ила, отобранного на очистных сооружениях молочного производства, на сточных водах этого же производства, пригодны для очистки сточных вод другого состава, не отмечено существенных отличий ни в скорости, ни в степени очистки (степень очистки составила 71,2 и 69,9% для сточных вод молочного и пивного производств соответственно). Гранулы содержат в достаточном количестве микроорганизмы, осуществляющие процессы нитрификации и денитрификации (достигнута степень нитрификации 95,6 и 96,8% для сточных вод молочного и пивного производств соответственно, за 2 ч денитрификации подверглось 46,4% нитратного азота). Отмечено некоторое разрыхление структуры гранул и уменьшение их размеров, что связано с дефицитом субстрата. Подтверждена возможность длительного хранения гранул (2 года) в физиологическом растворе при температуре 4–6°C.

Ключевые слова: сточные воды, гранулированный активный ил, сточные воды пивного производства, сточные воды молочного производства, нитрификация, денитрификация, химическая потребность в кислороде.

Для цитирования: Лукашевич С. О., Нестер О. В., Маркевич Р. М. Удаление соединений азота при очистке сточных вод гранулированным активным илом // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 121–125.

S. O. Lukashevich, O. V. Nester, R. M. Markevich
Belarusian State Technological University

REMOVAL OF NITROGEN COMPOUNDS IN WASTEWATER TREATMENT WITH GRANULATED ACTIVATED SLUDGE

The process of wastewater treatment with the use of granulated activated sludge was examined from the example of brewery and dairy wastewater. The experimental scheme simulates the flow process, includes nitrification and denitrification processes. It is shown, that activated sludge granules obtained by incubation in dairy wastewater with aeration of flocculated activated sludge from dairy treatment facilities are acceptable for treatment of wastewater of different composition; significant differences in neither rate nor in degree of treatment are noted (the degree was 71,2 and 69,9% for brewery and dairy wastewater respectively). The granules contain sufficient quantity of microorganisms performing nitrification and denitrification processes (the degree of nitrification attained is 95,6 and 96,8% for brewery and dairy wastewater respectively, 46,4% of nitrate nitrogen was denitrified). It is noted slight loosening of granules structure and their size reduction caused by substrate scarcity. It is acknowledged the opportunity of continuous granules storage (for 2 years) in physiological solution at 4–6°C.

Key words: waste water, granulated activated sludge, brewery wastewater, dairy wastewater, nitrification, denitrification, chemical oxygen demand.

For citation: Lukashevich S. O., Nester O. V., Markevich R. M. Removal of nitrogen compounds in wastewater treatment with granulated activated sludge. *Proceeding of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 121–125 (In Russian).

Введение. Пивоварение – это многостадийное производство, при котором получение готового продукта сопровождается загрязнением окружающей среды – воздуха, воды и почвы.

Источниками образования сточных вод на пивоваренных заводах являются разные производственные подразделения, сточные воды

которых поступают в общезаводскую канализацию. Состав пивоваренных стоков может значительно колебаться, так как он зависит от различных процессов, которые имеют место при производстве пива. Сточные воды пивоварения содержат главным образом органические загрязнения в высоких концентрациях, химическое

потребление кислорода (ХПК) на окисление этих соединений достигает 5–7 тыс. мг/дм³. Таким образом, их можно отнести к разряду концентрированных. Наибольшее загрязнение сточных вод наблюдается при замачивании зерна, экстракции хмеля, мытье фильтромассы, отмывке дрожжей [1, 2].

Как правило, анаэробный способ успешно применяется для очистки таких сточных вод. Несмотря на то, что использование анаэробных процессов позволяет промышленности обеспечивать эффективную и экономичную очистку сточных вод, все же существуют проблемы, связанные с неполным удалением соединений азота и фосфора, а очищенные сточные воды содержат остаточные загрязнения, которые требуют дополнительного удаления перед сбросом в окружающую среду [3].

В то же время биологическая очистка концентрированных сточных вод аэробными методами также имеет ряд недостатков: необходимость разбавления в случае высокой концентрации загрязнений для обеспечения стабильной работы очистных сооружений, что ведет к увеличению объемов перерабатываемых сточных вод и площади очистных сооружений, потребляемой технологической воды, энергозатрат на прокачивание сточной воды; высокие энергозатраты непосредственно на аэрацию сточных вод (до 70–80% совокупных энергозатрат на очистку); образование вторичных отходов – избытка биомассы (активного ила, биопленки) [4, 5].

Сочетание анаэробных и аэробных процессов представляется целесообразным и оптимальным решением для частичной компенсации всех вышеперечисленных недостатков и наиболее полного использования явных преимуществ обоих процессов. Как традиционные системы с активным илом (CAS – Conventional Activated Sludge), так и последовательные реакторы периодического действия (SBR – Sequencing Batch Reactor) можно использовать для аэробной очистки сточных вод [6, 8].

Среди различных методов аэробной очистки использование аэробного гранулированного ила (AGS – Aerobic Granular Sludge) считается многообещающей и конкурентоспособной технологией. В течение последнего десятилетия доказана осуществимость данной технологии по отношению к очистке разнообразных промышленных сточных вод из-за ее малой занимаемой площади и высокой эффективности удаления загрязняющих веществ [6, 7, 9]. Гранулированный активный ил имеет хорошие седиментационные характеристики: наличие аэробной и анаэробной зон в грануле обеспечивает одновременное протекание в объеме одного биореактора различных биологических процессов; в гранулированном иле

сконцентрировано большое количество микроорганизмов, и он способен выдерживать ударную нагрузку по загрязнениям и токсикантам; образование избыточной биомассы минимальное [10, 11].

Различные исследования показали, что аэробный гранулированный ил может успешно культивироваться на подпитке из сточных вод пивного производства и активно удалять соединения углерода и азота [6, 12].

Целью настоящего исследования являлось изучение процессов удаления органических загрязнений и соединений азота из сточных вод пивного и молочного производств гранулированным активным илом.

Гранулы активного ила, использованные в данном исследовании, получены путем инкубирования в условиях аэрации флокулированного активного ила при чередовании высокой нагрузки и периода голодания, время осаждения ила при подпитках составляло 7 мин. При формировании гранул использовали активный ил и сточные воды очистных сооружений молочного производства. В течение 2-х лет гранулы хранились в физиологическом растворе при температуре 4–6°C.

Объектом исследования послужила иловая смесь, состоящая из модельных сточных вод пивного и молочного производств и гранулированного активного ила. Предметом исследования являлись превращения соединений азота в процессах нитрификации и денитрификации.

Задачи исследования заключались в отслеживании динамики снятия ХПК сточных вод, обеспечении протекания процессов нитрификации и денитрификации и их количественной оценке, сравнении полученных результатов для проб со сточными водами пивного и молочного производств и проверке активности ила после длительного хранения.

Основная часть. Модельные сточные воды пивного производства готовили на основе солодовой вытяжки. В водопроводной воде смешивали отфильтрованную солодовую вытяжку, дополнительные минеральные и органические компоненты в следующих количествах (г/дм³): солодовая вытяжка – 2; дрожжевой экстракт – 0,5; пептон ферментативный – 0,15; мальтоза – 0,86; сульфат аммония – 2,2; этанол – 2; дигидрофосфат натрия – 0,08; гидрофосфат натрия – 0,14 [13].

Модельные сточные воды молочного производства приготавливали разбавлением молочной сыворотки водопроводной водой до значения ХПК 3100 мг/дм³. Для восполнения содержания азота аммонийного до 40 мг/дм³ вносили сульфат аммония.

В конические колбы вносили по 100 см³ модельных сточных вод каждого вида и гранулы активного ила. Количество внесенного в каждую колбу ила составляло по 3 г отфильтрованных гранул. Исходная нагрузка находилась на уровне 100 мг (по ХПК) на 1 г влажных гранул активного ила.

Иловую смесь инкубировали в шейкере-инкубаторе при комнатной температуре и рабочей частоте 140 мин⁻¹. Каждый час отбирали пробы сточных вод пивного и молочного производств, в которых после фильтрования определяли значение ХПК ускоренным бихроматным методом [14].

Как только процесс снижения ХПК замедлялся, начинали фиксировать процесс нитрификации по изменению содержания азота нитратного. Показатель определялся каждый час в пробах после фильтрования колориметрическим методом с салициловой кислотой и сегнетовой солью [15].

После накопления нитратов проводился процесс денитрификации. Для обеспечения аноксидных условий иловую смесь помещали в колбу такого объема, чтобы воздушное пространство над жидкостью было минимальным. Перемешивание осуществлялось в шейкере-инкубаторе при рабочей частоте 90 мин⁻¹, а также путем периодического встряхивания при отборе проб. Для создания условий протекания процесса денитрификации в иловую смесь вносили дополнительный органический субстрат – уксусную кислоту в количестве 100 мкл на 29 мг накопленного азота нитратного (исходя из соотношения 2,9–3,5 г ацетата на 1 г азота нитратного по рекомендациям [15]). Отбор проб и определение содержания азота нитратного осуществляли через интервал времени 1 ч.

ХПК сточных вод молочного производства снизился за 4 ч инкубирования с 3100 до 892 мг/дм³; сточных вод пивного производства – с 3170 до 952 мг/дм³ (очистку от органических веществ считали завершённой, когда значение

ХПК в течение 1 ч изменялось не более чем на 100 мг/дм³). Таким образом, степень очистки составила 71,2 и 69,9% для сточных вод молочного и пивного производств соответственно.

На рис. 1 представлено изменение содержания азота нитратного за счет протекания нитрификации в процессе дальнейшего инкубирования. Можно отметить, что процесс нитрификации в образцах со сточными водами молочного и пивного производств протекал синхронно, достигнута степень нитрификации 95,6 и 96,8% для сточных вод молочного и пивного производств соответственно.

Процесс денитрификации количественно оценивали по уменьшению концентрации азота нитратного в иловой смеси (таблица). За 2 ч инкубирования иловой смеси без доступа воздуха степень денитрификации составила 46,4%.

Изменение содержания азота нитратного в иловой смеси в процессе денитрификации

Время, ч	N-NO ₃ , мг/дм ³
0	26,1
1	16,4
2	14,0

Таким образом, в составе биоценоза гранул в достаточном количестве присутствуют и нитрификаторы, и микроорганизмы, способные к денитрификации.

Продолжительное хранение гранул не привело к нарушению их целостности или снижению активности.

Несмотря на то, что гранулы активного ила были получены инкубированием в условиях аэрации флокулированного активного ила, отобранного на очистных сооружениях молочного производства, на сточных водах этого же производства не отмечено существенных отличий ни в скорости, ни в степени очистки модельных сточных вод молочного и пивного производств.

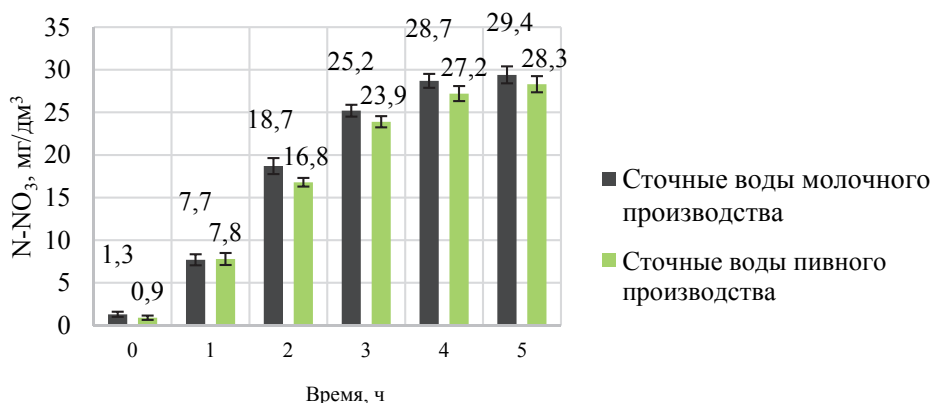


Рис. 1. Изменение содержания азота нитратного в иловой смеси в процессе нитрификации

Вместе с тем отмечено, что после очистки сточных вод пивного производства гранулы оставались крупными и плотными (рис. 2, а), в то время как в процессе очистки сточных вод молочного производства наблюдалось некоторое разрыхление структуры гранул и уменьшение их размеров (рис. 2, б).

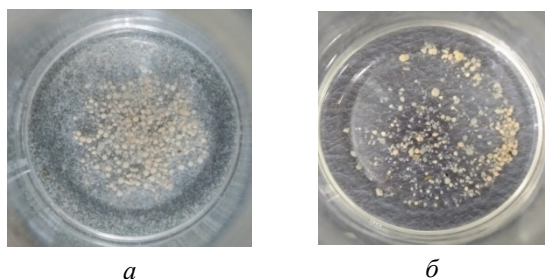


Рис. 2. Гранулы активного ила после инкубирования:

а – в сточных водах пивного производства;
б – в сточных водах молочного производства

Причина такого различия, вероятно, заключается в дефиците субстрата. После первого этапа инкубирования нагрузка на 1 г влажных гранул активного ила составила для сточных вод

молочного производства 18,5 мг по ХПК (конечное значение через 5 ч инкубирования равно 555 мг/дм³), для сточных вод пивного производства – 31,7 (конечное значение 952 мг/дм³). С учетом того, что после биологической очистки отношение БПК₅/ХПК составляет 0,15, практически отсутствует субстрат для гетеротрофных бактерий, что приводит к эндогенному окислению активного ила, т. е. разрыхлению структуры и уменьшению размеров гранул.

Следует отметить, что в условиях эксперимента такие условия созданы специально, в реальных процессах очистки сточных вод они маловероятны.

Заключение. Гранулы активного ила, полученные инкубированием в условиях аэрации флокулированного активного ила, отобранного на очистных сооружениях молочного производства, на сточных водах этого же производства пригодны для очистки сточных вод другого состава. Они содержат в достаточном количестве микроорганизмы, осуществляющие процессы нитрификации и денитрификации.

Подтверждена возможность длительного хранения гранул (2 года) в физиологическом растворе при температуре 4–6°С.

Список литературы

1. Brewery and Winery Wastewater Treatment: Some Focal Points of Design and Operation / A. G. Brito [et al.] // Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry. 2007. P. 109–131.
2. Jaiyeola A. T., Bwapwa J. K. Treatment technology for brewery wastewater in a water-scarce country: a review // South African Journal of Science. 2016. Vol. 112, no. 3/4. P. 1–8.
3. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art / G. S. Simate [et al.] // Desalination. 2011. Vol. 273. P. 235–247.
4. Driessen W., Vereijken T. Recent developments in biological treatment of brewery effluent // Procedia 9th Brewing Convention. 2003. P. 165–166.
5. Кузнецов А. Е., Сеницын А. В. Анаэробно-аэробная технология очистки сточных вод для пивоваренных предприятий // Пиво и напитки. 2005. № 4. С. 18–21.
6. Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor / S. Wang [et al.] // Bioresource Technology. 2007. Vol. 98, no. 11. P. 2142–2147.
7. Werkneh A. A., Beyene H. D., Osunkunle A. Recent advances in brewery wastewater treatment; approaches for water reuse and energy recovery: a review // Environmental Sustainability. 2019. Vol. 2. P. 199–209.
8. Aerobic granular sludge treating anaerobically pretreated brewery wastewater at different loading rates / A. Biase [et al.] // Water Science & Technology. 2020. Vol. 8, no. 82. P. 1523–1534.
9. Данилович Д. А. Будущее, которое уже наступило: технология гранулированного активного ила // НДТ. 2017. № 3. С. 10–11.
10. Aerobic granular sludge: characterization, mechanism of granulation and application to wastewater treatment / D. Gao [et al.] // Critical Reviews in Biotechnology. 2011. Vol. 31. P. 137–152.
11. Аэробная биологическая очистка сточных вод в условиях гранулообразования активного ила / А. Е. Кузнецов [и др.] // Вода: химия и экология. 2013. № 7. С. 35–44.
12. Formation of aerobic granular sludge and the influence of the pH on sludge characteristics in a SBR fed with brewery/bottling plant wastewater / H. Stes [et al.] // Water Science and Technology. 2018. Vol. 9. P. 132–143.
13. Potential of microalgae *Scenedesmus obliquus* grown in brewery wastewater for biodiesel production / T. M. Mata [et al.] // Chemical Engineering Transactions. 2013. Vol. 32. P. 901–906.
14. Вода. Методы определения азотсодержащих веществ: ГОСТ 33045–2014. Введ. 01.01.2016. М.: Стандартинформ, 2019. 20 с.
15. Очистка сточных вод / М. Хенце [и др.]; пер. Т. П. Мосоловой, под ред. С. В. Калюжного. М.: Мир, 2006. 468 с.

References

1. Brito A. G., Oliveira J. M., Peixoto J., Costa C. Brewery and Winery Wastewater Treatment: Some Focal Points of Design and Operation. *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*, 2007, pp. 109–131.
2. Jaiyeola A. T., Bwapwa J. K. Treatment technology for brewery wastewater in a water-scarce country: a review. *South African Journal of Science*, 2016, vol. 112, no. 3/4, pp. 1–8.
3. Simate G. S., Cluett J., Iyuke S. E., Musapatika E. T. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art. *Desalination*, 2011, vol. 273, pp. 235–247.
4. Driessen W., Vereijken T. Recent developments in biological treatment of brewery effluent. *Procedia 9th Brewing Convention*, 2003, pp. 165–166.
5. Kuznetsov A. E., Sinitsyn A. V. Anaerobic-aerobic technology of wastewater treatment for beer factories. *Pivo i napitki* [Beer and beverages], 2005, no. 4, pp. 18–21 (In Russian).
6. Wang S., Gong W. X., Liu X. W., Gao B. Y. Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*, 2007, vol. 98, no. 11, pp. 2142–2147.
7. Werkneh A. A., Beyene H. D., Osunkunle A. Recent advances in brewery wastewater treatment; approaches for water reuse and energy recovery: a review. *Environmental Sustainability*, 2019, vol. 2, pp. 199–209.
8. Biase A., Corsino S. F., Devlin T., Torregrossa M. Aerobic granular sludge treating anaerobically pretreated brewery wastewater at different loading rates. *Water Science & Technology*, 2020, vol. 8, no. 82, pp. 1523–1534.
9. Danilovich D. A. A future that has already arrived: granulated activated sludge technology. *NDT [BAT]*, 2017, no. 3, pp. 10–11 (In Russian).
10. Gao D., Liu L., Liang H., Wu W. Aerobic granular sludge: characterization, mechanism of granulation and application to wastewater treatment. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2011, vol. 31, pp. 137–152.
11. Kuznetsov A. E., Kolotilin D. V., Khokhlachev N. S., Kalenov S. V., Zanina O. S. Aerobic biological wastewater treatment in the conditions of activated sludge granules formation. *Voda: khimia i ekologiya* [Water: chemistry and ecology], 2013, no. 7, pp. 35–44 (In Russian).
12. Stes H., Caluwe M., Aerts S., Dobbeleers T. Formation of aerobic granular sludge and the influence of the pH on sludge characteristics in a SBR fed with brewery/bottling plant wastewater. *Water Science and Technology*, 2018, vol. 19, pp. 132–143.
13. Mata T. M., Caetano N. S., Melo A. C., Meireles S. Potential of microalgae *Scenedesmus obliquus* grown in brewery wastewater for biodiesel production. *Chemical Engineering Transactions*, 2013, vol. 32, pp. 901–906.
14. GOST 33045–2014. Water. Methods for determination of nitrogen-containing matters. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 20 p. (In Russian).
15. Henze M., Harremoës P., Jansen J., Arvin E. *Wastewater treatment: Biological and Chemical Processes*, Berlin and Heidelberg, Springer-Verlag GmbH & Co., 2002. 422 p. (Rus. ed.: Mosolova T. P., Kaluzhnyy S. V. *Ochistka stochnykh vod*. Moscow, Mir Publ., 2006. 468 p.).

Информация об авторах

Лукашевич Стефания Олеговна – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: stefani.lukashevich@gmail.com

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 кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: marami@tut.by

Information about the authors

Lukashevich Stefania Olegovna – master student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: stefani.lukashevich@gmail.com

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

Поступила 23.04.2021

УДК 536.24:66.045.12

В. И. Володин

Белорусский государственный технологический университет

РЕКУПЕРАТИВНЫЙ ВОЗДУХОПОДОГРЕВАТЕЛЬ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЕЧИ

Представлена методика теплогидравлического расчета трехпоточного рекуперативного воздухоподогревателя с оптимизацией параметров. Особенностью рассматриваемых схем воздухоподогревателей является наличие одного потока греющей среды – дымовых газов и двух потоков нагреваемой среды – воздуха. Функция цели выражается в виде замкнутой системы уравнений. Даны результаты вычислительного эксперимента с рекомендациями, позволяющие выбрать оптимальный воздухоподогреватель для заданных условий.

Анализ проблемы показывает, что существуют две задачи, связанные с рассматриваемым вопросом. Первая задача состоит в разработке метода теплогидравлического расчета высокотемпературных воздухоподогревателей со сложным радиационным и конвективным теплообменом. Вторая – включает выбор оптимальной схемы среди альтернативного ряда воздухоподогревателей. Обе задачи взаимосвязаны и требуют единого подхода к своему решению. В настоящее время комплексный подход к решению данной проблемы не нашел должного отражения в специальной литературе как с точки зрения выбора схемы, так и ее расчета на требуемые параметры.

В данной статье рассматриваются альтернативные схемы трехпоточных высокотемпературных рекуперативных воздухоподогревателей и приводится интегральная методика их расчета с учетом переноса тепла от полупрозрачных дымовых газов. На основе анализа результатов проведенного вычислительного эксперимента даются рекомендации по выбору оптимальной схемы воздухоподогревателя.

Ключевые слова: воздухоподогреватель, утилизатор, дымовые газы, воздух, методика расчета, конвективный и лучистый теплообмен, оптимальные параметры, вычислительный эксперимент.

Для цитирования: Володин В. И. Рекуперативный воздухоподогреватель промышленной печи // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 126–132.

V. I. Volodin

Belarusian State Technological University

RECUPERATIVE AIR HEATER FOR INDUSTRIAL FURNACE

The method of thermal-hydraulic calculation of a three-flow recuperative air heater with optimization of parameters is presented. A feature of the considered schemes of air heaters is the presence of one flow of the heating medium – flue gases and two flows of the heated medium – air. The goal function is expressed as a closed system of equations. The results of a computational experiment with recommendations are given, allowing you to choose the optimal air heater for the given conditions.

Analysis of the problem shows that there are two tasks related to the issue under consideration. The first task is to develop a method for thermohydraulic calculation of high-temperature air heaters with complex radiation and convective heat exchange. The second includes the choice of the optimal scheme among the alternative range of air heaters. Both tasks are interrelated and require a unified approach to their solution. At present, a comprehensive approach to solving this problem has not been properly reflected in the special literature, both in terms of choosing a scheme and calculating it for the required parameters.

This article discusses alternative schemes of three-flow high-temperature recuperative air heaters and provides an integral method for calculating them, taking into account the heat transfer from semitransparent flue gases. Based on the analysis of the results of the computational experiment, recommendations are given on the choice of the optimal air heater circuit.

Key words: air heater, utilizer, flue gases, air, calculation method, convective and radiant heat transfer, optimal parameters, computational experiment.

For citation: Volodin V. I. Recuperative air heater for industrial furnace. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 126–132 (In Russian).

Введение. Многие промышленные печи, предназначенные для высокотемпературной обработки материалов, имеют небольшой коэффициент теплоиспользования, который составляет 15–35%. За счет полезного использования теплоты уходящих в атмосферу дымовых газов может быть достигнута значительная экономия топлива и энергии.

Одним из направлений повышения КПД теплотехнических установок является подогрев воздуха уходящими дымовыми газами. Воздушные теплообменники находят применение в энергосберегающих технологиях. Подогретый воздух может возвращаться в топочное устройство, что повышает КПД промышленной печи установки и экономит 15–25% используемого топлива. Подогретый воздух также применяется в низкотемпературных технологических процессах и для теплоснабжения производственных зданий и хозяйственных построек. Теплый воздух можно применять в энергобиологическом комплексе для подогрева грунта и шатра теплиц.

В данном исследовании на основе разработанной методики теплогидравлического расчета радиационно-конвективного рекуперативного воздухоподогревателя проведен вычислительный эксперимент с целью отыскания оптимальной схемы и параметров утилизатора тепла высокотемпературных дымовых газов промышленной печи с анализом относительного вклада лучистой и конвективной составляющей. Отличием методики расчета от известных является наличие одного потока греющей среды – дымовых газов и двух потоков нагреваемой среды – воздуха. Таким образом, рассматриваемый воздухоподогреватель является трехпоточным.

Основная часть. В качестве базового утилизатора взята конструкция щелевого радиационного рекуператора труба в трубе [1, 2]. В данном исследовании принята противоточная схема течения воздуха и дымовых газов (рис. 1). В кольцевом зазоре проходит поток воздуха, в центральном канале – дымовые газы. Снаружи располагается тепловая изоляция, т. е. система теплоизолированная и потери в окружающую среду не учитываются.

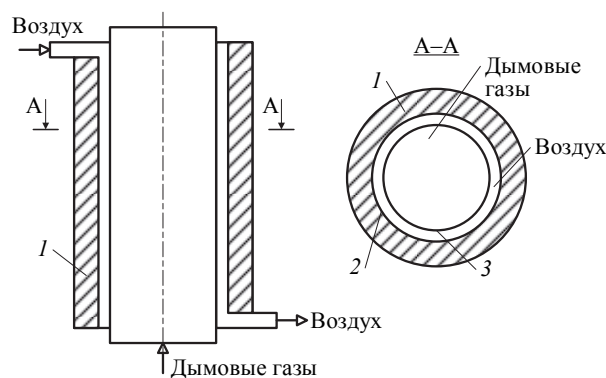


Рис. 1. Схема базового воздухоподогревателя:
1 – тепловая изоляция; 2 – стальной кожух;
3 – поверхность теплообмена

На рис. 2 показано поперечное сечение базового воздухоподогревателя (схема *a*) и анализируемые альтернативные схемы *б–з*. Особенностью предлагаемых альтернативных схем воздухоподогревателей *б–г* и *е–ж* является наличие трех потоков теплоносителей. В данных устройствах дымовые газы проходят через кольцевой или центральный канал с пучком труб, а потоки воздуха омывают две поверхности теплообмена. Аппараты на схемах *д–з* дополнительно снабжены ребрами.

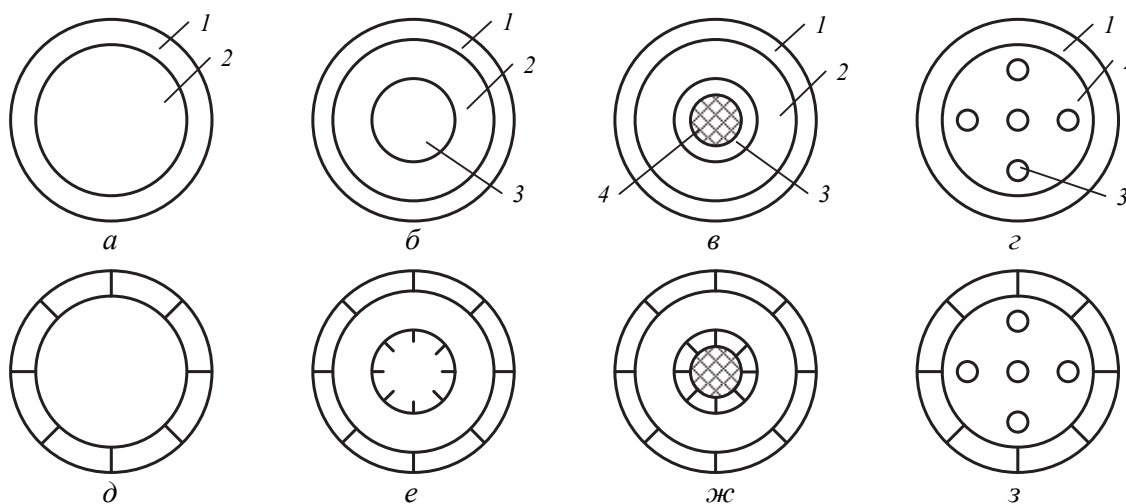


Рис. 2. Схемы конструкций воздухоподогревателей с гладкими (*a–г*) и оребренными (*д–ж*) каналами:
1, 3 – каналы для воздуха; 2 – уходящие продукты сгорания; 4 – вытеснитель

Базовым утилизатором является модуль с постоянной длиной и внутренним диаметром стального кожуха, в который поступают уходящие продукты сгорания природного газа при заданной температуре и массовом расходе. Массовый расход воздуха также является исходным параметром. Поверхность теплообмена выполняется из жаропрочной стали. Расчетная температура окружающей среды принята для теплового периода года.

При разработке метода расчета воздухоподогревателя за основу взята наиболее общая схема, когда горячие дымовые газы омывают не менее двух поверхностей, оребренных со стороны воздуха (см. рис. 2, е–з). Каналы для прохода воздуха связаны общими раздающими и сборными коллекторами. Схема течения дымовых газов и воздуха – противоток.

Перенос тепла от дымовых газов к воздуху описывается следующими уравнениями теплового баланса и теплопередачи:

$$Q = G_v c_{pv} (T_{v2} - T_{v1}); \quad (1)$$

$$Q = G_r c_{pr} (T_{r1} - T_{r2}); \quad (2)$$

$$Q = k \Delta \bar{T} F, \quad (3)$$

где Q – тепловой поток; G – массовый расход; c_p – удельная массовая теплоемкость; T – температура; k – коэффициент теплопередачи; ΔT – среднелогарифмический температурный напор; F – поверхность теплообмена, контактирующая с дымовыми газами. Индексы: v – воздух; r – дымовые газы; 1 – на входе; 2 – на выходе.

В данной методике расчета коэффициент теплопередачи для трехпоточной составной поверхности теплообмена принимается как среднее значение с учетом общей теплопередающей поверхности теплообмена:

$$k = \frac{k_o F_o + k_i F_i}{F}, \quad (4)$$

где k – коэффициент теплопередачи. Индексы: o и i – параметры относятся соответственно к поверхности теплообмена внешнего кольцевого канала и внутреннего кольцевого канала или пучка труб.

Общая поверхность теплообмена

$$F = F_o + F_i. \quad (5)$$

Коэффициенты теплопередачи для внешней и внутренней поверхности, отнесенные к стороне дымовых газов:

$$k_o = \left(\frac{1}{\alpha_r} + \frac{1}{\alpha'_{vo}} + R_o \right); \quad (6)$$

$$k_i = \left(\frac{1}{\alpha_r} + \frac{1}{\alpha'_{vi}} + R_i \right), \quad (7)$$

где α_r – коэффициент теплоотдачи со стороны дымовых газов; α'_{vo} и α'_{vi} – приведенные коэффициенты теплоотдачи со стороны воздуха, в том числе учитывающие наличие ребер и их тепловую эффективность; R_o и R_i – термические сопротивления внешней и внутренней поверхностей теплообмена с учетом возможного загрязнения со стороны дымовых газов.

При расчете коэффициентов теплопередачи k_o и k_i по зависимостям (6)–(7) коэффициенты теплоотдачи и термические сопротивления приводятся к поверхности, омываемой дымовыми газами.

Коэффициент теплоотдачи дымовых газов при сложном конвективно-радиационном теплообмене

$$\alpha_r = \alpha_{rk} + \alpha_{rl}, \quad (8)$$

где α_{rk} и α_{rl} – конвективная и лучистая составляющие теплообмена.

Конвективные коэффициенты теплоотдачи со стороны дымовых газов и воздуха рассчитываются по идентичным зависимостям для совпадающих геометрических конфигураций. При течении в трубах и продольном обтекании пучка труб коэффициенты теплоотдачи при турбулентном и ламинарном течении потоков рассчитываются по зависимостям работы [3]. При переходном режиме – по зависимости работы [4].

При турбулентном течении коэффициенты теплоотдачи на внутренней поверхности кольцевого канала с внешней теплоизолированной стенкой и на внешней поверхности кольцевого канала с внутренней теплоизолированной стенкой определяются по зависимостям работы [5]. Теплообмен на обеих стенках кольцевого канала при равенстве их температур рассчитывается по зависимости работы [6].

Принимаем, что воздух является диатермической средой, а дымовые газы – полупрозрачной. В качестве топлива используется природный газ. В процессе горения природного газа в среде окислителя воздуха образуются дымовые газы, в состав которых входят молекулы N_2 , CO_2 и H_2O . Трехатомные молекулы водяного пара и углекислого газа являются поглощающими и излучающими, что учитывается при расчете лучистого теплообмена.

Лучистая составляющая теплоотдачи дымовых газов определяется через результирующую плотность теплового потока [7–9]:

$$q_l = \varepsilon'_c \sigma_o (\varepsilon_r \bar{T}_r^4 - A_r T_c^4), \quad (9)$$

где ε'_c – эффективная степень черноты стенки; σ_0 – постоянная Стефана-Больцмана; ε_r и A_r – соответственно эффективная степень черноты и поглощательная способность дымовых газов; \bar{T}_r и T_c – средние температуры газа и стенки.

Степень черноты компонентов излучающего газа CO_2 и H_2O зависит от их температуры, парциального давления p и эффективной длины луча $l_{\text{эф}}$ в газовом объеме. Для инженерных расчетов построены диаграммы в виде зависимости $\varepsilon_{ri} = f(pl_{\text{эф}}, T_r)$, которые приведены в работах [7, 9, 10].

Эффективная степень черноты продуктов сгорания CO_2 и H_2O равна

$$\varepsilon_r = \varepsilon_{\text{CO}_2} + \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (10)$$

где $\varepsilon_{\text{CO}_2}$ – степень черноты углекислого газа; $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ – степень черноты водяного пара.

Интегральная поглощательная способность продуктов сгорания связана со степенью черноты следующим образом:

$$A_{\text{CO}_2} = \varepsilon_{\text{CO}_2} \left(\frac{\bar{T}_r}{T_c} \right)^{0,65}; \quad (11)$$

$$A_{\text{H}_2\text{O}} = \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{\bar{T}_r}{T_c} \right)^{0,45}; \quad (12)$$

$$A_r = A_{\text{CO}_2} + A_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (13)$$

Условный коэффициент теплоотдачи излучением, входящий в зависимость (8), составляет

$$\alpha_{r\text{гл}} = \frac{q_{\text{л}}}{\bar{T}_r - T_c}. \quad (14)$$

Для определения температуры стенки тепловой поток воздухоподогревателя со стороны дымовых газов дополнительно к уравнениям (1–3) можно представить в виде

$$Q = (\alpha_{r\text{гл}} + \alpha_{r\text{к}}) (\bar{T}_r - T_c) F. \quad (15)$$

Распределение воздуха по каналам наружной и внутренней поверхности теплообмена определяется уравнениями

$$G_{\text{в}} = G_{\text{во}} + G_{\text{ви}}; \quad (16)$$

$$\Delta p_{\text{во}} = \Delta p_{\text{ви}} \quad (17)$$

или

$$\xi_{\text{во}} \frac{\rho_{\text{во}} w_{\text{во}}^2}{2} = \xi_{\text{ви}} \frac{\rho_{\text{ви}} w_{\text{ви}}^2}{2}. \quad (18)$$

Коэффициенты сопротивления трения в каналах и продольном обтекании пучка труб рассчитываются по зависимостям работ [5, 11].

Замкнутая система уравнений (1)–(18) решается методом вложенных итераций. При проверочном расчете в качестве переменных используются температура стенки, тепловой поток и потеря давления по воздуху $\Delta p_{\text{в}}$. При проектном расчете тепловой поток задается, а искомой является поверхность теплообмена. Наилучшая сходимость в широком диапазоне изменений параметров получается при сочетании итеративного метода Вегстейна и метода «золотого сечения».

При проектировании воздухоохладителя важно выбрать оптимальное соотношение между конструктивными и режимными параметрами в соответствии с накладываемыми ограничениями. В связи с этим, используя имеющуюся разработку такой проблемы [12], дополнительно вводим функцию цели и осуществляем поиск ее минимума:

$$F = \min f(d_{ej}, h_j, t_j), \quad (19)$$

где d_{ej} – эквивалентные диаметры каналов для прохода воздуха и дымовых газов; h_j и t_j – высота и шаг ребер каналов со стороны воздуха.

Поиск минимума функции цели проводится при явных ограничениях на конструктивные параметры (диаметр, высота и шаг ребер) и неявных ограничениях на потери давления.

При эксплуатации промышленной печи требуется получить наибольшую экономию энергоресурсов, что соответствует максимальному тепловому потоку или минимальной температуре дымовых газов на выходе воздухоподогревателя. В нашем случае в качестве показателя оптимальности взята температура дымовых газов T_{r2} .

Решение системы уравнений (1)–(19) позволяет находить оптимальные проходные сечения и параметры оребрения воздухоподогревателя при заданных ограничениях. Поиск минимума функции цели проводился методом сеток с переменным шагом.

С помощью разработанной математической модели был проведен вычислительный эксперимент для отыскания оптимальной конструкции и параметров утилизатора тепла дымовых газов. Рассматривалось восемь вариантов воздухоподогревателей (см. рис. 2). При привязке к заданной конструкции теплоиспользующей установки считается, что диаметр и длина обечайки для прохода дымовых газов остаются постоянными. В нашем случае они соответственно равны 0,9 и 2,1 м. На вход в утилизатор поступают уходящие продукты сгорания природного газа, содержащие азот, углекислый газ и водяные пары. Парциальное давление компонентов дымовых газов для среднего химического состава равно 0,13; 0,11 и 0,76 соответственно для

CO₂, H₂O и N₂ [13]. Массовый расход продуктов сгорания составляет 0,86 кг/с при температуре 1000°C и атмосферном давлении. Массовый расход воздуха равен 1 кг/с.

Физические свойства воздуха и дымовых газов брались для средней температуры потоков по данным работы [13].

Результаты вычислительного эксперимента приведены в табл. 1. В качестве эквивалентного диаметра для кольцевых каналов принимается удвоенная ширина зазора, а для труб – внутренний диаметр. Высота ребра в кольцевом канале равна ширине щели между концентрическими окружностями.

Во всех случаях утилизаторы тепла с оребренными поверхностями теплообмена со стороны воздуха имеют лучшие показатели по сравнению с однотипными гладкими. Это объясняется тем, что интенсивность радиационно-конвективного теплообмена со стороны дымовых газов выше, чем конвективного со стороны воздуха.

Большой эффект от оребрения достигается при жестких ограничениях на потери давления, когда площадь сечения для прохода воздуха увеличивается, а его скорость падает. Исключением являются схемы *б* и *е* (см. рис. 2). В этом случае сечение для прохода воздуха получается настолько значительным, что параметры утили-

затора не зависят от ограничений на потери давления. Такие схемы имеют самую низкую тепловую эффективность. Даже увеличение поверхности теплообмена по сравнению с прототипом *а* и *д* не приводит к повышению теплового потока утилизаторов *б* и *е*. Это связано с тем, что уменьшается эффективная длина луча в излучающей газе и доля составляющей теплообмена излучением падает.

Наилучшие показатели имеют утилизаторы *г* и *з* (см. рис. 2) с пучком труб внутри пространства дымовых газов. Эти аппараты на 65% превосходят прототип по тепловой эффективности. Следующими по своей эффективности являются схемы *в* и *ж*, которые превосходят прототип приблизительно на 20%. Наконец, как отмечалось выше, схемы *б* и *е* считаются неудачными и имеют показатели ниже, чем у прототипа.

Как видно из табл. 2, температура уходящих газов на выходе воздухоподогревателя остается достаточно высокой. При расчете оптимальных параметров аппаратов *з* с более низкой температурой уходящих дымовых газов получено, что изменяется только шаг оребрения труб.

Полученный результат позволяет унифицировать утилизаторы для работы при различных входных режимных параметрах, выбрав усредненный шаг оребрения труб.

Таблица 1

Оптимальные параметры воздухоподогревателей дымовых газов

Номер схемы аппарата	Q/Q_a	d_{er} , мм	d_{eo} , мм	d_{ei} , мм	h_o , мм	t_o , мм	h_i , мм	t_i , мм
<i>а</i>	1,00	900	18,8	–	–	–	–	–
<i>б</i>	0,70	700**	25,0	190	–	–	–	–
<i>в</i>	1,18	300*	10,0*	20*	–	–	–	–
<i>г</i>	1,64	300	10,0*	18**	–	–	–	–
<i>д</i>	1,03	900	18,8	–	9,4	20	–	–
<i>е</i>	1,00	300*	10,0*	590	5,0**	20**	20**	5
<i>ж</i>	1,23	300*	10,0*	20*	5,0*	20*	10*	20*
<i>з</i>	1,72	300	10,0*	18**	5,0	20*	3	3

*Параметр находится на нижней границе области допустимых значений.

**Параметр находится на верхней границе области допустимых значений.

Таблица 2

Параметры многоступенчатого утилизатора теплоты дымовых газов

Номер ступени	T_{r1} , °C	T_{r2} , °C	$T_{в2}$, °C	Q , кВт	Q_l/Q_k
1	1000	736	308	293	3,26
2	736	589	176	156	1,88
3	589	491	121	100	1,35
4	491	420	93	72	1,05
5	420	365	76	54	0,85
6	365	321	64	43	0,73
7	321	285	56	35	0,63
8	285	254	50	29	0,56
9	254	229	46	25	0,50

Применение унифицированных воздухоохладителей позволит использовать их в виде составного конструктивного элемента труб. Рассмотрим, насколько эффективно применение многоступенчатого утилизатора. Из табл. 2 и рис. 3 видно, что тепловой поток каждой ступени и температура подогретого воздуха уменьшаются по мере снижения температуры дымовых газов, что закономерно, так как становятся меньше лучистый тепловой поток Q_l и температурный напор между воздухом и уходящими газами.

Весь спектр температур подогретого воздуха может найти применение. Например, в области низких температур воздух можно использовать для отопления, в области средних температур – для сушки, в области высоких – для сжигания в топке. В зависимости от технологических нужд более эффективно подогретый воздух можно использовать, смешивая его при различных температурах. Наконец, более горячий воздух можно получить, пропуская его последовательно через несколько ступеней.

Заключение. Разработан метод расчета трехпоточного утилизатора тепла дымовых газов (воздухоподогревателя) промышленных печей с механизмом лучисто-конвективного переноса в полупрозрачных газах, с конвективным теплообменом в воздухе и оптимизацией параметров при явных и неявных ограничениях.

Из рассмотренных воздухоподогревателей наилучшие показатели имеет конструкция, в которой воздух движется в оребренном кольцевом канале и в трубах, а дымовые газы – в межтрубном пространстве (см. рис. 2, 3). По сравнению с прототипом тепловая эффективность данного утилизатора, выше на 65%.

Список литературы

1. Тебеньков Б. П. Рекуператоры для промышленных печей. М.: Металлургия, 1975. 296 с.
2. Казьмина О. В. Технологический режим стекловарения в промышленных печах [Электронный ресурс]. URL: <http://moodle32.lms.tpu.ru/mod/book/tool/print/index.php?id=856> (дата обращения: 31.01.2021).
3. Кириллов П. Л., Юрьев Ю. С., Бобков В. П. Справочник по теплогидравлическим расчетам (Ядерные реакторы, теплообменники, парогенераторы). М.: Энергоатомиздат, 1990. 360 с.
4. Керн Д., Краус А. Развитие поверхности теплообмена. М.: Энергия, 1977. 464 с.
5. Кутателадзе С. С. Теплопередача и гидродинамическое сопротивление. М.: Энергоатомиздат, 1990. 367 с.
6. Справочник по теплообменникам. В 2 т. Т. 1. М.: Энергоатомиздат, 1987. 560 с.
7. Блох А. Г., Журавлев Ю. А., Рыжков Л. Н. Теплообмен излучением: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 432 с.
8. Тепловой расчет котлов. Нормативный метод. СПб.: Центр. котлотурбин. ин-т, 1998. 260 с.
9. Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением / пер. с англ. М.: Мир, 1975. 936 с.
10. Теория тепломассообмена / С. И. Исаев [и др.]; под ред. А. И. Леонтьева. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2018. 462 с.
11. Петухов Б. С., Генин Л. Г., Ковалев С. А. Теплообмен в ядерных энергетических установках. М.: Энергоатомиздат, 1986. 472 с.

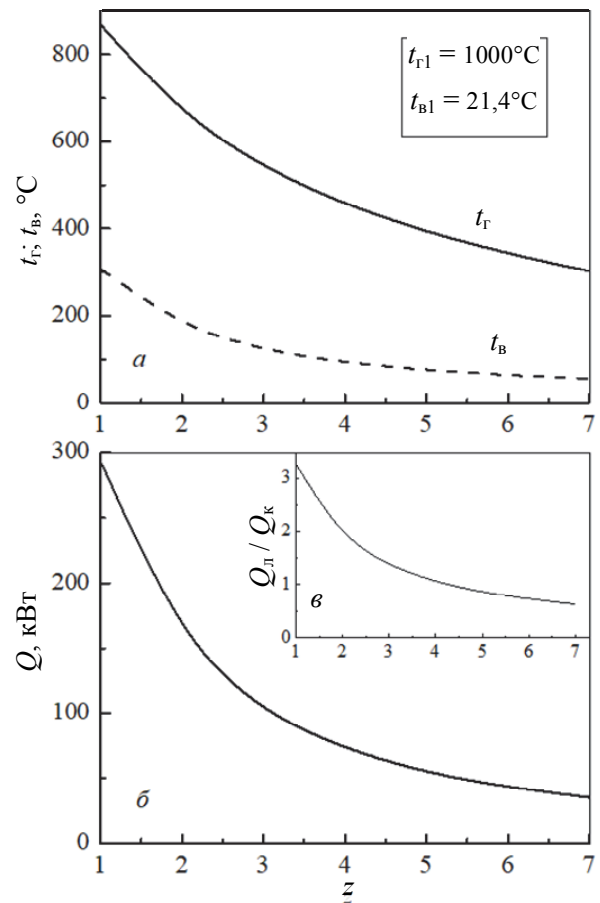


Рис. 3. Изменение средней температуры дымовых газов и воздуха (а), теплового потока (б) и доли лучистой и конвективной составляющей (в) от числа ступеней z

Для более эффективного использования тепла уходящих газов необходимо применять несколько ступеней утилизатора с последовательным прохождением через них дымовых газов.

12. Володин В. И., Михалеви́ч А. А. Оптимизация теплообменников воздушного охлаждения // Теплоэнергетика. 1994. № 8. С. 43–47.

13. Бажан П. И., Кавенец Г. Е., Селиверстов В. М. Справочник по теплообменным аппаратам. М.: Машиностроение, 1989. 367 с.

References

1. Teben'kov V. P. *Rekuperatory dlya promyshlennykh pechey* [Recuperators for industrial furnaces]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 296 p.

2. Kaz'mina O. V. *Tekhnologicheskiiy rezhim steklovareniya v promyshlennykh pechakh* [Technological mode of glass melting in industrial furnaces]. Available at: <http://moodle32.lms.tpu.ru/mod/book/tool/print/index.php?id=856> (accessed 31.01.2021).

3. Kirillov P. L., Yur'yev Yu. S., Bobkov V. P. *Spravochnik po teplogidravlicheskim raschetam (Yadernyye reaktory, teploobmenniki, parogeneratory)* [Handbook on thermal-hydraulic calculations (Nuclear reactors, heat exchangers, steam generators)]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1990. 360 p.

4. Kern D., Kraus A. *Razvityye poverkhnosti teploobmena* [Extended surface heat transfer]. Moscow, Energiya Publ., 1977. 464 p.

5. Kutateladze S. S. *Teploperedacha i gidrodinamicheskoye soprotivleniye* [Heat transfer and hydrodynamic resistance]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1990. 367 p.

6. *Spravochnik po teploobmennikam. V 2 tomakh. Tom 1* [Handbook for heat exchangers. In 2 vol. Vol. 1]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1987. 560 p.

7. Blokh A. G., Zhuravlev Yu. A., Ryzhkov L. N. *Teploobmen izlucheniym. Spravochnik* [Heat exchange by radiation. Handbook]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1991. 432 p.

8. *Teplovoy raschet kotlov. Normativnyy metod* [Thermal calculation of boilers. The normative method]. Saint Petersburg, Tsentral'nyy kotloturbinnyy institut Publ., 1998. 260 p.

9. Siegel R., Howell J. *Thermal radiation heat transfer*. New York, McGraw-Hill Book Company, 1972. 987 p. (Russ. ed.: Zigel R., Khaueil Dzh. *Teploobmen izlucheniym*. Moscow, Mir Publ., 1975. 936 p.).

10. Isayev S. I., Kozhinov I. A., Kofanov V. I., Leontyev A. I., Mironov B. M., Nikitin V. M., Petrazhitskiy G. B., Khvostov V. I., Chukayev A. G., Shishov E. V., Shkola V. V. *Teoriya teplomassoobmena* [Theory of heat and mass transfer]. Moscow, N. E. Bauman MGTU, 2018. 462 p.

11. Petukhov B. S., Genin L. G., Kovalev S. A. *Teploobmen v yadernykh energeticheskikh ustanovkakh* [Heat exchange in nuclear power plants]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1986. 472 p.

12. Volodin V. I., Mikhalevich A. A. Optimization of air-cooled heat exchangers. *Teploenergetika* [Thermal Power], 1994, no. 8, pp. 43–47 (In Russian).

13. Bazhan P. I., Kavenets G. E., Seliverstov V. M. *Spravochnik po teploobmennym apparatam* [Handbook of heat exchangers]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1989. 367 p.

Информация об авторе

Володин Виктор Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: volvic@mail.ru

Information about the author

Volodin Viktor Ivanovich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Energysaving, Hydraulics and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: volvic@mail.ru

Поступила 23.04.2021

УДК 66.061

Е. И. Грушова, В. И. Жолнеркевич

Белорусский государственный технологический университет

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭКСТРАГИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ
РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ АРОМАТИЧЕСКИХ МАСЕЛ
ОТ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Приведены сравнительные экспериментальные данные экстракционной очистки образцов ароматического масла, полученных в процессе селективной очистки нефтяных вакуумных дистиллятов различной вязкости ВД-2 и ВД-3 фенолом, от полициклических ароматических углеводородов диметилсульфоксидом и смесью 90 мас. % N-метилпирролидона с 10 мас. % этиленгликоля. Экстракционную очистку осуществляли в одну ступень при температуре 50°C и кратности растворителя к сырью, равной 2:1 мас. ч. Проведен анализ полученных продуктов каждого эксперимента, составлены материальные балансы. Методом ИК-спектроскопии исследован структурно-групповой состав образцов ароматического масла до и после экстракционной очистки. На основании ИК-спектров оценивали условное содержание и соотношение ароматических и парафиновых структур в ароматических маслах. Установлено, что более высокая растворяющая способность смеси N-метилпирролидона с этиленгликолем позволяет интенсифицировать извлечение ароматических полициклических структур в экстракт второй ступени. Показано, что эффективность селективной очистки зависит как от состава и свойств исходного сырья, так и от свойств экстрагента, а применение ИК-спектроскопии позволяет быстро и качественно охарактеризовать эффективность процесса селективной очистки образцов ароматического масла от полициклических ароматических структур.

Ключевые слова: ароматическое масло, жидкостная экстракция, диметилсульфоксид, смесь N-метилпирролидона с этиленгликолем, ИК-спектроскопия.

Для цитирования: Грушова Е. И., Жолнеркевич В. И. Сравнительный анализ экстрагирующей способности растворителей для очистки ароматических масел от полициклических ароматических углеводородов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 133–137.

E. I. Grushova, V. I. Zholnerkevich

Belarusian State Technological University

**COMPARATIVE ANALYSIS OF EXTRACTIVE CAPACITY
SOLVENTS FOR CLEANING AROMATIC OILS
FROM POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS**

Comparative experimental data on the extraction purification of aromatic oil samples obtained in the process of selective purification of petroleum vacuum distillates of different viscosities VD-2 and VD-3 with phenol from polycyclic aromatic hydrocarbons with dimethylsulfoxide and a mixture of 90 wt. % N-methylpyrrolidone with 10 wt. % ethylene glycol. Extraction purification was carried out in one step at a temperature of 50°C and the multiplicity of the solvent to the raw material equal to 2:1 wt. h. The analysis of the obtained products of each experiment was carried out, material balances were compiled. The structural and group composition of aromatic oil samples before and after extraction purification was studied by IR spectroscopy. On the basis of IR spectra, the conditional content and the ratio of aromatic and paraffin structures in aromatic oils were evaluated. It is shown that the efficiency of selective purification depends both on the composition and properties of the feedstock and on the properties of the extractant, and the use of IR spectroscopy allows us to quickly qualitatively characterize the efficiency of the process of selective purification of aromatic oil samples from polycyclic aromatic structures.

Kew words: aromatic oil, liquid extraction, dimethyl sulfoxide, mixture of N-methylpyrrolidone with ethylene glycol, IR spectroscopy.

For citation: Grushova E. I., Zholnerkevich V. I. Comparative analysis of extractive capacity solvents for cleaning aromatic oils from polycyclic aromatic hydrocarbons. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 133–137 (In Russian).

Введение. Среди группы химических соединений, способных к биоаккумуляции и обладающих канцерогенными, мутагенными и токсическими

свойствами, особое место занимают 4–5-кольчатые полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), поскольку образуются они

в процессах сжигания и переработки нефтепродуктов, угля, древесины, мусора и т. д. [1]. В достаточной степени больших масштабах ПАУ используются при производстве шин и резинотехнических изделий, так как входят в состав нефтяных масел-пластификаторов, мировое потребление которых оценивается на уровне 1,5 млн/т год [2, 3]. Поэтому разработке эффективных методов обработки нефтехимического сырья для удаления полициклических ароматических углеводородов в настоящее время уделяется большое внимание [3–5].

Наибольшее распространение получили технологии экстракционной очистки нефтяных фракций от ПАУ, подчиняющиеся закономерностям жидкостной экстракции масляного сырья с применением селективных растворителей, в число которых входят диметилсульфоксид и N-метилпирролидон, содержащий 10 мас. % этиленгликоля [4, 6]. Согласно [6], для улучшения контакта фаз при очистке от ПАУ вязкого ароматического масла перед началом процесса исходное сырье смешивают с промежуточным низкокипящим углеводородным растворителем, что приводит к увеличению затрат на технологический процесс.

Поэтому весьма актуальной задачей является разработка экстрагента, обеспечивающего эффективное выделение ПАУ из ароматического масла без применения дополнительного низкокипящего углеводородного растворителя.

В данной работе представлены результаты первого этапа исследований, а именно данные для сравнительного анализа экстрагирующей способности диметилсульфоксида (ДМСО) и растворителя состава N-метилпирролидон (N-МП) + 10 мас. % этиленгликоля (ЭГ) при очистке экстрактов (ароматических масел), выделенных из нефтяных вакуумных дистиллятов ВД-2 и ВД-3 в промышленных условиях с применением фенола в ОАО «Нафтан». Характеристика экстрактов представлена в табл. 1.

Основная часть. Экстракционную обработку экстрактов, полученных в процессе селективной очистки вакуумных дистиллятов ВД-2 и ВД-3, проводили ДМСО и составом N-МП + 10 мас. % ЭГ при температуре 50°C и кратности растворитель:сырье, равной 2:1 мас. ч. Процесс осуществляли в термостатированной делительной воронке, оснащенной мешалкой. В воронку-экстрактор загружали сырье (экстракты ВД-2 и ВД-3), растворитель и перемешивали 30 мин. Отстой системы проводили не менее 20 мин. Далее полученные фазы (рафинатные и экстрактные растворы) разделяли. Экстракт из экстрактного раствора выделяли вакуумной отгонкой растворителя. Рафинатный раствор промывали водой до показателя преломления промывных

вод $n_D^{20} = 1,3333$. Рафинат сушили над цеолитом NaA и анализировали.

Анализ структурно-группового состава исходного сырья, полученных продуктов-экстрактов осуществляли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры анализируемых образцов ароматических масел регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра (ФСМ 1202 ООО «Инфраспек») в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹. Испытуемый образец наносили в виде тонкого слоя на кристалл КВг. Отношение полос поглощения в ИК-спектрах проводилось в соответствии с литературными данными [7–9]. На ИК-спектрах рафинатов (очищенное ароматическое масло) и экстрактов второй ступени фиксировали широкий набор полос поглощения, относимых к ароматическим структурам разного строения – 1600–1603 см⁻¹, 865–867 см⁻¹, 811–812 см⁻¹, 746–747 см⁻¹, 1168–1170 см⁻¹ и к алкановым структурам – 720–726 см⁻¹, 1458–1463 см⁻¹.

В данной работе на основании ИК-спектров оценивали условное содержание и соотношение ароматических и парафиновых структур в ароматическом масле [10, 11]:

$C_1 = D_{1600} / (D_{720} + D_{1380})$ – условное отношение ароматических структур к парафиновым структурам;

$C_2 = D_{1600} / D_{1460}$ – условное содержание ароматических структур;

$C_3 = (D_{748} + D_{810} + D_{860} + D_{1170}) / D_{1600}$ – условное отношение полиалкиламещенных моно-, би- и трициклических ароматических структур к ароматическим структурам;

$C_4 = (D_{748} + D_{810} + D_{860} + D_{1170}) / D_{1460}$ – условное содержание полиалкиламещенных моно-, би- и трициклических ароматических структур;

$C_5 = (D_{810} + D_{860} + D_{1170}) / D_{1460}$ – условное содержание полизамещенных конденсированных ароматических структур;

D – оптическая плотность полос поглощения на соответствующей частоте.

Основные показатели экстракционной очистки ароматических масел приведены в табл. 1, а структурно-группового анализа ароматических масел первой и второй ступеней очистки в табл. 2.

Сопоставление результатов очистки экстрактов, выделенных из вакуумных дистиллятов ВД-2 и ВД-3 фенолом, позволило установить следующее. С увеличением вязкости исходного сырья выход очищенного ароматического масла (рафината) возрастает (табл. 1). Однако этот эффект в большей степени проявляется при очистке ароматического масла растворителем N-МП + 10 мас. % ЭГ. Селективность очистки возрастает с увеличением вязкости сырья, а при переходе от растворителя ДМСО к растворителю N-МП + 10 мас. % ЭГ уменьшается почти в 12 раз при переработке менее вязкого сырья и в 5,5 раза – более вязкого сырья.

Таблица 1

Основные показатели экстракционной очистки ароматических масел, выделенных из вакуумных дистиллятов ВД-2 и ВД-3

Объект исследования	Показатель	Экстракт ВД-2		Экстракт ВД-3	
		ДМСО	N-МП + 10 мас. % ЭГ	ДМСО	N-МП + 10 мас. % ЭГ
Сырье (экстракт)	Показатель преломления n_D^{50}	1,5380		1,5410	
	Анилиновая точка, °С	46,5		44,5	
	Вязкостно-температурная характеристика v_{50} / v_{70}	3,02		3,39	
Рафинат (очищенное ароматическое масло)	Выход рафината, мас. %	92,88	25,23	93,03	50,36
	Показатель преломления рафината n_D^{50}	1,5300	1,5135	1,5410	1,5175
	Анилиновая точка рафината, °С	57,5	–	55,5	–
	Вязкостно-температурная характеристика рафината v_{50} / v_{70}	1,52	–	3,28	–
Экстракт второй ступени очистки	Выход экстракта, мас. %	7,12	74,77	6,97	49,64
	Показатель преломления экстракта n_D^{50}	1,6424	1,5463	1,6718	1,5655
	Селективность $S = n_D^{50}_{(экстр)} - n_D^{50}_{(сырья)}$	0,1044	0,0083	0,1308	0,0235

Спектральный коэффициент C_1 , характеризующий условное отношение ароматических структур к парафиновым структурам для экстракта ВД-2 больше, чем в экстракте ВД-3. При этом отношение полизамещенных моно-, би- и трициклических ароматических структур к ароматическим структурам (C_3) практически совпадают. Условное содержание ароматических структур (C_2) и полизамещенных ароматических структур (C_4, C_5) в экстракте ВД-2 второй ступени очистки диметилсульфоксидом превышает аналогичный показатель, полученный при использовании для очистки растворителем N-МП – ЭГ. Однако при очистке экстракта ВД-3 наблюдается обратная зависимость, согласно которой более высокую растворяющую способность по отношению к ароматическим углеводородам проявляет растворитель N-МП – ЭГ. Таким образом, выявленные зависимости свидетельствуют о том, что эффективность очистки ароматического

масла зависит как от состава и свойств исходного сырья, так и от природы растворителя.

В данном случае растворитель N-МП – ЭГ лучше использовать при селективной очистке более вязкого сырья. По-видимому, из-за высокой растворяющей способности системы N-МП – ЭГ условное отношение ароматических структур к парафиновым структурам нормального и изостроения, т. е. показатель $C_1 < 1$ при очистке экстракта из ВД-2. Однако с увеличением вязкости исходного экстракта в экстракт второй ступени очистки больше переходит ароматических структур и показатель C_1 более чем в 3 раза превышает аналогичный показатель для сырья, т. е. экстракта из ВД-3. Кроме того, следует отметить, что на величину показателя C_3 , характеризующего условное отношение полизамещенных ароматических структур к общему содержанию ароматических структур, мало влияет природа селективного растворителя.

Таблица 2

Результаты исследования структурно-группового состава экстрактов, выделенных из вакуумных дистиллятов ВД-2 и ВД-3

Показатель	Экстракт из ВД-2	Экстракт второй ступени		Экстракт из ВД-3	Экстракт второй ступени	
		ДМСО	N-МП + 10 мас. % ЭГ		ДМСО	N-МП + 10 мас. % ЭГ
$C_1 = D_{1600} / (D_{720} + D_{1380})$	1,82	2,07	0,63	0,59	1,10	2,04
$C_2 = D_{1600} / D_{1460}$	3,22	6,08	2,39	2,31	4,33	5,44
$C_3 = (D_{740} + D_{810} + D_{860} + D_{1170}) / D_{1600}$	4,32	3,87	3,72	4,00	3,63	4,07
$C_4 = (D_{740} + D_{810} + D_{860} + D_{1170}) / D_{1460}$	13,92	23,54	8,87	9,27	15,72	22,33
$C_5 = (D_{810} + D_{860} + D_{1170}) / D_{1460}$	11,17	19,06	6,89	7,18	12,48	17,58

Заключение. Результаты проведенных исследований показали, что при переработке экстрактов ВД-2 и ВД-3 замена диметилсульфоксида на смесь N-метилпирролидона с этиленгликолем на второй ступени селективной очистки позволяет получить очищенное ароматическое масло с меньшим содержанием ароматических полициклических

структур, если очистке подвергают более вязкое сырье – экстракт ВД-3. Без данных структурно-группового состава ароматического масла до и после селективной очистки определить оптимальные условия экстракционной очистки ароматического масла от канцерогенных полициклических углеводородов практически невозможно.

Список литературы

1. Проблемы загрязнения продукции резиновой промышленности полициклическими ароматическими углеводородами / Н. А. Охотина [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. Т. 16, № 3. С. 129–131.
2. Технологии производства экологически безопасных масел-пластификаторов / С. В. Заглядова [и др.] // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 6. С. 726–736.
3. Кожевников Д. А. Разработка технологии производства масел-пластификаторов шинных резин: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина. М., 2014. 119 л.
4. Технологии получения экологически безопасных масел-пластификаторов различных типов / С. А. Антонов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 2020. № 3. С. 35–45.
5. Способ очистки ароматических экстрактов, содержащих ароматические полициклические соединения: пат. 2547695 Рос. Федерация, № 2012142734/04; заявл. 07.04.2011; опубл. 10.04.2015. Бюл. № 14. 14 с.
6. Экстракционная очистка ароматических масел-мягчителей от канцерогенных полициклических аренов диметилсульфоксидом и смешанным экстрагентом N-метилпирролидон-этиленгликоль / А. А. Гайле [и др.] // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, вып. 7. С. 1012–1017.
7. Глебовская Е. А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Л.: Недра, 1971. 140 с.
8. Origin based classification of crude oils by infrared spectrometry and chemometrics / A. B. Garmarudi [et al.] // Fuel. 2019. Vol. 236. P. 1093–1099.
9. Guiliano M., Millef Kister J., Muller J. F. Etude des specters IRTF de charbons francais demineralises et de leurs maceraux // Chim. Physique. 1988. Vol. 85. P. 963–970.
10. Артемьев В. Ю., Григорьев Е. В., Шигидин О. А. Инфракрасная спектрометрия как один из методов контроля при разработке ачимовских отложений Уренгойского НГКМ // Вестн. газ. науки. 2013. № 1 (12). С. 21–26.
11. Иванова Л. В., Сафиева Р. З., Кошелев В. Н. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестн. Башк. ун. 2008. Т. 13, № 4. С. 869–874.

References

1. Okhotina N. A., Sharipov E. N., Il'yazov M. F., Efimov M. V. Problems of contamination of rubber industry products with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2013, vol. 16, no. 3, pp. 129–131 (In Russian).
2. Zaglyadova S. V., Antonov S. A., Maslov I. A., Kitova M. V., Rudyak K. B., Leymeter T. D. Technologies for the production of environmentally friendly plasticizer oils. *Neftekhimiya* [Petrochemical], 2017, vol. 57, no. 6, pp. 726–736 (In Russian).
3. Kozhevnikov D. A. *Razrabotka tekhnologii proizvodstva masel-plastifikatorov shinnykh rezini: Dis. kand. tekhn. nauk* [Development of technology for the production of plasticizer oils for tire rubbers. Cand. Diss.]. Moscow, 2014. 119 p.
4. Antonov S. A., Tonkonogov B. P., Kilkova A. Yu., Dorogochinskaya V. A. Technologies for producing environmentally friendly plasticizer oils of various types. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2020, no. 3, pp. 35–45 (In Russian).
5. Ehdli L., Dzhelassi S., Pjul'vin S., Toma D. *Sposob ochistki aromaticheskikh ekstraktov, soderzhashchikh aromaticheskkiye politsiklicheskiye soyedineniya* [Method of purification of aromatic extracts containing aromatic polycyclic compounds]. Patent RF, no. 2547695, 2015.
6. Gayle A. A., Klement'yev V. N., Shchepalov A. A., Vorob'yeva A. R. Extraction purification of aromatic softener oils from carcinogenic polycyclic arenes with dimethylsulfoxide and a mixed extractant N-methylpyrrolidone-ethylene glycol. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2020, vol. 93, issue 7, pp. 1012–1017 (In Russian).
7. Glebovskaya E. A. *Primeneniye infrakrasnoy spektroskopii v neftyanoy geokhimi* [Application of infrared spectroscopy in petroleum geochemistry]. Leningrad, Nedra Publ., 1971. 140 p.

8. Garmarudi A. B., Khanmohammadi M., Fard H. G., Guardia M. Origin based classification of crude oils by infrared spectrometry and chemometrics. *Fuel*, 2019, vol. 236, pp. 1093–1099.

9. Guiliano M., Millef Kister J., Muller J. F. Etude des specters IRTF de charbons francais demineralises et de leurs maceraux. *Chim. Physique*, 1988, vol. 85, pp. 963–970.

10. Artem'yev V. Yu., Grigor'yev E. V., Shigidin O. A. Infrared spectrometry as one of the control methods in the development of the Achimov deposits of the Urengoy NGCM. *Vestnik gazovoy nauki* [Bulletin of Gas Science], 2013, no. 1, pp. 21–26 (In Russian).

11. Ivanova L. V., Safieva R. Z., Koshelev V. N. IR spectrometry in the analysis of oil and petroleum products. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2008, vol. 13, no. 4, pp. 869–738 (In Russian).

Информация об авторах

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: grushova.e@mail.ru

Жолнеркевич Вероника Игоревна – выпускник. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zholnerkevichv@mail.ru

Information about the authors

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushova.e@mail.ru

Zholnerkevich Veronika Igorevna – graduate. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zholnerkevichv@mail.ru

Поступила 05.05.2021

УДК 665.775.4

Ю. А. Степанович, Е. А. Твердова, А. О. Шрубок
Белорусский государственный технологический университет

ПРИМЕНЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ СБС-МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМОВ

На основе анализа научно-технической информации показано, что одним из способов повышения качественных показателей полимерно-битумных вяжущих является введение в их состав нефтеполимерных смол. Хорошая совместимость нефтеполимерных смол с компонентами нефтяного битума и эластомерами представляет интерес для разработки новых составов полимерно-битумных вяжущих на основе синтетических каучуков и нефтеполимерных смол. Цель работы заключалась в изучении влияния добавок нефтеполимерной смолы на прочностные свойства СБС-модифицированных битумов. Для оценки прочностных свойств полимерно-битумных вяжущих использовали совокупность следующих показателей: температурные зависимости пенетрации, температура размягчения, температуры T_{31} и T_{800} , индекс пенетрации. В статье приведены результаты исследования влияния нефтеполимерной смолы на эксплуатационные и прочностные характеристики битумных и СБС-модифицированных вяжущих. Установлено, что нефтеполимерная смола оказывает структурирующее действие на битумные и полимерно-битумные вяжущие, повышает их теплостойкость и снижает пенетрацию. Применение нефтеполимерной смолы при получении полимерно-битумных вяжущих усиливает действие полимерного компонента и позволяет регулировать прочностные характеристики вяжущих, а следовательно, и влиять на прочность, сдвигоустойчивость и колееобразование асфальтобетонных покрытий.

Ключевые слова: нефтяной битум, полимерно-битумное вяжущее, нефтеполимерная смола, термоэластопласт, пенетрация, температура размягчения, прочностные характеристики.

Для цитирования: Степанович Ю. А., Твердова Е. А., Шрубок А. О. Применение нефтеполимерной смолы для регулирования прочностных свойств СБС-модифицированных битумов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 138–143.

Yu. A. Stepanovich, E. A. Tverdova, A. O. Shrubok
Belarusian State Technological University

THE USE OF PETROLEUM POLYMER RESIN FOR REGULATION OF STRENGTH PROPERTIES OF SBS-MODIFIED BITUMENS

The analysis of scientific and technical information has been carried out. The addition of petroleum polymer resin into bitumen is one of the ways to improve the quality indicators of polymer-bitumen binders. Good compatibility of petroleum polymer resin with bitumen components and elastomers formed the basis for the development of new compositions of polymer-bitumen binders based on synthetic rubbers and petroleum resins. The purpose of the work was to study the effect of petroleum polymer resin additives on the strength properties of SBS-modified bitumen. To assess the strength properties of polymer-bitumen binders, the following indicators were used: temperature dependences of penetration, softening temperature, temperatures T_{31} and T_{800} , penetration index. The article presents the research results of the petroleum polymer resin effect on the operational and strength characteristics of bitumen and SBS-modified binders. It was found that petroleum polymer resins have a structuring effect on bitumen and polymer-bitumen binders, increase their heat resistance and reduce penetration. The use of petroleum resin in the production of polymer-bitumen binders enhances the effect of the polymer component and allows you to regulate the strength characteristics of binders and consequently to influence the strength, shear resistance and rutting of asphalt concrete pavements.

Key words: petroleum bitumen, polymer-bitumen binder, petroleum polymer resins, thermoplastic elastomer, penetration, softening temperature, strength characteristics.

For citation: Stepanovich Yu. A., Tverdova E. A., Shrubok A. O. The use of petroleum polymer resin for regulation of strength properties of SBS-modified bitumens. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 138–143 (In Russian).

Введение. Битумное вяжущее является основным структурообразующим компонентом асфальтобетона и его свойства определяют

пластичность, долговечность и деформационную устойчивость дорожного покрытия. Использование низкокачественного вяжущего в составе

асфальтобетонной смеси приводит к снижению прочности и устойчивости дорожного полотна, образованию колеиности и других дефектов (трещин, просадок, полос выпотевания битума и т. д.) [1]. Наиболее прогрессивным способом повышения качественных показателей битумных вяжущих является их модификация высокомолекулярными компонентами [2, 3]. Добавка полимеров в битум позволяет значительно расширить интервал работоспособности вяжущего, увеличить его физико-механические и эксплуатационные характеристики, повысить водостойкость. Многолетние наблюдения за дорожными покрытиями с использованием полимерно-битумных вяжущих показывают, что такие покрытия характеризуются удлинением сроком службы [4–6]. Возможность получения различных видов полимерно-битумных вяжущих с широким интервалом физико-механических, конструкционных и эксплуатационных свойств приводит к постепенному повышению спроса на такие материалы в общем объеме битумного рынка.

В Республике Беларусь наиболее часто в качестве модификаторов нефтяных битумов применяют термопластичные эластомеры на основе блоксополимеров стирол-бутадиен-стирола (СБС) ввиду их хорошей растворимости в битуме и способности повышать прочность и эластичность битумных материалов, однако такие модификаторы являются весьма дорогостоящими компонентами и введение их в нефтяной битум приводит к удорожанию вяжущего почти в 2 раза [1, 7]. В связи с этим снижение доли дорогостоящего полимерного компонента в составе полимерно-битумной композиции при сохранении требуемых физико-механических и эксплуатационных характеристик является важной задачей. Одним из способов ее решения можно назвать разработку многокомпонентных модификаторов, включающих как полимерный, так и структурирующий компоненты.

В качестве последнего может выступать нефтеполимерная смола, представляющая собой низкомолекулярные синтетические смолы невысокой стоимости. Нефтеполимерные смолы растворимы в парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородах, термостабильны, совместимы со многими природными и синтетическими смолами, что обуславливает эффективность их применения в качестве мягчителей в резиновых смесях и как структурообразующие добавки к маловязким битумам [8, 9]. Хорошая совместимость нефтеполимерных смол с компонентами нефтяного битума и эластомерами представляет интерес для разработки новых составов полимерно-битумных вяжущих на основе синтетических каучуков и нефтеполимерных смол.

Основная часть. Цель работы заключалась в изучении влияния добавок нефтеполимерной смолы на прочностные свойства СБС-модифицированных битумов.

В качестве компонентов модифицированного вяжущего использовали нефтяной битум марки БНД 70/100, а также термоэластопласт (СБС) марки СН1301-1НЕ в количестве 1–6 мас. % и нефтеполимерную смолу – 1–20 мас. %. Указанные концентрационные интервалы компонентов были определены на основе анализа литературных данных и обусловлены экономической и технологической целесообразностью их применения для битумов. Характеристика исходного нефтяного битума и СБС марки СН1301-1НЕ указаны в табл. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1
**Физико-химические характеристики
исходного битума**

Показатель	Значение
Глубина проникания иглы при 25°C, ×0,1 мм	95
Температура размягчения по методу кольца и шара (КиШ), °C	44
Температура хрупкости, °C	–16
Температура вспышки, °C, не ниже	200
Устойчивость к термоокислительному старению:	
– изменение массы, г	2,5
– изменение температуры размягчения после прогрева, °C	11
– остаточная пенетрация, %	33,68
Индекс пенетрации	–1,27
Групповой состав, мас. %:	
– асфальтены	9,8
– масла	74,16
– смолы	16,04

Таблица 2
**Характеристика термоэластопласта
СБС СН1301-1НЕ**

Показатель	Значение
Содержание стирола, мас. %	31,0
Молекулярная структура	Линейная
Зольность, мас. %	0,2
Твердость (Шор А), 5 с	68
Прочность при растяжении, МПа	14
Модуль упругости при 300%, МПа	2
Показатель текучести расплава (200°C, нагрузка 5 кг), г/10 мин	0,5

Нефтеполимерная смола (температура размягчения по методу кольца и шара (КиШ) – 96°C, йодное число – 33,2 г I₂/100 г) была

получена на кафедре нефтегазопереработки и нефтехимии БГТУ термической полимеризацией тяжелой пиролизной смолы, выпускаемой на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан». В ИК-спектре нефтеполимерной смолы (рис. 1) присутствуют полосы, характерные для скелетных колебаний ароматического кольца (полосы 3020, 1600, 1490 см^{-1}), наблюдаемые интенсивные полосы поглощения в области 700–800 см^{-1} свидетельствуют о содержании в смоле моно-, ди- и триалкилзамещенных ароматических соединений, полосы поглощения при 2930 и 1450 см^{-1} характерны для колебаний $=\text{CH}_2$ - группы, а при 1370 см^{-1} – для колебаний метильных групп. Таким образом, основная часть смолы представлена моно-, ди- и тризамещенными ароматическими углеводородами.

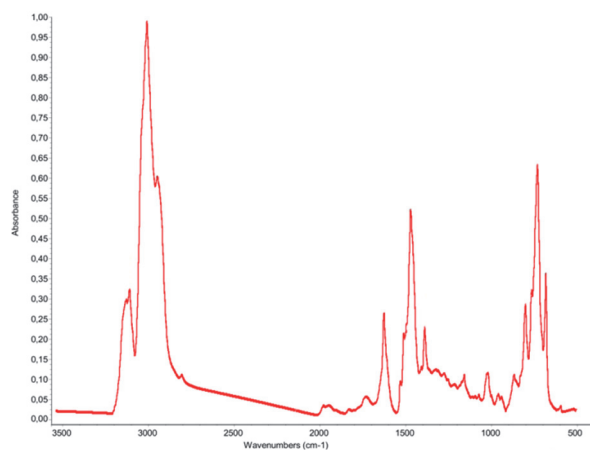


Рис. 1. ИК-спектр нефтеполимерной смолы

Приготовление полимерно-битумного вяжущего осуществляли по следующей схеме: в предварительно нагретый до 100°C нефтяной битум вводили нефтеполимерную смолу при интенсивном перемешивании, затем температуру увеличивали до 160–180°C и добавляли полимерный компонент, перемешивание полученной смеси осуществляли на протяжении 2 ч. Для подбора оптимальных составов полимерно-битумных вяжущих был разработан симплекс-решетчатый план эксперимента (план Шеффе) [10], в качестве выходных параметров откликов были приняты качественные показатели битумов.

Прочность асфальтобетонного покрытия определяется прочностью используемого вяжущего. Характеристикой прочности модифицированных битумов является когезия. В зарубежной литературе описаны различные способы определения прочности СБС-модифицированных битумов [11, 12]. Представляет интерес микроскопический способ определения прочности модифицированного битума, заключающийся в определении областей когезионного и адгезионного разрушения контактных поверхностей

битум-минерального наполнителя методом микроскопии [11], однако для измерения когезионной прочности битумов необходимо использование системы дорогостоящего оборудования и программного обеспечения.

С одной стороны, существующие методы определения когезионной прочности битумов требуют применения дорогостоящего оборудования, получаемые значения энергии когезии для различных марок вяжущих близки и мало применимы для сравнения [13]. С другой стороны, существующие исследования [14, 15] свидетельствуют о возможности нормирования показателя когезии вяжущих в зависимости от температуры размягчения и пенетрации. Например, в работах В. А. Золотарева показано, что когезионно-пенетрационные зависимости имеют нелинейный характер, но при температуре (T_{31}), отвечающей пенетрации 31×0,1 мм, когезия битумов различного состава практически равна, максимальна и составляет около 2,1 МПа.

Основными показателями, характеризующими эксплуатационные свойства битумов, являются пенетрация и температура размягчения. Пенетрация вяжущего отражает его твердость, теплоустойкость. Температура размягчения – важнейший показатель дорожных вяжущих, характеризующий фазовый переход из связнодисперсного в свободнодисперсное состояние. Традиционно температуру размягчения используют для прогнозирования сдвигоустойчивости асфальтобетона, но этот показатель может быть использован для оценки устойчивости к пластичным деформациям только в случае, если это температура (T_{800}), при которой пенетрация равна 800×0,1 мм [1]. Стоит учитывать, что при расчете температурной чувствительности, в особенности окисленных и модифицированных битумов, рекомендуется использовать не температуру размягчения по КиШ, а T_{800} .

Для характеристики термической чувствительности вяжущих рассчитывали индекс пенетрации по следующей формуле:

$$I_p = \frac{20 \cdot t_p + 500 \cdot \lg P - 1952}{t_p - 50 \cdot \lg P + 120},$$

где t_p – температура размягчения (T_{800}), °C; P – пенетрация, ×0,1 мм.

Совокупность таких показателей, как пенетрация, температура размягчения, индекс пенетрации и когезия, позволяет прогнозировать прочность, сдвигоустойчивость и колеобразование асфальтобетонных покрытий.

Для определения значений T_{31} и T_{800} были получены экспериментальные температурные зависимости пенетрации вяжущих от температуры определения показателя пенетрации.

Для установления влияния нефтеполимерной смолы на прочностные свойства модифицированных битумов необходимо было определить ее воздействие на качественные показатели чистых нефтяных битумов.

При введении нефтеполимерной смолы (НПС) в нефтяной битум (рис. 2) наблюдается увеличение температуры размягчения и снижение пенетрации с возрастанием ее содержания в битуме, т. е. снижение температурной чувствительности материала.

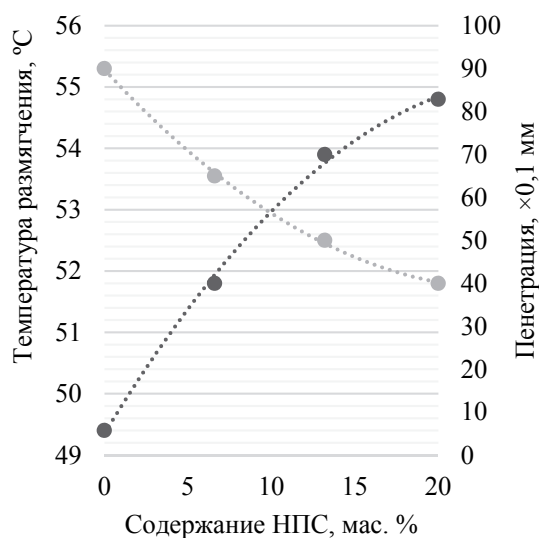


Рис. 2. Зависимости температуры размягчения и пенетрации от содержания нефтеполимерной смолы в битуме

Влияние нефтеполимерной смолы на прочностные характеристики битумных и полимерно-битумных вяжущих отражено в табл. 3.

Введение малых количеств полимерной добавки (образец Б2) приводит к незначительному изменению свойств вяжущего (температура размягчения возрастает на 4°С, пенетрация уменьшается на 4×0,1 мм), при этом температура

размягчения и T_{800} близки, наблюдаемая разница значений – в пределах погрешности определения. Увеличение количества полимера в битуме (образец Б3) до 6 мас. % приводит к возрастанию температуры размягчения на 26,1°С, снижению пенетрации на 29×0,1 мм. Введение полимера приводит к возникновению существенной разницы между температурой размягчения и T_{800} , которая составляет для образца Б3 5,7°С.

В случае использования нефтеполимерной смолы в качестве добавки наблюдается в большей мере изменение пенетрации (снижение ее на 25–50×0,1 мм при содержании НПС 6,6–20 мас. %), чем изменение температуры размягчения (возрастание температуры размягчения на 2,4–5,2°С при содержании НПС 6,6–20 мас. %). С увеличением количества введенной НПС разница температуры размягчения и T_{800} битумных вяжущих возрастает на 9,2–12,8°С, что необходимо учитывать при оценке их теплостойкости. В случае введения НПС совместно с полимерным модификатором наблюдается синергетический эффект: значительно возрастает температура размягчения по сравнению с раздельным вводом компонентов. Присутствие НПС в нефтяном битуме оказывает превалирующее влияние на пенетрацию и теплостойкость вяжущего, чем введение СБС.

Температура T_{31} характеризует максимум энергии когезии и позволяет оценить температуру, при которой наблюдается максимальная прочность вяжущего, а следовательно, и асфальтобетонного покрытия. Введение НПС в битум и полимерно-битумное вяжущее приводит к возрастанию T_{31} , что свидетельствует о повышении прочности в рабочих условиях приготвления вяжущего.

Заключение. В публикации показано, что нефтеполимерная смола оказывает структурирующее действие на битумные и полимерно-битумные вяжущие, ее введение в битум приводит к снижению пенетрации и возрастанию теплостойкости.

Таблица 3

Характеристика полимерно-битумных вяжущих

Показатель	Модифицированный битум					
	Б1	Б2	Б3	Б4	Б5	Б6
Номер образца	Б1	Б2	Б3	Б4	Б5	Б6
Содержание полимера, мас. %	0	2	6	0	0	2
Содержание НПС, мас. %	0	0	0	6,6	20	6,6
Температура размягчения по КиШ, °С	49,4	53,6	75,5	51,8	54,6	54,6
Пенетрация при 25°С, ×0,1 мм	90	86	61	65	40	67
Пенетрация при 0°С, ×0,1 мм	–	12	16	10	7	10
T_{31} , °С	–	11,4	12,2	15,5	20,8	14,1
T_{800} , °С	–	52,6	69,8	61,2	67,4	57,7
Индекс пенетрации (рассчитан по значению T_{800})	0,2	0,9	3,3	2,0	1,8	1,3

В случае использования нефтеполимерной смолы совместно с полимерным модификатором наблюдается неаддитивное возрастание температуры размягчения, прочностных характеристик готового материала. Направленное регулирование пенетрации нефтяных и

полимерно-битумных вяжущих введением нефтеполимерной смолы позволяет изменять их прочностные свойства и, как результат, влиять на прочность, сдвигоустойчивость и колееобразование асфальтобетонных покрытий.

Список литературы

1. Гуреев А. А. Нефтяные вяжущие материалы. М.: Недра, 2018. 239 с.
2. Гохман Л. М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон. М.: ЭКОН, 2008. 118 с.
3. Шрубок А. О., Хаппи Вако Б. Д., Степанович Ю. А. Регулирование свойств битумных вяжущих материалов полимерными добавками // НЕФТЕХИМИЯ – 2018: материалы I Междунар. науч.-техн. форума по хим. технологиям и по нефтегазопереработке, Минск, 27–30 нояб. 2018 г. Минск, 2018. С. 27–29.
4. Kalgin Yu., Strokin A. The fatigue durability of the modified asphalt concrete under the effect of intensive traffic loads // Transport Problems. 2016. Т. 11, № 2. P. 51–59.
5. Chen J.-S., Wang T. J., Lee C.-T. Evaluation of a highly-modified asphalt binder for field performance // Construction and Building Materials. 2018. No. 171. P. 539–545. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.188.
6. Weathering aging of modified asphalt binders / De Sá Araujo [et al.] // Fuel Processing Technology. 2013. No. 115. P. 19–25. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.03.029.
7. Варенько В. А. Опыт применения модифицированных битумов и асфальтобетонов в Республике Беларусь // Вестник ХНАДУ. 2017. Вып. 79. С. 80–88.
8. Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. 312 с.
9. Исследование влияния нефтеполимерных смол на свойства ненаполненных эластомерных композиций / С. А. Перфильева [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология, 2018. № 1 (205). С. 92–98.
10. Степанович Ю. А., Шрубок А. О., Юсевич А. И. Оптимизация состава полимерных битумных вяжущих с использованием методов планирования эксперимента // Технология органических веществ: материалы 85-й науч.-техн. конф. профессорско-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), Минск, 1–13 февр. 2021 г. Минск, 2021. С. 129–130.
11. Zheng Xu Y., Feng C., Guo X. Y. Low-temperature cohesive and adhesive strength testing of contact surface between bitumen and mineral aggregates by image analysis // Construction and Building Materials. 2018. No. 183. P. 95–101. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.169.
12. Ahmed T. A., Lee H. D., Williams R. C. Using a modified asphalt bond strength test to investigate the properties of asphalt binders with poly ethylene wax-based warm mix asphalt additive // International Journal of Pavement Research and Technology. 2018. No. 11. P. 28–37. DOI:10.1016/j.ijprt.2017.08.004.
13. Пыриг Я. И., Золотарёв В. А. Методы оценки качества дорожных битумов: возникновение, развитие и современные возможности использования. Харьков: Форт, 2013. 64 с.
14. Пыриг Я. И., Галкин А. В., Золотарёв В. А. Связь когезии со стандартными показателями качества битумных вяжущих // Вестник ХНАДУ. 2017. Вып. 79. С. 52–56.
15. Maliar V. Cohesion Properties of Bitumen of Different Structures // Procedia Engineering. 2016. No. 134. P. 121–127.

References

1. Gureev A. A. *Neftyanyye vyazhushchiye materialy* [Petroleum binders]. Moscow, Nedra Publ., 2018. 239 p.
2. Gokhman L. M. *Bitumy, polimerno-bitumnyye vyazhushchiye, asfal'tobeton, polimerasfal'tobeton* [Bitumen, polymer-bitumen binders, asphalt concrete, polymer asphalt concrete]. Moscow, EKON Publ., 2008. 118 p.
3. Shrubok A. O., Khappi Vako B. D., Stepanovich Yu. A. Regulation of the properties of bituminous binders with polymer additives. *Materialy I Mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo foruma po khimicheskim tekhnologiyam i po neftegazopererabotke "NEFTEKHIIMIYa – 2018"* [Materials of the I International Scientific and Technical Forum on Chemical Technologies and Oil and Gas Processing "Petrochemistry – 2018"]. Minsk, 2018, pp. 27–29 (In Russian).

4. Kalgin Yu., Strokin A. The fatigue durability of the modified asphalt concrete under the effect of intensive traffic loads. *Transport Problems*, 2016, vol. 11, no. 2, pp. 51–59.
5. Chen J.-S., Wang T. J., Lee C.-T. Evaluation of a highly-modified asphalt binder for field performance. *Construction and Building Materials*, 2018, no. 171, pp. 539–545. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.188.
6. De Sá Araujo M. F. A., Lins V. de F. C., Pasa V. M. D., Leite L. F. M. Weathering aging of modified asphalt binders. *Fuel Processing Technology*, 2013, no. 115, pp. 19–25. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.03.029.
7. Varen'ko V. A. Experience of using modified bitumen and asphalt concrete in the Republic of Belarus. *Vestnik KhNADU* [Bulletin of the Kharkiv National Automobile and Highway University], 2017, issue 79, pp. 80–88 (In Russian).
8. Dumskiy Yu. V., No B. I., Butov G. M. *Khimiya i tekhnologiya neftepolimernykh smol* [Chemistry and technology of petroleum resins]. Moscow, Khimiya, 1999. 312 p.
9. Perfil'eva S. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Yusevich A. I., Trusov K. I. Research of the effect of petroleum resins on the properties of unfilled elastomeric compositions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2: Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2018, no. 1 (205), pp. 92–98 (In Russian).
10. Stepanovich Yu. A., Shrubok A. O., Yusevich A. I. Optimization of the composition of polymer bitumen binders using experimental design methods. *Materialy 85-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiem) "Tekhnologiya organicheskikh veshchestv"* [Materials of the 85th scientific and technical conferences of faculty, researchers and graduate students (with international participation) "Technology of organic substances"], Minsk, 2021, pp. 129–130 (In Russian).
11. Zheng Xu Y., Feng C., Guo X. Y. Low-temperature cohesive and adhesive strength testing of contact surface between bitumen and mineral aggregates by image analysis. *Construction and Building Materials*, 2018. No. 183, PP. 95–101. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.169.
12. Ahmed T. A., Lee H. D., Williams R. C. Using a modified asphalt bond strength test to investigate the properties of asphalt binders with poly ethylene wax-based warm mix asphalt additive. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 2018, No. 11, PP. 28–37. DOI: 10.1016/j.ijprt.2017.08.004.
13. Pyrig Ya. I., Zolotarev V. A. *Metody otsenki kachestva dorozhnykh bitumov: vozniknoveniye, razvitiye i sovremennyye vozmozhnosti ispol'zovaniya* [Methods for assessing the quality of road bitumen: origin, development and modern possibilities of use]. Kharkiv, Fort Publ., 2013. 64 p.
14. Pyrig Ya. I., Galkin A. V., Zolotarev V. A. Relationship of cohesion with standard quality indicators of bituminous binders. *Vestnik KhNADU* [Bulletin of the Kharkiv National Automobile and Highway University], 2017, no. 79, pp. 52–56 (In Russian).
15. Maliar V. Cohesion Properties of Bitumen of Different Structures. *Procedia Engineering*, 2016, no. 134, pp. 121–127.

Информация об авторах

Степанович Юрий Алексеевич – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yurystepanovich@belstu.by

Твердова Екатерина Андреевна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: katch_ka@mail.ru

Шрубок Александра Олеговна – кандидат технических наук, доцент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shrubok@belstu.by

Information about the authors

Stepanovich Yuriy Alekseevich – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yurystepanovich@belstu.by

Tverdova Ekaterina Andreevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: katch_ka@mail.ru

Shrubok Aleksandra Olegovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shrubok@belstu.by

Поступила 23.05.2021

УДК 665.7.038.5

А. И. Юсевич, В. В. Цалко, Е. М. Осипенок, Д. В. Куземкин
Белорусский государственный технологический университет

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-АЛКИЛ-1-(2-АМИНОЭТИЛ)-2-ИМИДАЗОЛИНОВ

Изучены закономерности реакции ацилирования диэтиленetriамина (ДЭТА) насыщенными монокарбоновыми кислотами состава C_{16} – C_{18} , в том числе влияние избытка ДЭТА на относительный выход его моноацильного производного (аминоамида) и диацильного производного (диамида). Установлено, что даже многократный избыток ДЭТА не подавляет образование диамида, что негативно сказывается на последующей стадии циклизации аминоамида, приводя к снижению выхода и качества целевого 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолина. Предложен механизм протекания реакций ацилирования и циклизации при взаимодействии диэтиленetriамина с высшими жирными кислотами, объясняющий наблюдаемые закономерности. На основе предложенного механизма разработана и реализована методика синтеза 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолинов из жирных кислот и диэтиленetriамина с высоким выходом в однореакторной системе без дополнительных стадий выделения и очистки. Синтезированы 1-(2-аминоэтил)-2-пентадецил-2-имидазолин и 1-(2-аминоэтил)-2-гептадецил-2-имидазолин из технической смеси пальмитиновой и стеариновой кислот без разделения. Построены изотермы поверхностного натяжения водных растворов уксуснокислых солей полученного смесового ПАВ на границе с воздухом в диапазоне температур 20–60°C, определены параметры мицеллообразования и адсорбции. Изучено противокоррозионное действие синтезированных 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолинов по отношению к углеродистой стали в водно-солевом растворе.

Ключевые слова: стеарин, ДЭТА, алкилимидазолин, катионное ПАВ, водный раствор, поверхностное натяжение, критическая концентрация мицеллообразования, работа адсорбции, ингибитор коррозии.

Для цитирования: Юсевич А. И., Цалко В. В., Осипенок Е. М., Куземкин Д. В. Синтез и свойства 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолинов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 144–152.

A. I. Usevich, V. V. Tsalko, K. M. Asipionak, D. V. Kuzemkin
Belarusian State Technological University

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 2-ALKYL-1-(2-AMINOETHYL)-2-IMIDAZOLINES

The features of diethylenetriamine (DETA) acylation reaction with C_{16} – C_{18} saturated monocarboxylic acids have been studied, including the effect of an excess of DETA on the relative yield of its monoacyl derivative (aminoamide) and diacyl derivative (diamide). It was found that even a multiple excess of DETA does not suppress the formation of diamide, which negatively affects the subsequent stage of the aminoamide cyclization, leading to a decrease in the yield and quality of the target 2-alkyl-1-(2-aminoethyl)-2-imidazoline. The mechanism of the acylation and cyclization reactions during the interaction of diethylenetriamine with higher fatty acids is proposed, which explains the observed regularities. Based on the proposed mechanism, a procedure for the high yield synthesis of 2-alkyl-1-(2-aminoethyl)-2-imidazolines from fatty acids and diethylenetriamine in a one-pot system without the need for additional isolation and purification was developed and implemented. 1-(2-Aminoethyl)-2-pentadecyl-2-imidazoline and 1-(2-aminoethyl)-2-heptadecyl-2-imidazoline were synthesized from a technical mixture of palmitic and stearic acids without separation. Aqueous solutions of acetic acid salts of the obtained mixed surfactant were prepared and the isotherms of their surface tension at the interface with air were measured at temperatures of 20–60°C. The anticorrosive effect of the synthesized 2-alkyl-1-(2-aminoethyl)-2-imidazolines in relation to carbon steel in a water-salt solution has been studied.

Key words: stearin, DETA, alkylimidazoline, cationic surfactant, aqueous solution, surface tension, critical micelle concentration, adsorption work, corrosion inhibitor.

For citation: Usevich A. I., Tsalko V. V., Asipionak K. M., Kuzemkin D. V. Synthesis and properties of 2-alkyl-1-(2-aminoethyl)-2-imidazolines. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 144–152 (In Russian).

Введение. Производные 2-имидазолина (4,5-дигидро-1*H*-имидазола) составляют обширную группу гетероциклических органических соединений, включающую биологически активные, химически активные и поверхностно-активные вещества, которые находят применение

в различных сферах человеческой деятельности. Они используются как лекарственные средства [1], хиральные органокатализаторы или лиганды металлокомплексных катализаторов органических реакций [2], эмульгаторы, детергенты, флокулянты, смягчители и антистатика тканей [3], ингибиторы коррозии металлов [4, 5]. Поэтому наблюдаемый последние два десятилетия повышенный интерес к разработке и совершенствованию методов синтеза имидазолинов и изучению их свойств является вполне закономерным.

2-Алкил-2-имидазолины с 9–21 атомом углерода в боковой цепи являются поверхностно-активными веществами. Их коллоидно-химические свойства в значительной степени варьируются в зависимости от длины алкильного радикала и наличия других заместителей в кольце [6]. Это обуславливает широкое применение имидазолиновых ПАВ в составе моющих средств, косметических препаратов, замасливателей текстильных нитей, а также для защиты нефтепромыслового и нефтезаводского оборудования от коррозии.

Одним из наиболее распространенных методов синтеза поверхностно-активных алкилимидазолинов является реакция этилендиамина или его полиаминоэтиленовых гомологов с жирными кислотами или их сложными эфирами. Синтез идет через стадии ацилирования полиамина (I) и циклизации моноацильного производного (II), как показано на схеме 1.

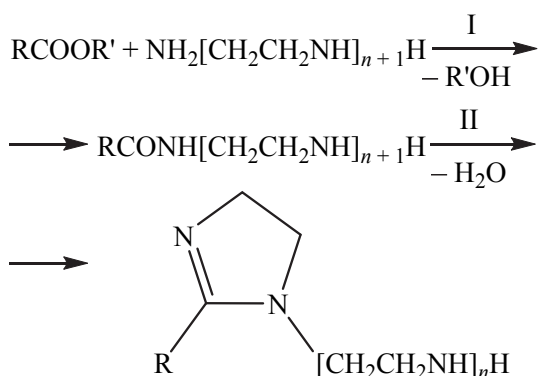


Схема 1. Синтез 2-алкил-2-имидазолинов:
 R – алкил C₉–C₂₁; R' – H, CH₃, C₂H₅,
 CH₂CH(OOCR)CH₂OOCR; n ≥ 0

Наряду с аминоксидом может образовываться диацильное производное полиаминного реагента, так называемый диамид (схема 2).

Диамид мало растворим в воде и органических растворителях, имеет низкую поверхностную активность и ухудшает свойства товарного имидазолина, обуславливая необходимость очистки последнего методами ректификации или экстракции. Дополнительные стадии очистки удорожают продукт.

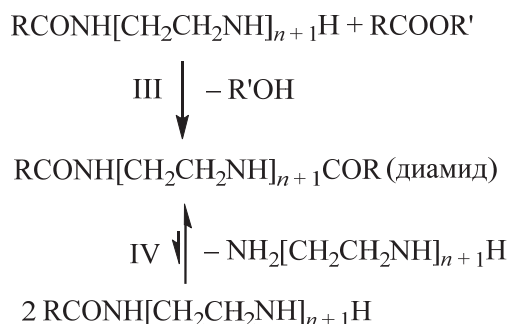


Схема 2. Пути образования диамида

Соотношение выходов имидазолина и диамида существенно зависит от электрофильности карбонильного углерода ацилирующего агента и, следовательно, от длины углеводородного радикала карбоновой кислоты. Поэтому для разных жирных кислот оптимальные условия синтеза алкилимидазолинов различаются. Вместе с тем на практике для снижения себестоимости получаемых ПАВ часто используют в качестве сырья не индивидуальные карбоновые кислоты, а их технические смеси, например стеарин. Это может приводить к снижению выхода имидазолинов и ухудшению их свойств из-за неоптимальных условий синтеза.

Исходя из вышесказанного была поставлена цель настоящей работы, которая заключалась в изучении особенностей и оптимизации условий синтеза 2-алкил-2-имидазолинов из смеси карбоновых кислот, а также оценка поверхностно-активных и противокоррозионных свойств полученного смесового ПАВ.

Основная часть. Для синтеза 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолинов использовали диэтилентриамин (≥98%) от Acros Organics и техническую стеариновую кислоту (табл. 1) без дополнительной очистки. Показатели качества стеариновой кислоты определяли в соответствии с ГОСТ 6484–96. Так как техническая стеариновая кислота по сути оказалась смесью стеариновой и пальмитиновой кислот в соизмеримых количествах, в дальнейшем для наименования этого реагента использовали термин «стеарин».

При поиске оптимальных условий синтеза за основу была взята распространенная методика получения алкилимидазолинов [5, 6], предусматривающая одновременное смешение карбоновой кислоты с небольшим избытком полиамина при комнатной температуре и последующий ступенчатый нагрев до 250–270°C, в течение которого протекают реакции ацилирования амина и циклизации амида. Для облегчения удаления реакционной воды на стадии ацилирования могут использоваться азеотропные агенты или продувка инертным газом, а на стадии

циклизации – вакуум. Мы воспроизвели указанные условия, однако не смогли достичь высокого выхода алкилимидазолинов, поэтому в дальнейшем усовершенствовали методику их получения. Ниже приведено описание проведенных нами опытов в хронологической последовательности, приведшей к оптимальным, на наш взгляд, условиям синтеза.

Таблица 1

Характеристика технической стеариновой кислоты (стеарина)

Показатель	Значение
Цвет, ед. Хазена	100
Йодное число, г I ₂ /100 г	3,0
Кислотное число, мг КОН/г	204,7
Число омыления, мг КОН/г	205,8
Температура застывания, °С	55,1
Массовая доля влаги, %	0,16
Содержание жирных кислот*, мас. %:	
C ₁₂ + C ₁₄	0,6
C ₁₆	51,9
C ₁₈	47,1
C ₂₀₊	0,4

*Метод газожидкостной хроматографии: HP 4890D, пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка HP-Innowax (30 м × 0,32 мм × 0,5 мкм), гелий.

Синтез 1. В двугорлую колбу, снабженную термометром, насадкой Вюрца с холодильником Либиха, трубкой для подвода инертного газа и магнитной мешалкой, загружали 136 г (~0,5 моль) стеарина и 103 г (1 моль) диэтилентриамин. Смесь нагревали до 70°C, дожидались расплавления стеарина, включали перемешивание и подачу аргона и продолжали нагрев до 180°C.

При температурах выше 130°C наблюдали конденсацию паров воды в холодильнике, конденсат собирали в приемнике. Реакционную смесь выдерживали при 180°C в течение 1 ч до прекращения выделения воды. Затем продолжали подъем температуры вплоть до 270°C.

Выше 210°C отгонялся избыток диэтилентриамин, после 250°C начала отгоняться реакционная вода. При 270°C реакционную смесь выдерживали 1 ч, затем не снижая температуры вакуумировали при 200 мм рт. ст. еще 1 ч для завершения циклизации и удаления следов воды.

На этом синтез прекращали, полученный продукт анализировали методами инфракрасной спектроскопии и газожидкостной хроматографии.

Инфракрасные спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1202 (ООО «Инфраспек»), нанося пробы на кристалл бромида калия. Хроматографию проводили на приборе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк») с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Restek МХТ-1 (полидиметилсилоксан, 30 м × 0,53 мм × 0,25 мкм), газ-носитель – водород. Температуру колонки поднимали от 30 до 360°C со скоростью 10°/мин при расходе газа-носителя 10 мл/мин и сбросе 9:1. Массовое содержание компонентов в реакционной смеси оценивали по соотношению площадей хроматографических пиков.

В ИК-спектре продукта синтеза 1 (рис. 1, а) помимо полосы валентных колебаний C=N при 1608 см⁻¹ (отнесенной нами к имидазолиновому циклу) были обнаружены интенсивные полосы поглощения амидной группы: 1668 см⁻¹ (валентные колебания C=O) и 1556 см⁻¹ (деформационные колебания N-H). Они были обусловлены значительным присутствием диамидов в продукте. На это указывала также большая интенсивность полосы при 721 см⁻¹, относящейся к деформационным колебаниям C-N в длинных алифатических цепях, доля которых в структуре диамида в 2 раза больше, чем в моноацильном производном диэтилентриамин.

На хроматограмме (рис. 1, б) были идентифицированы пики 1-(2-аминоэтил)-2-пентадецил-2-имидазолина (пик 1) и 1-(2-аминоэтил)-2-гептадецил-2-имидазолина (пик 2). Соотношение площадей этих пиков составило 2,74:1, что соответствовало ~2,9-кратному избытку алкилимидазолина, полученного из пальмитиновой кислоты.

Для сравнения, в исходном стеарине мольное соотношение кислот C₁₆ и C₁₈ было равным 1,2:1 (1,1:1 по массе, согласно табл. 1).

Очевидно, чем длиннее углеводородный радикал в моноацильном производном диэтилентриамин, тем менее оно склонно к циклизации (реакция II, схема 1) и в большей степени вступает в реакции, приводящие к диамиду (схема 2).

Пики 3, 4 и 5 на хроматограммах были нами отнесены к диамидам – продуктам ацилирования диэтилентриамин двумя молекулами пальмитиновой кислоты (пик 3), молекулами пальмитиновой и стеариновой кислот (пик 4) и двумя молекулами стеариновой кислоты (пик 5). Соотношение площадей пиков алкилимидазолинов и диамидов на хроматограмме рис. 1, б оказалось близким к единице (0,98:1). Суммарное содержание алкилимидазолинов в продукте синтеза 1, вычисленное как отношение площадей пиков 1 и 2 к суммарной площади хроматограммы, составило 43,9%.

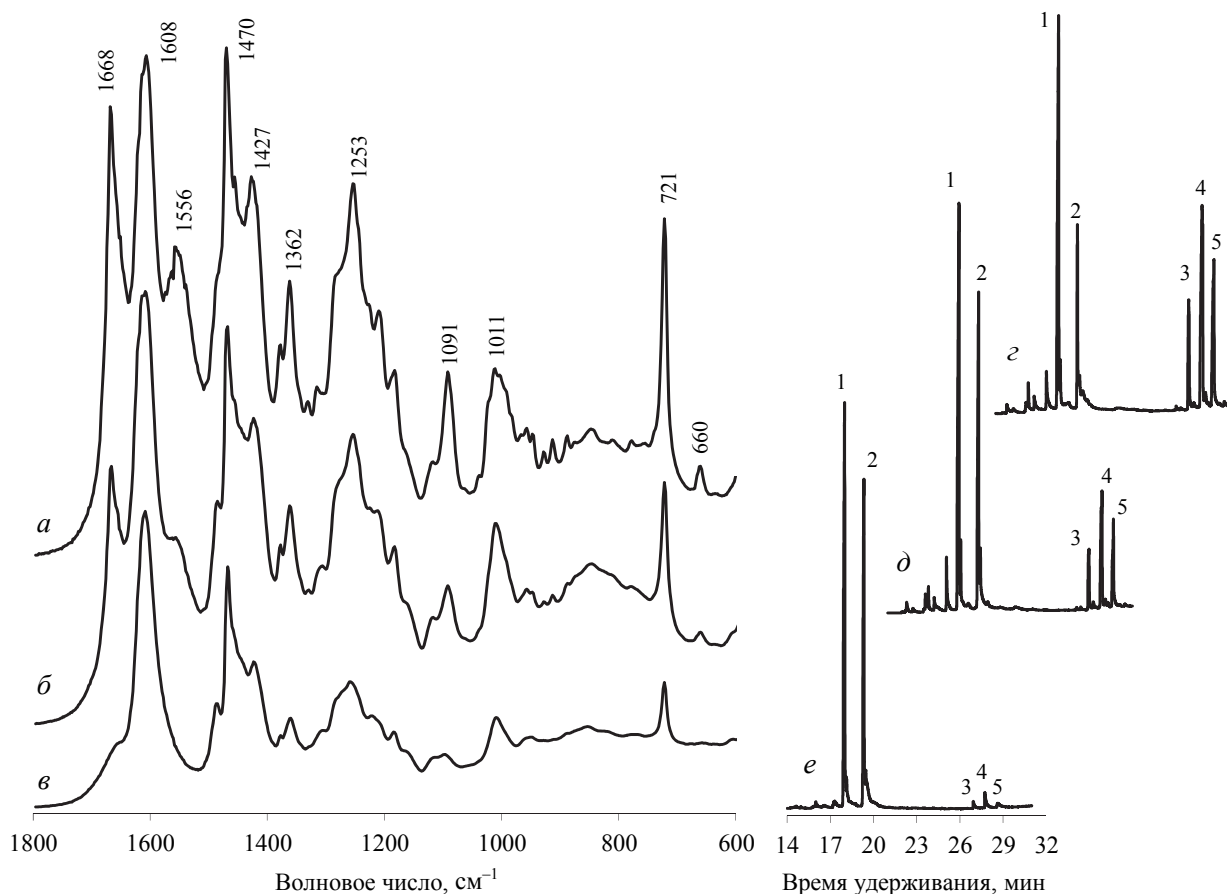


Рис. 1. Фрагменты инфракрасных спектров (а–в) и хроматограмм (z–e) продуктов синтеза: а, z – синтез 1; б, d – синтез 2; в, e – синтез 3 (расшифровка хроматографических пиков приведена по тексту)

Синтез 2. Для смещения равновесия реакции IV (схема 2) в сторону моноацильных производных диэтилентриамина и уменьшения выхода диамидов было решено увеличить избыток диэтилентриамина в реакционной смеси до пятикратного. В реакционную колбу вносили 54 г (~0,2 моль) стеарина, 103 г (1 моль) диэтилентриамина и повторяли процедуру синтеза 1. В ИК-спектре полученного продукта (рис. 1, б) было отмечено уменьшение интенсивности амидных полос по сравнению с имидазолиновым пиком, однако они не исчезли вовсе. Соотношение пентадецил- и гептадецилимидазолина по хроматограмме (рис. 1, d) составило 1,36:1, т. е. уменьшилось в 2 раза по сравнению с синтезом 1. Произошло это, очевидно, за счет увеличения образования более тяжелого гомолога. При этом соотношение площадей пиков алкилимидазолинов и диамидов увеличилось практически в 3 раза, до 2,9:1. Содержание алкилимидазолинов в продукте синтеза 2 составило 66,1 хромат. %.

Тем не менее даже пятикратный избыток диэтилентриамина не подавил образование диамидов, присутствие которых в смеси было по-прежнему значительно. Объяснить это можно исходя из механизма химических превращений, представленного на схеме 3.

При одновременной загрузке реагентов карбоновая кислота образует отдельную фазу, в которой существует в виде димеров (А). По мере нагрева реакционной смеси димеры взаимодействуют с диэтилентриамином (реакция V) с образованием тройных молекулярных комплексов кислота – амин – кислота (Б), независимо от соотношения реагентов в смеси. При относительно невысоких температурах (до ~130°C) молекулярные донорно-акцепторные комплексы преобразуются в более стабильные структуры (В) с полным переходом протона (реакция VI), способные к ионному обмену. Далее под действием избытка диэтилентриамина эти тройные комплексы частично превращаются в бинарные (Г) путем обмена протоном (реакция VII).

При подъеме температуры выше 130°C равновесие реакций VI и VIII смещается в сторону молекулярных комплексов с неразделенными зарядами (Б) и (Д), внутри которых происходит амидирование. При этом наиболее важным для получения целевого продукта является реакция IX превращения бинарного комплекса (Д) непосредственно в аминокнамид, который при дальнейшем нагреве выше 250°C даст требуемый 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолин по реакции X.

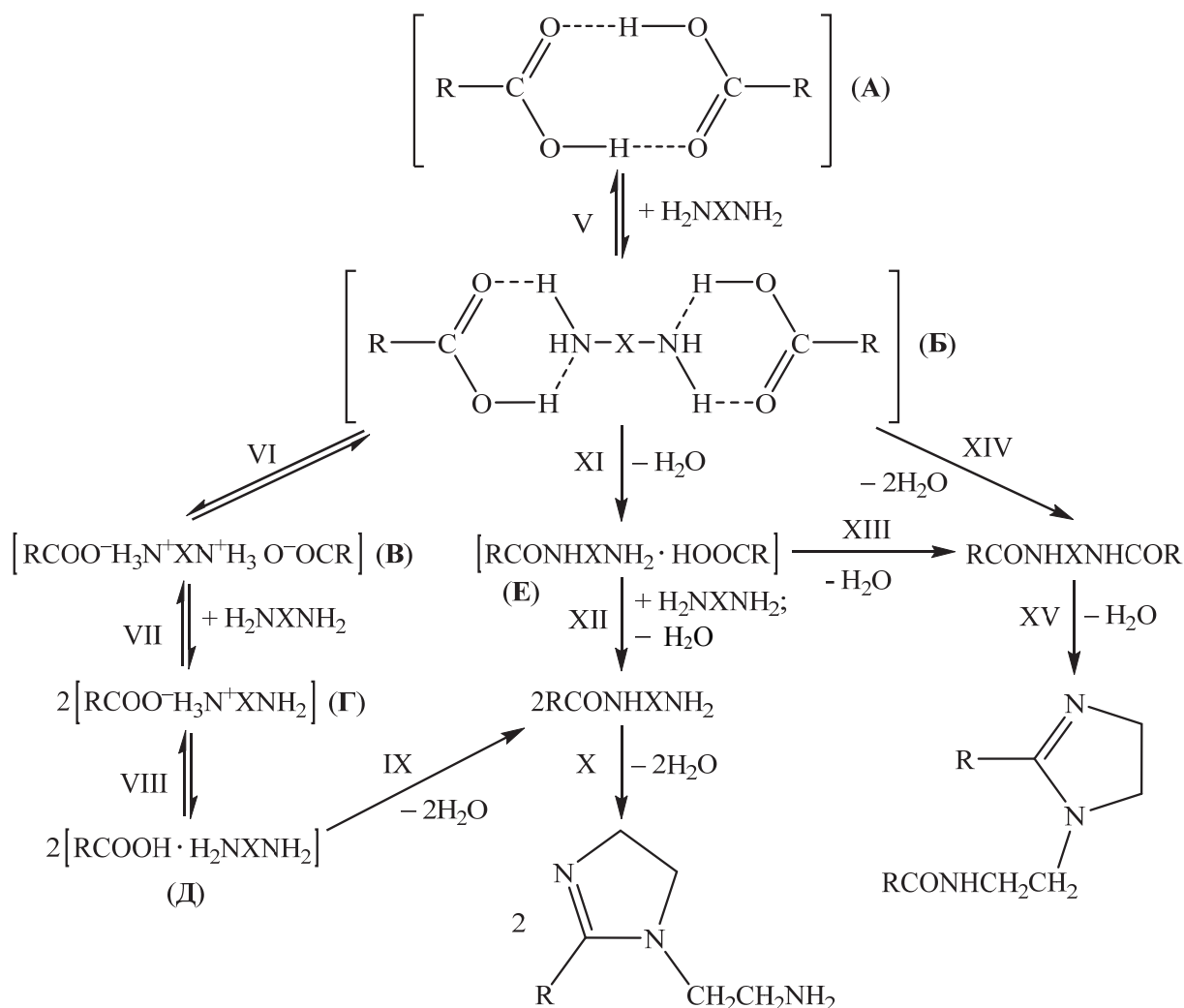


Схема 3. Механизм образования 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолинов и побочных продуктов:
X = (CH₂)₂NH(CH₂)₂

Тройной комплекс (Б) также может превращаться в аминоксид в результате протекания последовательных реакций амидирования XI и XII, однако с ними конкурируют побочные реакции XIII и XIV, приводящие к диамиду. Учитывая, что образование комплекса (Б) первично по отношению к комплексу (Д) и внутримолекулярная реакция XIII протекает быстрее, чем межмолекулярное взаимодействие XII, побочное образование диамида неизбежно при любом разумном с практической точки зрения избытке диэтилентриаммина.

Следует также отметить, что наряду с циклизацией аминоксидов возможна циклизация диамидов (реакция XV), приводящая к 2-алкил-1-(2-ациламиноэтил)-2-имидазолину. Так, на хроматограммах продуктов синтезов 1 и 2 (рис. 1, з, д) они проявлялись в виде расщепления пиков 3, 4, 5 из-за близкой к диамидам молекулярной массы.

Таким образом, для снижения выхода диамидов при синтезе алкилимидазолинов следует избегать образования тримолекулярных комплексов типа (Б), что было достигнуто нами за счет изменения порядка и температуры смешения реагентов в синтезе 3.

Синтез 3. В трехгорлую колбу с термометром, насадкой Вюрца с холодильником Либиха, подводом инертного газа и магнитной мешалкой загружали 103 г (1 моль) диэтилентриаммина, нагревали до 180°C и в течение 1 ч вносили порциями 136 г (~0,5 моль) стеарина при интенсивном перемешивании. Практически сразу с началом подачи второго реагента наблюдалась отгонка воды. Большой локальный избыток амина при постепенном добавлении кислоты препятствовал образованию ее димеров и вместе с высокой начальной температурой реакционной смеси способствовал протеканию бимолекулярной реакции ацилирования I (схема 1) без промежуточного образования солей аммония. В конце добавления кислоты взятый в двухкратном избытке амин препятствовал образованию диамидов по реакции IV (схема 2). После введения всего стеарина реакционную смесь нагревали до 270°C, проходя все те же стадии, что и в синтезе 1.

В результате был получен продукт, в ИК-спектре которого (рис. 1, в) практически отсутствовали амидные полосы при наличии интенсивного

имидазолинового пика. Площадь пиков алкилимидазолинов на хроматограмме (рис. 1, е) в 25 раз превышала площадь пиков диамидов и составляла 95,9% от суммарной площади хроматограммы. При этом отношение 1-(2-аминоэтил)-2-пентадецил-2-имидазолина к 1-(2-аминоэтил)-2-гептадецил-2-имидазолину было равным 1,25:1.

Таким образом, продукт синтеза 3 представлял собой концентрат алкилимидазолинов с минимальной примесью диамидов, поэтому далее исследовали его поверхностно-активные и противокоррозионные свойства.

Изучение поверхностной активности. Измеряли поверхностное натяжение серии водных растворов уксуснокислых солей 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолинов на границе с воздухом сталагмометрическим методом [7]. Строили изотермы поверхностного натяжения при температурах 20, 40 и 60°C (рис. 2).

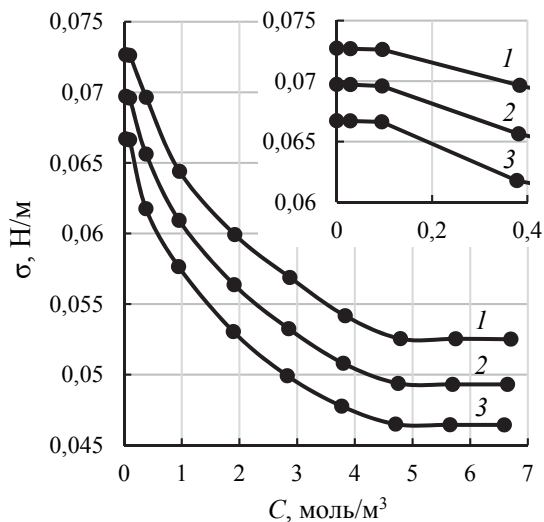


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов смеси уксуснокислых солей 1-(2-аминоэтил)-2-пентадецил-2-имидазолина и 1-(2-аминоэтил)-2-гептадецил-2-имидазолина (1,25:1): 1 – 20°C; 2 – 40°C; 3 – 60°C

Особенностью полученных изотерм было то, что на начальных их участках (<0,1 моль/м³) поверхностное натяжение снижалось слабо (вставка на рис. 2), что характерно для хорошо растворимых ПАВ, адсорбция которых на границе раздела фаз мала при низких концентрациях в растворе.

В области более высоких концентраций поверхностное натяжение растворов резко уменьшалось и изотермы имели вид, свойственный индивидуальным коллоидным ПАВ, с выходом на плато в результате образования мицелл в объеме фазы. Четко выраженных перегибов, присущих изотермам смесевых ПАВ, не наблюдалось, по-видимому, из-за близких коллоидно-химических свойств пентадецил- и гептадецилимидазолинов. Это позволило определить параметры мицеллообразования по общепринятым методикам [7].

В табл. 2 приведены критические концентрации мицеллообразования (ККМ), выраженные в мольных долях (N_M), соответствующие им молярные концентрации (C_M) и поверхностное натяжение (σ_M) растворов. По значениям N_M было рассчитано изменение свободной энергии Гиббса (ΔG_M) при образовании мицелл:

$$\Delta G_M = RT \ln(N_M).$$

Средние значения энтальпии (ΔH_M) и энтропии (ΔS_M) мицеллообразования в исследованном диапазоне температур определили путем аппроксимации температурной зависимости ΔG_M известным термодинамическим уравнением:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M.$$

Из табл. 2 видно, что процесс мицеллообразования протекает с небольшим выделением тепла, однако основной вклад в уменьшение свободной энергии системы вносит положительный энтропийный фактор, указывающий на определяющую роль гидрофобных взаимодействий молекул ПАВ и воды при формировании мицелл. N_M слабо зависит от температуры, немного увеличиваясь с ее ростом. Наблюдаемое при этом незначительное снижение C_M объясняется уменьшением плотности водных растворов с увеличением температуры.

В работах [8, 9] были определены критические параметры мицеллообразования для водных растворов солей 2-алкил-2-имидазолинов с 15–17 атомами углерода в алкильной цепи, не замещенных в положении 1 кольца: $C_M = 0,38–1,46$ моль/м³; $\sigma_M = 33,3–40,8$ мН/м. В нашем случае (табл. 2) ККМ и минимальное поверхностное натяжение оказались значительно больше, что может быть обусловлено лучшей растворимостью 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолинов в воде за счет сольватации дополнительной аминогруппы.

Таблица 2

Параметры мицеллообразования смеси уксуснокислых солей 1-(2-аминоэтил)-2-пентадецил-2-имидазолина и 1-(2-аминоэтил)-2-гептадецил-2-имидазолина (1,25:1) в водном растворе

$t, ^\circ\text{C}$	$N_M \cdot 10^5$	$C_M, \text{ моль/м}^3$	$\sigma_M, \text{ мН/м}$	$\Delta G_M, \text{ кДж/моль}$	$\Delta H_M, \text{ Дж/моль}$	$\Delta S_M, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$
20	8,24	4,53	52,5	-22,9	-156,2	77,6
40	8,29	4,52	49,3	-24,5		
60	8,31	4,49	46,5	-26,0		

Таблица 3

Параметры адсорбции смеси уксуснокислых солей 1-(2-аминоэтил)-2-пентадецил-2-имидазолина и 1-(2-аминоэтил)-2-гептадецил-2-имидазолина (1,25:1) в системе вода – воздух

$t, ^\circ\text{C}$	$\Gamma_m \cdot 10^6, \text{ моль/м}^2$	$\alpha, \text{ моль/м}^3$	K	$S_m \cdot 10^{20}, \text{ м}^2$	$W, \text{ кДж/моль}$	$\Delta H, \text{ Дж/моль}$	$\Delta S, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$
20	9,16	2,21	4142,9	18,1	20,3	-305,9	68,2
40	8,49	2,05	4136,1	19,6	21,7		
60	7,78	1,91	4082,0	21,3	23,0		

Количественные характеристики адсорбции ПАВ на границе вода – воздух (табл. 3) были определены так же, как и в работе [9], путем построения изотерм адсорбции Гиббса (рис. 3) и аппроксимации их начальных участков уравнением Лэнгмюра. Были найдены константы уравнения Лэнгмюра: предельная адсорбция Γ_m и параметр α , по которым были вычислены посадочные площадки молекул (S_m), константы адсорбционного равновесия (K) и работа адсорбции (W). Аппроксимация температурной зависимости работы адсорбции линейной функцией позволила определить энтальпию (ΔH) и энтропию (ΔS) адсорбции.

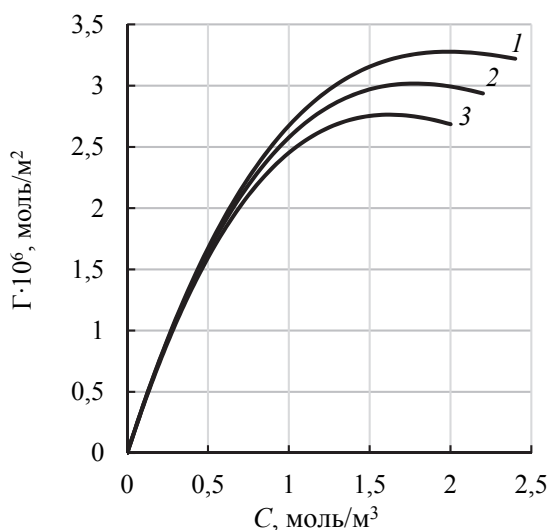


Рис. 3. Изотермы адсорбции Гиббса смеси уксуснокислых солей 1-(2-аминоэтил)-2-пентадецил-2-имидазолина и 1-(2-аминоэтил)-2-гептадецил-2-имидазолина (1,25:1) на границе вода – воздух: 1 – 20°C; 2 – 40°C; 3 – 60°C

Согласно данным табл. 3, несмотря на экзотермичность процесса адсорбции вклад энтальпийной составляющей в величину работы адсорбции невелик и определяющее влияние на поверхностную активность алкилимидазолинов оказывает энтропийный фактор, обусловленный гидрофобными взаимодействиями алифатических цепей ПАВ и молекул воды.

При вытеснении алкильной группы ПАВ из объема фазы в поверхностный слой увеличивается ее число степеней свободы, растет энтропия и, соответственно, уменьшается свободная энергия молекулы. Уменьшение свободной энергии (работа адсорбции) будет тем больше, чем больше метиленовых групп гидрофобного «хвоста» выйдет на поверхность. Этому процессу препятствует сольватация гидрофильной части ПАВ, втягивающая алкильные группы обратно в объем фазы. Установленные в рамках настоящего исследования значения работы адсорбции и константы адсорбционного равновесия 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолинов (табл. 3) оказались ниже значений, полученных в работе [9] для аналогичных по длине алкильных групп 2-алкил-2-имидазолинов. Причиной, по-видимому, является более сильная гидратация имидазольного кольца, имеющего дополнительную аминоэтильную группу, по сравнению с незамещенным имидазолином. Возможен также стерический эффект бокового заместителя, увеличивающий площадь посадочной площадки молекулы и препятствующий плотному заполнению адсорбционного слоя.

Изучение противокоррозионных свойств. Испытание смеси 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолинов в качестве ингибитора коррозии стали Ст3 проводили гравиметрическим методом в статических условиях по ГОСТ 9.502–82. В качестве коррозионной среды использовали модельный водно-солевой раствор по ГОСТ 9.506–87 следующего состава (г/дм³): кальций хлористый 6-водный – 34,00; магний хлористый 6-водный – 17,00; натрий хлористый – 163,00; кальций сернокислый 2-водный – 0,14. Испытуемый ингибитор коррозии вводили в раствор в количестве 0,3 моль/м³. Изучали зависимость потери массы (Δm) от времени выдержки (τ) стальных образцов в коррозионной среде (рис. 4) и вычисляли защитную способность ингибитора по формуле

$$Z = \frac{\Delta m_{\text{ни}} - \Delta m_{\text{и}}}{\Delta m_{\text{ни}}} \cdot 100\%,$$

где $\Delta m_{\text{ни}}$, $\Delta m_{\text{и}}$ – потеря массы образца в неингибированной и ингибированной системе соответственно, г.

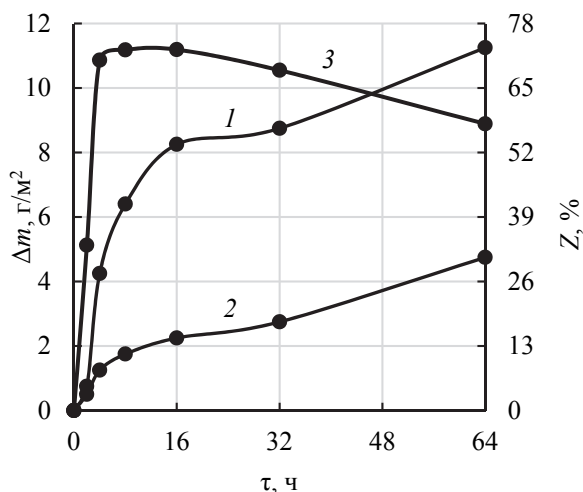


Рис. 4. Кривые потери массы стальным образцом без ингибитора (1) и в присутствии ингибитора коррозии (2), а также зависимость защитной способности ингибитора от времени (3)

Согласно рис. 4, коррозионный процесс протекает через ряд последовательных стадий: 1) индукционный период (≤ 2 ч); 2) резкий рост скорости коррозии (2–16 ч); 3) пассивация поверхности образца (~16–32 ч); 4) период равномерной коррозии (> 32 ч). Примечательно, что указанные стадии наблюдались как в неингибированной, так и ингибированной системе, однако в присутствии ингибитора потеря массы стальным образцом значительно уменьшалась.

В первые 16 ч коррозионного процесса защитная способность испытуемых 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолинов достигала наибольшего значения (73%) и в дальнейшем плавно снижалась, возможно, по причине постепенного гидролиза молекул ПАВ и десорбции с защищаемой поверхности.

В целом смесь 1-(2-аминоэтил)-2-пентадецил-2-имидазолина и 1-(2-аминоэтил)-2-гептадецил-2-имидазолина обеспечивает достаточно высокую степень коррозионной защиты углеродистой стали, хотя и несколько уступает по эффективности 2-алкил-2-имидазолинам, полученным из этилендиамина [9], по-видимому, из-за меньшей поверхностной активности.

Заключение. Синтез 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолинов из карбоновых кислот и диэтилентриаммина, протекающий через стадии нейтрализации, ацилирования и циклизации, сопровождается значительным побочным образованием диацильных производных диэтилентриаммина, подавить которое простым избытком аминного реагента не удается. Получить 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолины высокой чистоты из смеси высших жирных кислот в одном реакторе за одну технологическую операцию, без дополнительных операций выделения и очистки можно, выбрав начальную температуру синтеза, обеспечивающую протекание реакции ацилирования минуя предварительную стадию образования солей аммония, и применив способ смешения реагентов, препятствующий образованию димеров кислоты в реакционной смеси.

1-(2-Аминоэтил)-2-пентадецил-2-имидазолин и 1-(2-аминоэтил)-2-гептадецил-2-имидазолин, полученные в виде смеси непосредственно при синтезе из стеарина, в уксуснокислой форме хорошо растворимы в воде, при этом проявляют свойства коллоидных катионных ПАВ и имеют достаточно высокую поверхностную активность. Полученное смешевое ПАВ может применяться в качестве ингибитора коррозии углеродистых сталей, а также как компонент моющих средств и замасливателей текстильных нитей.

Список литературы

1. Mehedi Sh., Tepe J. J. Recent advances in the synthesis of imidazolines (2009–2020) // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2020. Vol. 362, issue 20. P. 4189–4225. DOI: 10.1002/adsc.202000709.
2. Han Liu, Da-Ming Du. Recent advances in the synthesis of 2-imidazolines and their applications in homogeneous catalysis // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2009. Vol. 351, issue 4. P. 489–519. DOI: 10.1002/adsc.200800797.
3. Bajpai D., Tyagi V. K. Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial applications // *Journal of Oleo Science*. 2006. Vol. 55, issue 7. P. 319–329. DOI: 10.5650/jos.55.319.
4. Jawich M. W. S., Oweimreen G. A., Ali Sh. A. Heptadecyl-tailed mono- and bis-imidazolines: A study of the newly synthesized compounds on the inhibition of mild steel corrosion in a carbon dioxide-saturated saline medium // *Corrosion Science*. 2012. Vol. 65. P. 104–112. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.08.001.
5. Разработка технологии получения имидазолинов – ингибиторов коррозии / А. Д. Бадикова [и др.] // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56, № 4. С. 419–424. DOI: 10.7868/S0028242116040031.
6. Experimental and QSAR study on the surface activities of alkyl imidazoline surfactants / X. Kong [et. al] // *Journal of molecular structure*. 2018. Vol. 1156. P. 164–171. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.11.102.
7. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. Л.: Химия, 1988. 200 с.
8. Синтез и коллоидно-химические свойства продуктов конденсации алифатических кислот с этиленаминами. 2-Алкил-2-имидазолины / В. И. Лысенко [и др.] // *Коллоидный журнал*. 1976. Т. XXXVIII, № 5. С. 914–918.

9. Юсевич А. И., Осипенок Е. М., Трусов К. И. Синтез и свойства 2-замещенных имидазолинов на основе метиловых эфиров жирных кислот // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2019. № 2 (223). С. 120–126.

References

1. Mehedi Sh., Tepe J. J. Recent advances in the synthesis of imidazolines (2009–2020). *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2020, vol. 362, issue 20, pp. 4189–4225. DOI: 10.1002/adsc.202000709.
2. Han Liu, Da-Ming Du. Recent advances in the synthesis of 2-imidazolines and their applications in homogeneous catalysis. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2009, vol. 351, issue 4, pp. 489–519. DOI: 10.1002/adsc.200800797.
3. Bajpai D., Tyagi V. K. Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial applications. *Journal of Oleo Science*, 2006, vol. 55, issue 7, pp. 319–329. DOI: 10.5650/jos.55.319.
4. Jawich M. W. S., Oweimreen G. A., Ali Sh. A. Heptadecyl-tailed mono- and bis-imidazolines: A study of the newly synthesized compounds on the inhibition of mild steel corrosion in a carbon dioxide-saturated saline medium. *Corrosion Science*, 2012, vol. 65, pp. 104–112. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.08.001.
5. Badikova A. D., Galyautdinova A. A., Kashaeva S. R., Kudasheva F. Kh., Zadkin M. A., Mortikov E. S. Development of technology for imidazolines – corrosion inhibitors. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 4, pp. 419–424. DOI: 10.7868/S0028242116040031.
6. Kong X., Qian Ch., Fan W., Liang Z. Experimental and QSAR study on the surface activities of alkyl imidazoline surfactants. *Journal of molecular structure*, 2018, vol. 1156, pp. 164–171. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.11.102.
7. Abramzon A. A., Zaychenko L. P., Fayngold S. I. *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva. Sintez, analiz, svoystva, primeneniye* [Surfactants. Synthesis, analysis, properties, application]. Leningrad, Khimiya Publ., 1988. 200 p.
8. Lysenko V. I., Verezhnikov V. N., Krut' V. V., Chistyakov B. E. Synthesis and colloidal-chemical properties of the condensation products of aliphatic acids with ethyleneamines. 2-Alkyl-2-imidazolines. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal], 1976, vol. XXXVIII, no. 5, pp. 914–918 (In Russian).
9. Usevich A. I., Asipionak K. M., Trusau K. I. Synthesis and properties of 2-substituted imidazolines based on fatty acid methyl esters. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2019, no. 2 (223), pp. 120–126 (In Russian).

Информация об авторах

Юсевич Андрей Иосифович – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yusevich@belstu.by, usevich@mail.ru

Цалко Виктория Валерьевна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: victoria.tsalko8@gmail.com

Осипенок Екатерина Михайловна – преподаватель-стажер кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ekaterinaosipenok@gmail.com

Куземкин Дмитрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kuziomkin@mail.ru

Information about the authors

Usevich Andrew Iosifovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yusevich@belstu.by, usevich@mail.ru

Tsalko Viktoria Valerievna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: victoria.tsalko8@gmail.com

Asipionak Katsiaryna Mikhaylaua – Trainee teacher, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ekaterinaosipenok@gmail.com

Kuzemkin Dmitriy Vladimirovich – PhD (Engineering), Assistant Professor – the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuziomkin@mail.ru

Поступила 26.05.2021

УДК 666.762.18:621.744.3

Н. М. Шалухо, Е. В. Лукаш, А. С. Коридорова
Белорусский государственный технологический университет

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СВЯЗОК ДЛЯ ЛЕГКОВЫБИВАЕМЫХ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ

Рассмотрена проблема выбиваемости металлических отливок из формовочных смесей и приведен анализ технических характеристик связующих, используемых в настоящее время в литейной технологии. Показано, что ни одна из систем связующих в настоящее время полностью не удовлетворяет предъявляемым к ним требованиям. Разработка связующей композиции, применение которой давало бы возможность получать формы с требуемой начальной прочностью в момент заливки расплавленного металла и деструкцией материала в момент остывания металла в форме, является актуальной. Одним из направлений регулирования эксплуатационных свойств формовочных смесей на жидкостекольных связующих является их модифицирование различными химическими реагентами, в частности получение алюмосиликатной связки. Целью исследования являлось получение алюмосиликатной связки, которая может быть использована в составе формовочных смесей для литейных форм. Установлены оптимальные количественные соотношения компонентов в алюмосиликатной связке (содержание алюминатного раствора – 30–40 мас. %) и ее основные вяжущие свойства (плотность связки – 1,47–1,51 г/см³, удельная прочность смеси после отверждения – 0,22–0,38). Высказано предположение о том, что алюмосиликатная связка создает в области 950–1200°С термические напряжения за счет несогласованности температурных коэффициентов линейного расширения новообразований с матрицей, приводящие к саморазрушению композиционного материала, тем самым снижает трудозатраты и облегчает выбивку металлических отливок.

Ключевые слова: алюмосиликатная связка, щелочной раствор, жидкое стекло, отвердитель, литейная форма, термоудар.

Для цитирования: Шалухо Н. М., Лукаш Е. В., Коридорова А. С. Получение и исследование физико-механических свойств алюмосиликатных связок для легковыбиваемых литейных форм // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 153–158.

N. M. Shalukho, E. V. Lukash, A. S. Koridorova
Belarusian State Technological University

PREPARATION AND RESEARCH PROPERTIES OF ALUMINOSILICATE BINDERS FOR EASY-TO-BREAK CASTING MOLDS

The problem of knockability of metal castings from molding mixtures is considered and the analysis of the technical characteristics of binders currently used in casting technology is given. The development of a binding composition, the use of which would make it possible to obtain molds with the required initial strength at the time of pouring the molten metal and the destruction of the material at the time of cooling of the metal in the mold, is an urgent task. One of the directions of regulating the operational properties of molding mixtures on liquid-glass binders is their modification by various chemical agents, in particular, the production of an aluminosilicate binder. The aim of the study was to obtain an aluminosilicate binder that can be used as a part of molding mixes for casting molds. The optimal quantitative ratios of the components in the aluminosilicate binder (the content of the aluminate solution is 30–40 wt. %) and its main binding properties (the density of the binder is 1.47–1.51 g/cm³, the specific strength of the mixture after curing is 0.22–0.38). It is suggested that the aluminosilicate bond creates in the region of 950–1,200°С thermal stresses due to the inconsistency of the thermal coefficients of the linear expansion of the neoplasms with the matrix, leading to self-destruction of the composite material, thereby reducing labor costs and facilitating the knocking out of metal castings.

Key words: aluminosilicate binder, alkaline solution, liquid glass, hardener, mold, thermal shock.

For citation: Shalukho N. M., Lukash E. V., Koridorova A. S. Preparation and research properties of aluminosilicate binders for easy-to-break casting molds. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 153–158 (In Russian).

Введение. Одной из основных задач литейного производства является снижение трудовых, материальных и энергетических затрат при получении литых заготовок требуемого качества. В этой области важное значение приобретает совершенствование технологии приготовления формовочных и стержневых смесей. Это в первую очередь относится к изготовлению разовых форм, в которые в настоящее время производится основная масса отливок [1–3]. Производство литых металлических заготовок на специализированных предприятиях (ОАО «Гомельский литейный завод «Центролит», литейные цеха ОАО «Минский завод отопительного оборудования», а также крупные цеха на ОАО «МТЗ», ОАО «МАЗ», ОАО «Гомсельмаш» и др.) имеет весьма крупные масштабы. Важной технологической операцией на указанных производствах является изготовление литейных форм, которые представляют собой композиционный материал, состоящий из кварцевого песка определенного гранулометрического состава и различных видов связующих.

В качестве связующих наибольшее распространение получили карбамидоформальдегидные смолы, жидкое натриево-стекло, фосфатные связки и др. Каждый вид имеет как достоинства, так и недостатки [4]. Органические смолы в целом удовлетворяют требованиям по механическим и термическим свойствам, т. е. они обеспечивают достаточную прочность в момент заливки расплава металла, а после остывания металла формы относительно легко разрушаются и тем самым обеспечивается удовлетворительная выбиваемость. Серьезным недостатком является выделение в рабочую зону формальдегида, который относится к 1-му классу опасности. Очистка отливок при производстве литых заготовок в разовых формах с применением жидкостекляных смесей относится к тяжелым физическим работам, хотя вредных газовыделений не происходит. Ситуация усугубляется еще и тем, что данные операции, как правило, производятся в условиях повышенной запыленности воздуха рабочей зоны. Аналогичные проблемы возникают и при использовании фосфатных связующих [1, 5].

Одним из способов улучшения условий труда работников, занятых на производстве металлических отливок в разовые формы с использованием жидкостекляных смесей, является снижение трудоемкости выбивки и очистки отливок, а также уменьшение запыленности рабочей зоны [5–6]. Отверждение смесей на основе жидкого стекла происходит вследствие гелеобразования, в результате чего возникают прочные когезионные связи в самом связующем и адгезионные – в зернах песка. Отработанная жидкостекляная смесь,

прогретая до температуры 930–950°C, после выбивки из отливок содержит кварцевые зерна, прочно сцементированные расплавом силиката натрия. Формирование структуры происходит в результате взаимодействия связки и наполнителя, что сопровождается определенными физико-химическими процессами, приводящими к возникновению растягивающих напряжений, разрушению зерен наполнителя и повышению пылевыведения при выбивании отливок и их очистке [7]. Таким образом, преимущества жидкого стекла по сравнению с другими связующими материалами очевидны. Но при этом центральной проблемой является затрудненная выбиваемость и регенерируемость жидкостекляных смесей.

Имеется большое количество исследовательских работ, посвященных формообразованию при использовании жидкостекляного связующего [1–8]. Указывается, что жидкостекляная связка наиболее полно удовлетворяет технологическим, экономическим и экологическим требованиям. Отмечается, что преимуществами жидкостекляных смесей являются в их нетоксичности, негорючести, доступности и невысокой стоимости [3, 7].

Известно [7–8], что при использовании жидкостекляного связующего для приготовления литейных стержней и форм возможны следующие ситуации. При малом содержании связующего смеси имеют низкую прочность и высокую осыпаемость. При повышенном содержании связующего заметно возрастает прочность смесей после заливки металла в форму, что резко повышает трудоемкость выбивки и очистки отливок. Поэтому одним из способов улучшения свойств формовочных смесей является разработка такой связующей композиции, применение которой давало бы возможность получать стержни и формы с высокой начальной прочностью, но показатели которой снижались бы после заливки и остывания металла в форме.

Модифицирование жидкостекляных связующих обычно осуществляется за счет введения на стадии получения в их состав сульфата аммония, гидроксида или сульфата алюминия. Такой прием изложен во многих работах, где был применен принцип приготовления смешанных связующих композиций [1, 4–5, 8–10]. Связующую жидкостекляную композицию готовят смешиванием водных растворов силиката натрия с растворами солей, подвергающихся гидролизу, смол и эфиров. Это обеспечивает повышение вяжущей способности такого модифицированного жидкого стекла.

Алюмосиликатные связки получают смешением растворов силиката и алюмината натрия. Соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в алюминате составляет обычно 1,60–1,80. При сливании таких растворов

образуются гели алюмосиликатов натрия. Отмечается, что активность связки достигает максимального значения при отношении алюмината к жидкому стеклу 30:70. Повышение концентрации алюминатного раствора уменьшает область смешиваемости [11–13].

Целью данной работы являлось получение алюмосиликатной связки и формовочной смеси на ее основе, обладающей требуемой прочностью в момент заливки расплавленного металла в формы, и ее потерей вследствие деструктивных процессов в момент остывания отливки.

Объектом исследования являлась алюмосиликатная связка и литейные композиции на ее основе.

Основная часть. На первом этапе исследований готовили щелочной раствор гидроксида алюминия путем растворения $Al(OH)_3$ в 45%-ном растворе $NaOH$ с плотностью $1,48 \text{ г/см}^3$. Затем смешивали полученный щелочной алюминатный раствор с жидким стеклом ($\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$, силикатный модуль 2,8) в следующих соотношениях: 20:80, 30:70 и 40:60.

Согласно литературным данным [1], получение связующих композиций на основе водного раствора силиката натрия и алюминатов базируется на комплексообразовании алюмосиликатных систем. При смешивании раствора каустической соды с гидроксидом алюминия возможно образование геля алюмината натрия $2Na[Al(OH)_4]$. Водный раствор алюмината натрия является нестабильным и в щелочной среде проявляет коагулирующее действие. Добавление алюмината натрия в водный раствор силиката натрия приводит к их связыванию в алюминаты натрия типа анальцима $[Na_4(OH)_4] \cdot [Al_4Si_8O_{24}]$.

С применением полученной алюмосиликатной связки были разработаны составы связующих композиций. В качестве наполнителя использовали кварцевый формовочный песок с массовой долей SiO_2 не менее 93 мас. % и глинистой составляющей не более 2,0 мас. % [14]. Отвердителем композиции служил наиболее распространенный для этих целей кремнефторид натрия (5–20 мас. %).

На первом этапе исследования соотношение наполнитель:алюмосиликатная связка составило 80:20.

К связующим материалам, обеспечивающим необходимые прочностные свойства смесей в исходном и нагретом состояниях, предъявляется ряд требований [3]. Наиболее важным считается показатель удельной прочности ($\sigma_{уд}$), который в литейном производстве характеризует эффективность связующего материала, обусловленную минимально необходимым содержанием связки в формовочной смеси, достаточным для обеспечения прочности формы в момент заливки

расплавленного металла. Высокую удельную прочность имеют материалы с $\sigma_{уд} > 0,5$, среднюю – с $\sigma_{уд} = 0,3–0,5$, низкую – с $\sigma_{уд} < 0,3$ [3]. Прочность формовочных смесей должна быть достаточной, чтобы обеспечить изготовление, транспортировку, хранение, сборку форм без повреждений или разупрочнения.

Свойства синтезированных алюмосиликатных связок отражены в таблице. Удельная прочность представляет собой отношение прочности на сжатие высушенного образца (температура сушки – $105 \pm 5^\circ C$), полученного из смеси с определенным содержанием связующего и наполнителя, к процентному содержанию связующего в смеси.

Свойства алюмосиликатных связок

Номер состава	Объемное соотношение алюминатного раствора к жидкому стеклу	Плотность, $г/см^3$	Удельная прочность смеси после отверждения $\sigma_{уд}$
1	20:80	1,47	0,22
2	30:70	1,49	0,33
3	40:60	1,51	0,38

Как видно из таблицы, составы № 2 и 3 по показателю удельной прочности относятся к связующим средней эффективности. Таким образом, связки, полученные с соотношением алюминатного раствора к жидкому стеклу 30:70 и 40:60, могут быть использованы в составе формовочной смеси.

Следует отметить, что с увеличением содержания алюминатного раствора вязкость всех связок повышалась. Так, наименьшей вязкостью характеризовался состав с соотношением алюминатного раствора к жидкому стеклу 20:80, но и более низкой прочностью. Составы с большим содержанием алюминатного раствора показали более высокую прочность на сжатие и удовлетворительную смешиваемость. Дальнейшее исследование проводили на составах с содержанием алюминатного раствора в диапазоне 30–40 мас. %.

На следующем этапе исследования определяли оптимальный состав композиции наполнитель – связка. Для этого смешивали наполнитель – формовочный кварцевый песок с алюмосиликатной связкой и отвердителем Na_2SiF_6 до получения однородной массы (время перемешивания в лабораторном смесителе составляло 2–3 мин). Затем полученную смесь укладывали в металлические формы с ребром 20 мм. После отверждения образцы расформовывали и испытывали на прочность на сжатие. Для сравнения свойств композиций аналогичным образом готовили образцы на основе жидкостекольной связки.

Для исследований приготавливали следующие составы формовочных смесей, мас. %: формовочный кварцевый песок – 60–95; связка (алюмосиликатная или жидкостекольная) – 5–40; отвердитель (от массы связки) – 5–20.

Сформованные образцы испытывали на прочность на сжатие после их отверждения при комнатной температуре в течение суток. Установлено, что алюмосиликатная связка обеспечивает прочность на сжатие литейным композициям 3–7 МПа при ее содержании в составе смеси 5–20 мас. %. В то время как образцы на жидкостекольной связке показали аналогичные значения прочности на сжатие при 25%-ном ее содержании. Это является доказательством того, что вяжущая активность алюмосиликатной связки выше, чем у наиболее распространенной в использовании жидкостекольной связки.

Проблемным местом в технологии разовых отливок является трудная выбиваемость литейных смесей вследствие их пригорания к металлу [3, 5, 15]. В этой связи требовалось установить температурный диапазон разупрочнения образцов формовочных смесей.

Исследования образцов литейных композиций осуществляли в режиме термоудара при различных температурах. Образцы помещали в предварительно нагретую до заданных температур (700–1200°C) муфельную печь с кратковременной выдержкой в течение 3–10 мин в зависимости от времени их полного разупрочнения.

Установлено, что в интервале температур 700–900°C все образцы (на алюмосиликатной и жидкостекольной связках) сохраняли остаточную прочность (рис. 1–2).

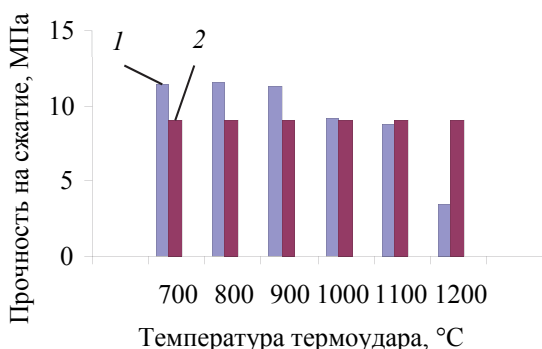


Рис. 1. Влияние температуры термоудара на прочность при сжатии образцов на жидкостекольной связке:
1 – образец после термообработки;
2 – образец до термообработки

Термоудар при более высоких температурах (950–1200°C) приводил к разупрочнению, сопровождающемуся полным разрушением образцов на основе алюмосиликатной связки (рис. 2).

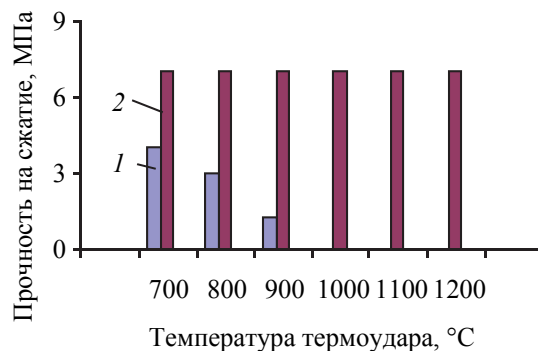


Рис. 2. Зависимость прочности при сжатии образцов на алюмосиликатной связке от температуры термоудара:
1 – образец после термообработки;
2 – образец до термообработки

В то же время литейные композиции на основе жидкостекольной связки не разрушались во всем температурном диапазоне тепловой обработки. С увеличением температуры нагрева остаточная прочность образцов сначала увеличивалась (прирост прочности составил до 20%), т. е. наблюдалось некоторое их упрочнение в интервале температур 700–1000°C, а затем в диапазоне 1000–1100°C прочность сохранялась на уровне первоначальной (до термоудара) и после 1200°C начиналось терморазупрочнение с существенным снижением прочности (до 60%).

Согласно литературным данным [1], алюминаты натрия типа анальцима $[\text{Na}_4(\text{OH}_2)_4] \cdot [\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]$ плохо коррелируют в отношении согласования их температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и окружающей матрицы. Так, известно, что ТКЛР кварца в интервале температур от 20 до 1000°C составляет $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, для Na_2SiO_3 – $(17,6–19,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1]. Как видно из приведенных данных, указанная разница в их значениях, по-видимому, является недостаточной для того, чтобы обеспечить удовлетворительную выбиваемость форм на жидкостекольной связке в отличие от алюмосиликатной.

Термохимические превращения, происходящие в композициях на основе алюмосиликатной связки, носят иной характер. Согласно [1], в интервале 900–950°C гидроксоалюминат щелочного металла подвергается термодеструкции с выделением $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и едкой щелочи с последующим их взаимодействием. Образующееся при этом соединение $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ имеет высокую температуру плавления (1650°C), что не приводит к образованию расплавленных силикатов, которые способны выполнять роль связующего компонента и упрочнять литейную форму после ее остывания. В целом можно отметить, что физико-химические процессы отверждения алюмосиликатных связующих достаточно сложны.

Заключение. В работе приведен анализ научно-технических проблем, связанных с использованием различного рода связующих при получении литейных легковываемых форм. Показана перспективность получения новых видов связующих, обеспечивающих достаточную механическую прочность литейным формам в момент заливки расплавленного металла, в частности для алюминиевых и магниевых сплавов, для которых эта температура составляет 700–780°C. В процессе остывания формы происходящие в ней физико-химические превращения должны обеспечивать ее саморазрушение за счет образующихся термических напряжений. Установлено, что применение алюмосиликатной

связки в качестве связующего компонента литейной композиции позволяет снизить содержание связки в составе смеси по сравнению с использованием жидкостекольной. Установлены оптимальные количественные соотношения компонентов в алюмосиликатной связке (содержание алюминатного раствора – 30–40 мас. %) и ее основные вяжущие свойства (плотность связки – 1,47–1,51 г/см³, удельная прочность смеси после отверждения – 0,22–0,38). Определено, что в интервале температур 950–1200°C происходит разрушение композиции на основе алюмосиликатной связки, в то время как смеси на жидкостекольном связующем не претерпели изменений.

Список литературы

1. Гурлев В. Г. Органо- и алюмосиликатные связующие композиции на основе жидкого стекла для изготовления стержней, форм и противопригарных покрытий: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.04. Челябинск, 2002. 42 с.
2. Middleton J. Steel foundry moulding materials // *Brit. Foundryman*. 1970. No. 7. P. 167–183.
3. Кукуй Д. М., Андрианов Н. В. Теория и технология литейного производства. Формовочные материалы и смеси. Минск: БНТУ, 2005. 361 с.
4. Гурлев В. Г. Алюмосиликатные связующие композиции для изготовления литейных форм и стержней при производстве литых заготовок и социально-экономическая оценка условий труда // *Вестник ЮУрГУ*. 2008. № 9. С. 44–50.
5. Применение модифицированного жидкостекольного связующего в целях улучшения условий труда выбивщиков / Ю. П. Васин [и др.] // *Литейное производство*. 1987. № 1. С. 29–30.
6. Васильев В. А. Физико-химические основы литейного производства. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 336 с.
7. Илларионов И. Е., Петрова Н. Е. Особенности применения жидкостекольных смесей // *Вестник ЧГПУ имени И. Я. Яковлева*. 2010. № 4 (68). С. 62–70.
8. Иткис З. Я., Гурлев В. Г., Дворяшина Ю. С. Применение модифицированного жидкостекольного связующего для стержней, форм и противопригарных покрытий // *Литейное производство*. 1995. № 4–5. С. 40–41.
9. Гурлев В. Г., Дворяшина Ю. С. Теоретические основы приготовления органо- и алюмосиликатных связующих композиций для литейных стержней и форм // *Труды пятого съезда литейщиков России*. М., 2001. С. 352–354.
10. Zaretskiy L. Modified silicate binders. New developments and applications // *International journal of metalcasting*. 2016. № 10. P. 88–99.
11. Сычев М. М. Неорганические клеи. М.: Химия, 1986. 152 с.
12. Кузьменков М. И., Шалухо Н. М. Технология специальных цементов и композиционных материалов технического назначения. Минск: БГТУ, 2014. 257 с.
13. Мохор О. Н., Лукаш Е. В., Кузьменков М. И. Получение алюмосиликатной связки для композиционных материалов технического назначения // 71-я науч.-техн. конф. учащихся, студентов и магистрантов: тез. докл.: в 4 ч. Минск, 20–25 апр. 2020 г. Минск, 2020. Ч. 2. С. 235–236.
14. Пески формовочные. Общие технические условия: ГОСТ 2138–91. М.: Стандартинформ, 2005. 5 с.
15. Евлампиев А. А., Чернышев Е. А., Королев А. В. Общие положения и рекомендации при выборе процессов приготовления и составов формовочных смесей // *Литейное производство*. 2005. № 8. С. 10–13.

References

1. Gurlev V. G. *Organo- i alyumosilikatnyye svyazuyushchiye kompozitsii na osnove zhidkogo stekla dlya izgotovleniya sterzhney, form i protivoprigarnykh pokrytiy. Avtoref. dis. dokt. techn. nauk* [Organo- and aluminosilicate binder compositions based on liquid glass for the manufacture of rods, molds and non-stick coatings. Abstract of thesis doct. techn. sci.]. Chelyabinsk, 2002. 42 p.
2. Middleton J. Steel foundry moulding materials. *Brit. Foundryman*, 1970, no. 7, pp. 167–183.

3. Kukuy D. M., Andrianov N. V. *Teoriya i tekhnologiya liteynogo proizvodstva. Formovochnyye materialy i smesi* [Theory and technology of foundry production. Molding materials and mixtures]. Minsk, BNTU Publ., 2005. 361 p.
4. Gurlev V. G. Aluminum-silicate binder compositions for the manufacture of casting molds and rods in the production of cast blanks and socio-economic assessment of labor conditions. *Vestnik YuUrGU* [Bulletin of SUSU], 2008, no. 9, pp. 44–50 (In Russian).
5. Vasin Yu. P., Bortnikov M. M., Kryukova I. V., Gurlev V. G. Application of the modified liquid-glass binder for the purpose of improving the working conditions of knockers. *Liteynoye proizvodstvo* [Foundry production], 1987, no. 1, pp. 29–30 (In Russian).
6. Vasiliev V. A. *Fiziko-khimicheskiye osnovy liteynogo proizvodstva* [Physical and chemical bases of foundry production]. Moscow, Intermet Engineering Publ., 2001. 336 p.
7. Illarionov I. E., Petrova N. E. Features of the use of liquid-glass mixtures. *Vestnik ChGPU imeni I. Ya. Yakovleva* [Bulletin of the I. Ya. Yakovlev ChSPU], 2010, no. 4 (68), pp. 62–70 (In Russian).
8. Itkis Z. Ya., Gurlev V. G., Dvoryashina Yu. S. Application of modified liquid-glass binder for rods, molds and non-stick coatings. *Liteynoye proizvodstvo* [Foundry production], 1995, no. 4–5, pp. 40–41 (In Russian).
9. Gurlev V. G., Dvoryashina Yu. S. Theoretical foundations of the preparation of organo- and aluminosilicate binder compositions for casting rods and molds. *Trudy pyatogo s"ezda liteyshchikov Rossii* [Proceedings of the Fifth Congress of Foundry workers of Russia]. Moscow, 2001, pp. 352–354 (In Russian).
10. Zaretskiy L. Modified silicate binders. New developments and application. *International journal of metalcasting*, 2016, no. 10, pp. 88–99.
11. Sychev M. M. *Neorganicheskiye klei* [Inorganic adhesives]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 152 p.
12. Kuzmenkov M. I., Shalukho N. M. *Tekhnologiya spetsial'nykh tsementov i kompozitsionnykh materialov tekhnicheskogo naznacheniya* [Technology of special cements and composite materials for technical purposes]. Minsk, BSTU Publ., 2014. 257 p.
13. Mahor O. N., Lucash E. V., Kuzmenkov M. I. Getting aluminosilicate chords for composite materials for technical purposes. *71-ya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya uchaschikhhsya, studentov i magistrantov: tezisy dokladov: v 4 chastyakh* [71st scientific conference of students and undergraduates: in 4 parts]. Minsk, 2020, part 2, pp. 235–236 (In Russian).
14. GOST 2138–91. Moulding sands. General specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2005. 5 p. (In Russian).
15. Evlampiev A. A., Chernyshev E. A., Korolev A. V. General provisions and recommendations for the selection of preparation processes and compositions of molding mixtures. *Liteynoye proizvodstvo* [Foundry production], 2005, no. 8, pp. 10–13 (In Russian).

Информация об авторах

Шалухо Наталия Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shalukho@belstu.by

Лукаш Елена Вацлавовна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ellukash@belstu.by

Коридорова Анастасия Сергеевна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: koridorova.as@gmail.com

Information about the authors

Shalukho Natalia Mikhailovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shalukho@belstu.by

Lukash Elena Vatslavovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ellukash@belstu.by

Koridorova Anastasia Sergeevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: koridorova.as@gmail.com

Поступила 15.04.2021

УДК 676.038:676.017.44

А. А. Пенкин

Белорусский государственный технологический университет

ПЕРСПЕКТИВЫ РЕЦИКЛИНГА ТРУДНОРАЗВОЛОКНЯЕМОЙ МАКУЛАТУРЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ПОЛИАМИДАМИН-ЭПИХЛОРИДРИНОВЫЕ СМОЛЫ

В статье выполнен анализ тенденций сырьевого рынка вторичного волокнистого сырья и имеющихся в Республике Беларусь ресурсов трудноразволокняемой макулатуры, содержащей влагопрочные полиамидамин-эпихлоридриновые (РАЕ) смолы.

Установлено, что растущий спрос и высокие цены на массово используемые марки макулатуры, непрерывное совершенствование экологического законодательства, необходимость рационального использования вторичных материальных ресурсов, а также расширяющаяся сырьевая база вторичного трудноразволокняемого сырья обуславливают благоприятные перспективы его рециклинга. Отечественная сырьевая база вторичного влагопрочного сырья достаточно разнообразна и включает технологические отходы от производства и переработки следующих видов бумаги: бумаги документной, бумаги упаковочной с барьерными свойствами, бумаги для изготовления обоев на флизелиновой основе, бумаги-основы декоративных облицовочных материалов, бумаги и изделий санитарно-гигиенического назначения.

Показано, что одним из перспективных направлений интенсификации рециклинга трудноразволокняемой макулатуры является применение комбинированных активаторов роспуска, которые способствуют повышению скорости процесса разволокнения макулатуры, максимальному сохранению бумагообразующих свойств вторичных волокон, предотвращению щелочного потемнения бумажной массы. В результате достигается значительная экономия электроэнергии, повышение производительности оборудования и обеспечивается возможность относительно быстрой переработки трудноразволокняемой макулатуры с целью замены ею более дорогостоящих марок макулатуры в составе бумажной продукции без ухудшения качества последней.

Ключевые слова: влагопрочная макулатура, рециклинг, роспуск, комбинированные активаторы.

Для цитирования: Пенкин А. А. Перспективы рециклинга трудноразволокняемой макулатуры, содержащей полиамидамин-эпихлоридриновые смолы // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2. С. 159–165.

A. A. Penkin

Belarusian State Technological University

FUTURE PERSPECTIVES IN RECYCLING OF WET-STRENGTH PAPER CONTAINING POLYAMIDOAMINE-EPICHLOROHYDRIN RESINS

This article presents analysis of trends in the secondary fiber market of Republic of Belarus with a focus on wet-strength recovered paper and effective methods of its recycling.

It is noted that the secondary fiber market is currently characterized by a high cost and demand for common types of waste paper. As the cost and demand for secondary fiber increases, paper made with permanent wet-strength polyamidoamine-epichlorohydrin (PAE) resins becomes an important source of fiber. Another characteristic feature of the secondary fiber market is the steadily increasing amounts of wet-strength paper waste, which currently includes such paper grades as tissue, security paper, paper for decorative laminates, base paper of wallpaper, oil and grease resistance wrapping paper.

Recycling of wet-strength recovered paper often require a use of oxidative repulping aids. Thermal and alkali-activated peroxyulfates (peroxydisulfates or peroxymonosulfate) are proven eco-friendly repulping reagents that effectively defibered wet-strength paper. It was found that a further increase in the efficiency of peroxyulfates or other peroxy compounds can be achieved by combining their thermo-alkaline activation with chemical activators or co-oxidizers.

Key words: wet-strength paper, recycling, repulping aids, activated peroxosulfates.

For citation: A. A. Penkin Future perspectives in recycling of wet-strength paper containing polyamidoamine-epichlorohydrin resins. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 159–165 (In Russian).

Введение. Вторичное волокнистое сырье – макулатура представляет собой бумагу, картон или изделия из них, которые в виде отходов производства или после использования могут быть снова переработаны и использованы для изготовления бумаги, картона и другой продукции [1, 2].

Макулатура различных марок продолжает становиться все более значимым волокнистым полуфабрикатом, в целом составляя в настоящее время более половины мирового объема потребления всех видов волокнистого сырья [3]. Наряду с неуклонным ростом объемов переработки макулатуры отмечается также и расширение областей ее применения. В частности, макулатура находит применение как в производстве разнообразных упаковочных и санитарно-гигиенических видов бумаги и картона, газетной бумаги, так и в секторе более высококачественных, графических видов бумаги [4]. Можно ожидать, что эти тенденции с большой вероятностью не только сохранятся, но и усилятся в ближайшем десятилетии. Об этом свидетельствуют, например, данные Европейского обзора рынка вторичного волокна 2019 г. (European outlook on the recovered fiber market), согласно которому в странах Западной Европы до 2030 г. прогнозируется ежегодное снижение доли используемых первичных волокнистых полуфабрикатов на 0,3% в год и увеличение доли макулатуры на 0,5% в год, а в странах Восточной Европы – рост использования макулатуры более чем на 4% в год [5]. Также декларируется, что степень рециклинга бумажной и картонной упаковки в странах Европейского союза, согласно Правилам ЕС в отношении упаковки и отходов упаковки, к 2025 г. должна достичь 75%, а к 2030 г. – 85% [6].

Основными причинами роста объемов сбора и переработки макулатуры являются, в первую очередь, получение существенных экономических выгод, а также ощутимого экологического эффекта от использования вторичного волокна взамен первичных волокнистых полуфабрикатов. При этом использование макулатуры позволяет не просто сократить себестоимость картонно-бумажной продукции на 10–15% [7], а значительно уменьшить ее углеродный след и осуществить переход целлюлозно-бумажной отрасли к модели экономики замкнутого цикла, являющейся одной из важнейших составляющих в достижении целей устойчивого развития [7, 8].

Повышенный интерес к макулатурному сырью отмечается не только на мировом, но и на региональном уровне. В частности, в Российской Федерации в течение ряда последних лет на фоне политики импортозамещения вводились

дополнительные мощности по производству гофрокартона/тарного картона, являющегося важнейшим потребителем вторичного волокна, например, в 2018 г. – 0,5 млрд м², в 2019 г. – 1,1 млрд м². В результате этого уже в 2019 г. получить достаточный объем макулатуры для загрузки мощностей стало невозможно [7]. Дефицит макулатурного сырья в еще большей степени обострился в 2020 г. в результате ограничительных мер по причине COVID-19, вызвавших как уменьшение объемов образования макулатуры, так и ее сбора, а также усложнение логистических цепочек доставки потребителю [7, 9]. Особенно это характерно для макулатуры «высоких марок» – отходов бумаги для письма и печати, книжно-журнальной макулатуры [7]. По состоянию на начало 2021 г. суммарная установленная мощность технологических линий по переработке макулатуры в Российской Федерации достигла 5,8 млн т/г, объем сбора макулатуры не превышал 4,5 млн т/г. Таким образом, сложившийся дефицит предложения макулатуры у крупнейшего торгового партнера Республики Беларусь – Российской Федерации по состоянию на начало 2021 г. может быть оценен на уровне 1,3–1,4 млн т/г [10]. В результате высокий спрос на макулатурное сырье со стороны производителей картонно-бумажной продукции в условиях недостаточного предложения заготовителями макулатуры вызвал кратное повышение ее стоимости – в 3 и более раза.

Основная часть. Резкий рост стоимости макулатуры в настоящее время в полной мере характерен и для сырьевого рынка Республики Беларусь, однако все же внутренняя цена на макулатуру в республике ниже, чем на экспортных рынках. Вследствие высокого спроса на макулатуру на внешних рынках и отмеченную разницу в цене в 2020 г. в Республике Беларусь произошло трехкратное увеличение экспорта макулатурного сырья к уровню 2019 г. Массовый вывоз макулатуры за пределы республики привел к тому, что макулатуроперерабатывающие предприятия республики и концерна «Беллесбумпром» испытали острый дефицит в сырье для производства картонно-бумажной и упаковочной продукции.

Учитывая, что макулатура для многих предприятий отрасли является единственным и стратегическим сырьем для производства картонно-бумажной продукции с высокой добавленной стоимостью, 5 мая 2021 г. было принято постановление Совета Министров Республики Беларусь № 263 «О лицензировании экспорта регенерируемых бумаги или картона (макулатуры и отходов)» [11]. Введение данных временных ограничительных мер будет способствовать сокращению необоснованного экспорта макулатуры

из страны и обеспечению доступности сырьевых ресурсов для ритмичной работы отечественных картонно-бумажных предприятий отрасли. Необходимо отметить, что в последние годы подобные ограничительные меры в Республике Беларусь вводились неоднократно (в 2020 г., дважды в 2018, 2017 и в 2016 г.). Это указывает на системный характер проблемы, связанной с обеспеченностью предприятий макулатурным сырьем в требуемом количестве.

В условиях растущего спроса и высоких цен на массово используемые марки макулатурного сырья, непрерывного совершенствования экологического законодательства и необходимости рационального использования вторичных материальных ресурсов особую значимость приобретают вопросы эффективного рециклинга тех марок макулатуры, которые на сегодняшний день перерабатываются с трудом или не перерабатываются вообще.

К трудноразволокняемой макулатуре относятся отходы производства и потребления различных видов бумаги и картона, а также изделий на их основе: бумага и картон, изготовленные с применением влагопрочных смол – влагопрочная макулатура, бумага с односторонним или двухсторонним полимерным покрытием (полиэтиленовым, полипропиленовым, поливинилхлоридным, латексным и др.), кашированная фольгой, многослойная упаковка типа тетрапак, силиконизированная антиадгезионная бумага, пришедшие в негодность денежные знаки и др. [12].

Переработка трудноразволокняемой макулатуры в виде бумаги с покрытием, силиконизированной бумаги, упаковки тетрапак требует не только надлежащей системы организации заготовки данного макулатурного сырья, но и специальных технологических линий по ее рециклингу, достаточно дорогостоящих. Например, во втором квартале 2021 г. в Республике Беларусь на базе ОАО «Пуховичская картонная фабрика» планируется завершение проекта стоимостью около 2 млн евро, который предусматривает организацию технологического процесса переработки макулатуры на основе упаковки тетрапак [13].

Рециклинг трудноразволокняемой влагопрочной макулатуры с точки зрения аппаратурного оформления является менее требовательным, поскольку он может быть реализован на базе уже имеющегося производственного оборудования или без существенной реконструкции технологического потока. В данном случае технико-экономическая эффективность переработки влагопрочной макулатуры во многом определяется видом и количеством используемых специальных химикатов, а также температурно-щелочными условиями их применения.

Актуальность эффективного рециклинга влагопрочной макулатуры, на наш взгляд, определяется не только высокими ценами на массово используемые марки макулатуры, возрастающими потребностями производителей в данном виде сырья, важными экологическими аспектами, но и связана с расширяющейся сырьевой базой влагопрочной макулатуры, как на мировом и региональном уровнях, так и на местном уровне.

Отмечается [14], что в долгосрочной перспективе наиболее интенсивный рост мировых объемов производства будет приходиться на санитарно-гигиенические и упаковочные виды бумаги и картона. Так, при среднем прогнозируемом до 2030 г. росте мирового спроса на бумагу и картон в целом на величину около 1% в год ежегодное увеличение спроса на санитарно-гигиенические виды бумаги ожидается на уровне около 3% [3]. При этом многие санитарно-гигиенические, а также некоторые упаковочные виды бумаги и картона выпускаются с использованием влагопрочных, в основном РАЕ, смол, обеспечивающих им необходимые эксплуатационные свойства за счет повышения прочности во влажном состоянии [15–17].

В Республике Беларусь также можно констатировать неуклонное расширение ассортимента и объемов производства бумаги с использованием влагопрочных РАЕ-смол в течение ряда последних лет, а растущие количества образующихся технологических отходов требуют применения эффективных способов их рециклинга.

В настоящее время бумагу с использованием влагопрочных РАЕ-смол выпускают в Республике Беларусь на нескольких предприятиях:

- УП «Бумажная фабрика» Гознака;
- РУП «Завод газетной бумаги»;
- ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин»;
- ОАО «Бумажная фабрика «Спартак»;
- Добрушская бумажная фабрика «Герой труда»;
- ООО «Мюникс».

На УП «Бумажная фабрика» Гознака традиционно с применением влагопрочных смол выпускаются различные марки бумаги документной. В 2015 г. на предприятии был организован выпуск нового вида продукции – бумаги упаковочной с барьерными свойствами (ТУ ВУ 600017868.081). Она предназначена для ручного и автоматического упаковывания пищевых продуктов, бакалейных и парфюмерно-косметических товаров, медицинских препаратов, промышленных товаров и другой продукции, для выстилания и изготовления комбинированной упаковки, для каширования алюминиевой

фольгой. В зависимости от назначения и показателей качества бумага изготавливается влагопрочной или жировлагостойкой. Технологическими особенностями этой бумаги являются использование в композиционном составе бумажной массы влагопрочной РАЕ-смолы, а также дополнительная поверхностная проклейка бумаги специальным составом для придания высоких барьерных свойств.

На РУП «Завод газетной бумаги» (г. Шклов) в 2016 г. введена в эксплуатацию вторая бумагоделательная машина в рамках реализации проекта «Создание производства бумаги-основы декоративных облицовочных материалов, мощность 30 тыс. тонн в год». Бумага-основа декоративных облицовочных материалов (ТУ ВУ 790282162.011–2015) предназначена для получения декоративных пленочных материалов, используемых для отделки древесных плит. Она имеет сложный композиционный состав по волокну и минеральным компонентам, а также содержит большое количество влагопрочной РАЕ-смолы, обеспечивающей безобрывность при прохождении пропиточной машины в процессе изготовления из нее пленочных материалов для ламинирования древесных плит. Первые партии бумаги были получены в 2020 г., в настоящее время осуществляются технологические работы по освоению проектных мощностей.

Добрушская бумажная фабрика «Герой труда», входящая в холдинг «Белорусские обои», выпускает широкий ассортимент бумаги, к числу которых относятся различные марки обоевой бумаги, включая бумагу для изготовления обоев на флизелиновой основе (ТУ ВУ 100063724.035–2012). В композиционный состав последней для придания необходимых функциональных свойств конечной продукции вводят синтетические волокна и влагопрочную РАЕ-смолу.

ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» и ОАО «Бумажная фабрика «Спартак» являются крупнейшими переработчиками макулатурного сырья в Республике Беларусь и предприятиями, выпускающими санитарно-гигиенические и упаковочные виды бумаги и картона, включая влагопрочную бумагу для изготовления полотенец, салфеток, носовых платков и изделия из нее. Еще одним предприятием, специализирующемся на выпуске санитарно-гигиенических видов бумаги, как обычных, так и влагопрочных, является ООО «Мюникс». Помимо бумаги-основы для изготовления полотенец и салфеток со средней влагопрочностью до 20–25% оно выпускает также бумагу-основу с высокой влагопрочностью – до 35–40%, предназначенную для поддержания гигиены вымени крупного рогатого

скота в животноводческом комплексе. Необходимые значения прочности во влажном состоянии для бумаги-основы и изделий санитарно-гигиенического назначения достигаются на перечисленных предприятиях путем использования влагопрочных РАЕ-смол.

Анализ предприятий Республики Беларусь, выпускающих влагопрочные виды бумаги, свидетельствует о том, что отечественная база вторичного влагопрочного сырья достаточно широка, разнородна и включает технологические отходы от производства и переработки следующих видов бумаги: документной, упаковочной с барьерными свойствами, для изготовления обоев на флизелиновой основе, бумаги-основы декоративных облицовочных материалов, бумаги и изделий санитарно-гигиенического назначения. Каждый из этих вторичных волоконистых материалов имеет свои особенности композиционного состава, структуры листа, сорбционных свойств, отличается применяемыми вспомогательными веществами и содержанием влагопрочных смол, имеет различные значения показателей разрушающего усилия во влажном состоянии и влагопрочности.

В настоящее время образующиеся на предприятиях отрасли влагопрочные технологические отходы от производства и переработки бумаги либо с трудом и длительно перерабатываются, либо накапливаются на внутренних площадках. Поэтому разработка эффективных способов рециклинга влагопрочной макулатуры имеет высокую практическую значимость.

Обращаясь к мировому опыту в области переработки влагопрочной макулатуры можно отметить, что с целью интенсификации разволокнения макулатуры на первичной и важнейшей стадии ее рециклинга – стадии роспуска в гидроразбивателе – используются различные вспомогательные химикаты, вызывающие окислительную деструкцию влагопрочной РАЕ-смолы [15, 18, 19].

Эффективными химикатами для ускорения роспуска влагопрочной макулатуры долгое время являлись гипохлориты натрия NaClO или кальция Ca(ClO)_2 , используемые в кислой или щелочной среде [19–22]. Однако их применение сопровождается образованием в процессе роспуска макулатуры и последующим накоплением в сточных водах бумажного производства таких токсичных веществ, как хлороформ, тетрахлордидибензодиоксин, адсорбируемые органические галогениды [12, 21, 22]. Ввиду возрастающих экологических требований гипохлориты впоследствии были заменены другими более экологичными бесхлорными окислителями – пероксосульфатами щелочных металлов [21–23].

Пероксосульфаты в определенных температурно-щелочных условиях, способствующих их активации, являются достаточно эффективными активаторами роспуска влагопрочной макулатуры, но в то же время они уступают по скорости роспуска отмеченным выше гипохлоритам [19, 23].

Одним из перспективных направлений интенсификации рециклинга трудноразволокняемой макулатуры, на наш взгляд, является повышение эффективности пероксосульфатов или других пероксосоединений путем совмещения их температурно-щелочной активации с химическими методами активации. При этом в качестве химического компонента целесообразно использовать вещества, которые обладают необходимым окислительным потенциалом, то есть способные вызывать окислительную деструкцию влагопрочной РАЕ-смолы. Применение комбинированных активаторов роспуска на базе системы окислителей будет способствовать повышению скорости процесса роспуска трудноразволокняемой макулатуры, максимальному сохранению бумагообразующих свойств вторичных волокон и предотвращать щелочное потемнение бумажной массы. В случае рециклинга трудноразволокняемой макулатуры с низкой поверхностной впитываемостью воды (высокой степенью проклейки) ускоренный транспорт жидкой фазы, содержащей комбинированные активаторы роспуска, может достигаться за счет использования в процессе роспуска поверхностно-активных веществ, улучшающих смачивание поверхности перерабатываемого вторичного сырья.

В качестве примера, подтверждающего высокую эффективность комбинированных активаторов роспуска, можно привести результаты внедрения на УП «Бумажная фабрика» Гознака в 2020 г. нового способа роспуска влагопрочной макулатуры (авторы: Пенкин А. А. и др.). На предприятии организован эффективный рециклинг трудноразволокняемой макулатуры в виде

технологических отходов производства различных марок бумаги документной, бумаги упаковочной с барьерными свойствами на обеих технологических потоках. При этом продолжительность роспуска трудноразволокняемой макулатуры на потоке низкой концентрации в среднем сокращена в 2 раза, на потоке высокой концентрации переработка влагопрочного сырья освоена впервые. В результате достигнута значительная экономия электроэнергии, повышение производительности оборудования и возможность относительно быстрой переработки дополнительных количеств трудноразволокняемой макулатуры с целью замены ею более дорогостоящих марок макулатуры в композиционном составе выпускаемой на предприятии бумажной продукции без ухудшения качества последней.

Заключение. Растущий спрос и высокие цены на массово используемые марки макулатуры, непрерывное совершенствование экологического законодательства, необходимость рационального использования вторичных материальных ресурсов, а также расширяющаяся сырьевая база вторичного трудноразволокняемого сырья обеспечивают благоприятные перспективы его рециклинга.

Технико-экономическая эффективность и продолжительность процесса рециклинга влагопрочной макулатуры, содержащей РАЕ-смолы, во многом определяется видом и количеством используемых специальных химикатов – активаторов роспуска, а также температурно-щелочными условиями их применения.

Одним из перспективных направлений интенсификации рециклинга трудноразволокняемой макулатуры является применение комбинированных активаторов роспуска, которые способствуют повышению скорости процесса разволокнения макулатуры, максимальному сохранению бумагообразующих свойств вторичных волокон, предотвращению щелочного потемнения бумажной массы.

Список литературы

1. Пузырёв С. С. Ресурсосберегающая технология переработки макулатуры. Часть 1 // ЛесПромИнформ. 2006. № 3 (34). С. 104–109.
2. Paper, board, pulps and related terms – Vocabulary – Part 4: Paper and board grades and converted products: ISO 4046-4:2016. Geneva, ISO Central Secretariat, 2016. 36 p.
3. Suhonen T., Oksanen N. Future outlook for the forest industry [Electronic resource] // Swedish Association of Pulp and Paper Engineers (SPCI). 2016. Convention. URL: http://www.spci.se/shared/files/SPCI_forest_industry_future_scenarios_FINAL.pdf (date of access: 03.03.2017).
4. Пузырёв С. С. Ресурсосберегающая технология переработки макулатуры. Часть 2 // ЛесПромИнформ. 2006. № 5 (36). С. 90–97.
5. Lindborg H. European outlook on the recovered fiber market [Electronic resource] // Recycling today. 2019. May 31. URL: <https://www.recyclingtoday.com/article/european-outlook-on-the-recovered-fiber-market/> (date of access: 03.04.2021).

6. Packaging waste. EU rules on packaging and packaging waste, including design and waste management [Electronic resource] // European Commission. 2018. URL: https://ec.europa.eu/environment/topics/waste-and-recycling/packaging-waste_en#ecl-inpage-512 (date of access: 03.05.2021).
7. Вильде О. Макулатурный потенциал. Что сдерживает переработку вторсырья [Электронный ресурс] // СБЕР Про Медиа. 2020. URL: <https://sber.pro/publication/makulturnyi-potentsial-cto-sderzhivaet-pererabotku-vtorsyrya> (дата обращения: 03.04.2021).
8. Better Practices, Better Planet 2020 Sustainability Report [Electronic resource] // American Forest and Paper Association. 2020. URL: https://sustainability.afandpa.org/wp-content/uploads/2020/07/AFPA_2020_Sustainability_Report-web.pdf?utm_source=website&utm_medium=button&utm_campaign=sustainability (date of access: 03.05.2021).
9. Рынок тарного картона [Электронный ресурс] // Высшая школа экономики Национального исследовательского университета. 2020. URL: https://dcenter.hse.ru/data/2021/02/23/1393504243/Рынок_тарного_картона-2020.pdf (дата обращения: 03.05.2021).
10. Российские переработчики макулатуры обратились к главе правительства [Электронный ресурс] // Ассоциация «Лига переработчиков макулатуры». 2021. URL: <https://www.liga-pm.ru/novosti/rossijskie-pererabotchiki-makulaturyi-obratilis-k-glave-pravitelstva.html> (дата обращения: 03.05.2021).
11. Постановление Совета Министров Республики Беларусь от 5 мая 2021 г. № 263 «О лицензировании экспорта регенерируемых бумаги или картона (макулатуры и отходов)» [Электронный ресурс] // Нац. правовой Интернет-портал Респ. Беларусь. 2021. 7 мая. URL: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=C22100263&p1=1> (дата обращения: 08.05.2021).
12. Особенности переработки трудноразволокняемой макулатуры / С. С. Пузырёв [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2006. № 10. С. 40–44.
13. Ануфриева О. Тетрапак начнут перерабатывать в Беларуси [Электронный ресурс] // Издательский дом «Звезда». 2020. URL: <https://zvezda.by/ru/news/20201208/1607417947-tetrapak-nachnut-pererabatyvat-v-belarusi> (дата обращения: 04.05.2021).
14. Effect of pulp properties, drying technology, and sustainability on bath tissue performance and shelf price / Yuhan Wang [et al.] // BioResources. 2019. Vol. 14, no. 4. P. 9410–9428.
15. Paper strength development and recyclability with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) / Su Jielong [et al.] // BioResources. 2012. Vol. 7, no. 1. P. 913–924.
16. Obokata T., Isogai A. The mechanism of wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. Vol. 302. P. 525–531.
17. Lindström T., Wågberg L., Larsson T. O. On the nature of joint strength in paper – a review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing // 13th Fundamental Research Symposium, Cambridge, sept. 11–16, 2005 / Pulp and Paper Fundamental Research Society. Bury, 2005. Vol. 1. P. 457–562.
18. Holik H. Handbook of Paper and Board. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co., 2013. 992 p.
19. Hagiopol C., Johnston J. W. Chemistry of Modern Papermaking. Georgia-Pacific Chemicals LLC. 2012. 415 p.
20. Gigac J., Fiserova M., Osvaldik Z. Recycling of wet-strength paper // Wood research. 2005. Vol. 50, no. 3. P. 73–84.
21. Siqueira E. J. Polyamidoamine epichlorohydrin-based papers: mechanisms of wet strength development and paper repulping: thèse Pour obtenir le grade de docteur de L`université de Grenoble [Electronic resource]. 2012. URL: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00952991/document> (date of access: 11.10.2018).
22. Fischer S. A. Repulping wet-strength paper // TAPPI Journal. 1997. Vol. 80, no. 11. P. 141–147.
23. Espy H. H. Persulfates as repulping reagents for neutral/alkaline wet-strength broke // TAPPI Journal. 1993. Vol. 76, no 2. P. 139–141.

References

1. Puzyrev S. S. Resource-saving technology for recycling waste paper. Part 1. *LesPromInform*. [LesPromInform], 2006, no. 3 (34), pp. 104–109 (In Russian).
2. ISO 4046-4:2016. Paper, board, pulps and related terms – Vocabulary – Part 4: Paper and board grades and converted products. Geneva, ISO Central Secretariat, 2016. 36 p.
3. Suhonen T., Oksanen N. Future outlook for the forest industry. Available at: http://www.spci.se/shared/files/SPCI_forest_industry_future_scenarios_FINAL.pdf (accessed 03.03.2017).
4. Puzyrev S. S. Resource-saving technology for recycling waste paper. Part 2. *LesPromInform*. [LesPromInform], 2006, no. 5 (36), pp. 90–97 (In Russian).
5. Lindborg H. European outlook on the recovered fiber market. Available at: <https://www.recyclingtoday.com/article/european-outlook-on-the-recovered-fiber-market/> (accessed 03.04.2021).

6. Packaging waste. EU rules on packaging and packaging waste, including design and waste management. Available at: https://ec.europa.eu/environment/topics/waste-and-recycling/packaging-waste_en#ecl-inpage-512 (accessed 03.05.2021).

7. Vil'de O. *Makulturnyy potentsial. Chto sderzhivayet pererabotku vtorsyr'ya* [Waste paper potential. What is holding back the recycling of waste paper]. Available at: <https://sber.pro/publication/makulturnyyipotentsial-chto-sderzhivaet-pererabotku-vtorsyria> (accessed 03.04.2021).

8. Better Practices, Better Planet 2020 Sustainability Report. Available at: https://sustainability.afandpa.org/wp-content/uploads/2020/07/AFPA_2020_Sustainability_Report-web.pdf?utm_source=web-site&utm_medium=button&utm_campaign=sustainability (accessed 03.05.2021).

9. *Rynok tarnogo kartona* [Containerboard market]. Available at: https://dcenter.hse.ru/data/2021/02/23/1393504243/Рынок_тарного_картона-2020.pdf (accessed 03.05.2021).

10. *Rossiyskiye pererabotchiki makulatury obratilis' k glave pravitel'stva* [Russian recyclers of waste paper appealed to the head of government]. Available at: <https://www.liga-pm.ru/novosti/rossijskie-pererabotchiki-makulaturyi-obratilis-k-glave-pravitelstva.html> (accessed 03.05.2021).

11. *Postanovleniye Soveta Ministrov Respubliki Belarus' ot 5 maya 2021 g. № 263 "O litsenzirovanii eksporta regeneriruemyykh bumagi ili kartona (makulatury i otkhodov)"* [Resolution of the Council of Ministers of the Republic of Belarus dated May 5, 2021. No. 263 "On licensing the export of recyclable paper or cardboard (waste paper and waste)"]. Available at: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=C22100263&p1=1> (accessed 08.05.2021).

12. Puzyrev S. S., Tyurin E. T., Loginova T. V., Kovaleva O. P. Recycling of waste paper hard to defiber. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Pulp. Paper. Board], 2006, no. 10, pp. 40–44 (In Russian).

13. Anufrieva O. *Tetrapak nachnut pererabatyvat' v Belarusi* [Tetra Pak will be recycled in Belarus]. Available at: <https://zviazda.by/ru/news/20201208/1607417947-tetrapak-nachnut-pererabatyvat-v-belarusi> (accessed 04.05.2021).

14. Wang Yu., Zambrano F., Venditti R., Dasmohapatra S., Assis T. D., Reisinger L., Pawlak J., Gonzalez R. Effect of pulp properties, drying technology, and sustainability on bath tissue performance and shelf price. *BioResources*, 2019, vol. 14, no. 4, pp. 9410–9428.

15. Su J., Mosse K. J. W., Sharman S., Batchelor W., Garnier G. Paper strength development and recyclability with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE). *BioResources*, 2012, vol. 7, no. 1, pp. 913–924.

16. Obokata T., Isogai A. The mechanism of wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, vol. 302, pp. 525–531.

17. Lindström T., Wågberg L., Larsson T. O. On the nature of joint strength in paper – a review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing. *13th Fundamental Research Symposium*. Bury, 2005, vol. 1, pp. 457–562.

18. Holik H. *Handbook of Paper and Board*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co., 2013. 992 p.

19. Hagiopol C., Johnston J. W. *Chemistry of Modern Papermaking*. Georgia-Pacific Chemicals LLC. 2012. 415 p.

20. Gigac J., Fiserova M., Osvaldik Z. Recycling of wet-strength paper. *Wood research*, 2005, vol. 50, no. 3, pp. 73–84.

21. Siqueira E. J. *Polyamidoamine epichlorohydrin-based papers: mechanisms of wet strength development and paper repulping: thèse Pour obtenir le grade de docteur de L'université de Grenoble*. Available at: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00952991/document> (accessed 11.10.2018).

22. Fischer S. A. Repulping wet-strength paper. *TAPPI Journal*, 1997, Vol. 80, no. 11, pp. 141–147.

23. Espy H. H. Persulfates as repulping reagents for neutral/alkaline wet-strength broke. *TAPPI Journal*, 1993, vol. 76, no. 2, pp. 139–141.

Информация об авторе

Пенкин Антон Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: penkin@belstu.by

Information about the author

Penkin Anton Anatol'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemical Wood Processing, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: penkin@belstu.by

Поступила 15.05.2021

УДК 620,667.6

А. Н. Потапчик, А. Л. Егорова, Д. А. Гринюк
Белорусский государственный технологический университет

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ АППАРАТОВ ПЕРЕРАБОТКИ КАЛИЙНЫХ РУД

Целью работы является расчет долговечности ряда полимерных покрытий различного состава, предназначенных для антикоррозионной защиты основного технологического оборудования сильвинитовой обогатительной фабрики.

Приведен краткий обзор методов исследования антикоррозионной эффективности лакокрасочных покрытий, из которого следует, что электрохимические показатели являются наиболее информативными и могут быть использованы как для оценки антикоррозионных свойств покрытий, так и для расчета их долговечности. Исследован процесс изменения физико-механических (адгезии и прочности при ударе) и электрохимических (приведенного сопротивления и емкости) свойств полимерных покрытий под воздействием эксплуатационных факторов в аппаратах обогащения калийных руд.

Предложена методика расчета долговечности полимерных покрытий, основанная на определении величины емкостно-частотного коэффициента при различной продолжительности воздействия агрессивной среды. Увеличение численного значения этого показателя соотносится с развитием процесса подпленочной коррозии: при достижении некоторого его значения под покрытием обнаруживаются очаги коррозионного разрушения, что может являться критерием «отказа» полимерного покрытия при расчете его долговечности.

Выполнен прогноз долговечности пяти полимерных покрытий различной химической природы в рабочих условиях аппаратов участка обогащения калийных руд: сгустителей типа «Брандес», «Дорр» и шнековой мешалки. Установлено, что наиболее долговечным является эпоксиноволачное покрытие, которое способно обеспечить надежную антикоррозионную защиту аппаратов переработки сильвинитовой руды: долговечность в условиях работы сгустителя «Брандес» составляет 13,6 лет, мешалки шнековой – 4,6 лет, в случае воздействия только паровоздушной фазы долговечность покрытия увеличивается до 44 лет.

Ключевые слова: полимерные покрытия, прогноз долговечности, емкость покрытия, емкостно-частотный коэффициент, адгезия, прочность при ударе.

Для цитирования: Потапчик А. Н., Егорова А. Л., Гринюк Д. А. Прогнозирование долговечности полимерных покрытий аппаратов переработки калийных руд // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 166–174.

A. N. Potapchik, A. L. Egorova, D. A. Grinuk
Belarusian State Technological University

PREDICTION OF THE DURABILITY OF POLYMER COATINGS IN POTASSIUM ORE PROCESSING MACHINE CONDITIONS

The aim of the work is to predict the durability of a polymer coatings intended for anticorrosion protection of potassium ore processing machine.

A brief review of methods for studying the anticorrosive efficiency of paint coatings is given, from which it follows that electrochemical properties are the most informative and can be used for both assessing the anticorrosive properties of coatings and calculating their durability. The process of changing the physicomachanical (adhesion and impact resistance) and electrochemical (resistance and capacitance) properties of polymer coatings under the influence of operating factors was investigated.

A method for calculating the durability of polymer coatings is proposed. It is based on determining the value of the capacitance-frequency coefficient at various durations of exposure time to an aggressive environment. An increase in the numerical value of the capacitance-frequency coefficient under the influence of an aggressive environment correlates with the development of the underfilm corrosion process.

The forecast of the durability of five polymer coatings was carried out. It was established that the most durable is the epoxy novolac coating, which is able to provide reliable anti-corrosion protection: the durability under the operating conditions of the Brandes thickener is 13.6 years, the screw mixer – 4.6 years, in case of exposure only to the vapor-air phase, the durability of the coating increases to 44 years.

Key words: polymer coatings, lifetime prediction, coating capacitance, capacitance-frequency ratio, adhesion, impact resistance.

For citation: Potapchik A. N., Egorova A. L., Grinuk D. A. Prediction of the durability of polymer coatings in potassium ore processing machine conditions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 166–174 (In Russian).

Введение. Защита оборудования и металлических конструкций от коррозии в различных отраслях промышленности не перестает быть актуальной задачей, так как среднемировые потери от коррозионного разрушения составляют около 3,4% от валового внутреннего продукта [1]. Решение данной проблемы видится в использовании высококачественных полимерных покрытий, позволяющих не только продлить срок службы аппаратов и металлоконструкций, но и в некоторых случаях заменить дорогостоящую нержавеющую сталь более доступной конструкционной.

Одним из крупнейших валообразующих предприятий Республики Беларусь является ОАО «Беларуськалий», занимающееся производством калийных удобрений. Основными технологическими аппаратами участков обогащения калийных руд являются сгустители типа «Брандес» и «Дорр», шнековый растворитель, вакуумный кристаллизатор, оборудованные перемешивающими устройствами [2]. Рабочая среда в этих аппаратах – суспензия рудного материала в насыщенном водном растворе солей (преимущественно NaCl, KCl) и растворяющем щелоче.

Полимерные покрытия, нанесенные на внутренние поверхности таких аппаратов, могут испытывать влияние следующих агрессивных факторов [2]:

- температура, достигающая 107°C;
- химическое воздействие растворов NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂;
- абразивное воздействие суспензии.

Известно, что определение долговечности полимерных покрытий может осуществляться при натуральных или ускоренных лабораторных испытаниях [3]. Первый способ дает возможность учесть все эксплуатационные факторы, однако без применения специальных методов расчета продолжительность испытаний будет равна сроку службы материала. Второй способ позволяет значительно сократить длительность исследований за счет увеличения интенсивности воздействия эксплуатационных факторов, при условии сохранения механизма разрушения лакокрасочного покрытия неизменным.

В исследуемом процессе увеличить интенсивность факторов (температура, концентрация солей) не представляется возможным, так как рабочие условия в аппаратах переработки

калийных руд и без того являются пограничными (насыщенные растворы при температуре кипения). Увеличение абразивного воздействия или применение избыточного давления с целью повышения температуры кипения не является целесообразным, так как в данном случае произойдет изменение механизма разрушения полимерного покрытия.

В связи с вышесказанным ускоренное определение срока службы покрытий в аппаратах переработки калийных руд может быть выполнено посредством испытания в натуральных условиях с применением методов прогнозирования долговечности. В указанном случае процедура прогнозирования срока службы состоит из установления вида зависимости, описывающей изменение характеристического свойства покрытия от продолжительности воздействия эксплуатационных факторов, и кинетических особенностей данного процесса. Характеристическим свойством может служить любой доступный к определению показатель, по изменению которого в процессе эксплуатации можно судить о долговечности покрытия.

Так как основным назначением антикоррозионных лакокрасочных покрытий является защита металла от коррозии, в качестве характеристического показателя необходимо выбирать тот, который непосредственно описывает состояние системы металл – полимерное покрытие. Из литературных источников [3–8] известно, что этому критерию в разной степени отвечают следующие электрохимические показатели, измеряемые постоянными и переменными методами: электрическое сопротивление, электрическая емкость, тангенс угла диэлектрических потерь, величины токов коррозии, поляризационные характеристики. Однако большое омическое сопротивление современных покрытий, толщина которых может достигать 2000 мкм, ограничивает или даже вовсе делает невозможным применение постоянных методов. Поэтому основные электрохимические измерения полимерных покрытий в настоящее время проводятся на переменном токе: емкостно-омический метод и электрохимическая импедансная спектроскопия [5, 7–12].

В данной работе прогнозирование долговечности проведено с помощью авторской методики, в основе которой лежит измерение емкости системы металл – полимерное покрытие

при различных частотах переменного тока с последующим расчетом емкостно-частотного коэффициента, величина которого характеризует защитные функции покрытия.

Цель работы – выполнить прогноз долговечности полимерных покрытий, предназначенных для антикоррозионной защиты основного технологического оборудования силивинитовой обогатительной фабрики.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

– размещение и выдержка полимерных покрытий в течение трех интервалов экспонирования в аппаратах переработки силивинитовой руды (сгустители «Брандес» и «Дорр», мешалка шнековая) на силивинитовой обогатительной фабрике четвертого рудоуправления ОАО «Беларуськалий»;

– оценка изменения физико-механических и электрохимических свойств полимерных покрытий после первого, второго и третьего интервалов экспонирования;

– расчет емкостно-частотных коэффициентов, установление кинетических особенностей их изменения и прогнозирование долговечности полимерных покрытий.

Основная часть. В работе исследованы полимерные покрытия различной химической природы (табл. 1), имеющие толщину от 400 до 2000 мкм в зависимости от рекомендаций производителей.

Таблица 1

Исследуемые образцы полимерных покрытий

Обозначение	Химическая природа пленкообразующей системы		Толщина, мкм
	основа	отвердитель	
А	Эпоксиполиэфирная	Амин	1000
Б	Полиэфирная	Органический пероксид, изиоцианат	2000
В	Эпоксиполиэфирная	Амин	1000
Г	Полиэфирная	Органический пероксид	2000
Д	Эпоксидная	Амин	400

Закрепление образцов в аппаратах осуществлялось с помощью коррозионностойкой титановой проволоки. В аппарате «Брандес» и шнековой мешалке пластины экспонировались при погружении в рабочий раствор, а в аппарате «Дорр» – в паровоздушную фазу. Продолжительность времени экспонирования по интервалам представлена в табл. 2.

Таблица 2

Продолжительность экспонирования полимерных покрытий в промышленных условиях

Интервал экспонирования	Место установки / продолжительность экспонирования, ч		
	Брандес	Дорр	Шнековая мешалка
1	820	820	820
2	4920	4920	2530
3	2685	2685	2650
Суммарно, ч	8425	8425	6000

По истечении соответствующих интервалов экспонирования часть пластин извлекали и измеряли их физико-механические и электрохимические свойства.

Адгезию покрытий определяли методом отрыва по ГОСТ 32299–2013 «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва» [13], прочность при ударе – по ГОСТ 4765–73 «Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе» [14].

Емкость окрашенных стальных пластин измеряли в соответствии с I–V методом [15] в диапазоне частот переменного тока $F = 500–2\,000\,000$ Гц после дополнительного воздействия 3%-ного водного раствора NaCl в течение 24 ч.

Приведенное сопротивление покрытий определяли путем экстраполяции функции, описывающей зависимость сопротивления покрытия от частоты переменного тока в интервале частот 500–2 000 000 Гц, до значения частоты тока 0,1 Гц с последующим умножением полученного значения сопротивления на площадь покрытия в области измерений (7,065 см² во всех случаях).

Измеренные значения емкости использовались для расчета емкостно-частотных коэффициентов $K_{F,C}$, величина которых служит мерой уровня защитных свойств лакокрасочных покрытий:

$$K_{F,C} = \bar{C} \cdot \left(\sum_{i=1}^N \frac{C_i}{C_{\min}} \right) / N, \quad (1)$$

где \bar{C} – средневзвешенная величина емкости окрашенной стальной пластины в выбранном частотном диапазоне, Ф; N – количество измерений в выбранном частотном диапазоне; C_i – величина емкости окрашенной стальной пластины при частоте переменного тока F_i , входящей в выбранный частотный диапазон, Ф; C_{\min} – минимальная величина емкости окрашенной стальной пластины, наблюдаемое в выбранном частотном диапазоне, Ф.

Зависимость емкостно-частотного коэффициента $K_{F,C}$ от времени экспонирования T в эксплуатационном интервале имеет вид

$$K_{F,C} = e^{a + b \cdot T^n}, \quad (2)$$

где a – коэффициент, зависящий от величины $K_{F,C}$ в начальный момент времени; b, n – коэффициенты, зависящие от агрессивности воздействия эксплуатационных факторов и устойчивости покрытия к такому воздействию.

Возрастание величины емкостно-частотного коэффициента $K_{F,C}$ под воздействием электролитов соотносится с развитием процесса подпленочной коррозии: при достижении некоторого значения емкостно-частотного коэффициента, обозначаемого $K_{F,C}^{кр}$, под покрытием визуально обнаруживаются очаги коррозионного разрушения, что может являться критерием «отказа» полимерного покрытия, т. е. достижением предельно допустимого уровня утраты защитного действия.

Критическое значение емкостно-частотного коэффициента зависит от природы полимерного материала и особенностей его адгезионного взаимодействия с металлической подложкой: величины адгезии и характера разрушения материала (табл. 3).

Таблица 3

Критические значения емкостно-частотных коэффициентов для исследуемых покрытий

Покрытие	Пленкообразующая система	Адгезия, МПа	$K_{F,C}^{кр}, \Phi$
А, В	Эпоксиполиэфирная	>10 (А)	$1,00 \cdot 10^{-4}$
Б, Г	Полиэфирная	3 (К)	$5,00 \cdot 10^{-2}$
Д	Эпоксидная	3 (К)	$5,00 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Адгезия: в скобках указан вид разрушения материала (А – адгезионный, К – когезионный).

Коэффициент a в выражении (2) рассчитывается по формуле

$$a = \ln(K_{F,C}^0), \quad (3)$$

где $K_{F,C}^0$ – значение емкостно-частотного коэффициента $K_{F,C}$ рассчитанного в начальный момент времени экспонирования, Φ .

Тогда ожидаемая долговечность покрытия $T_{пр}$ ч, может быть рассчитана по формуле

$$T_{пр} = \left(\frac{\ln(K_{F,C}^{кр}) - \ln(K_{F,C}^0)}{b} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (4)$$

Математическую обработку экспериментальных данных выполняли в программах Statgraphics Centurion 18 и Mathcad 15.

В табл. 4 представлен анализ изменения физико-механических показателей исследуемых образцов покрытий, произошедших за три интервала экспонирования в промышленных условиях.

Таблица 4

Изменение физико-механических показателей полимерных покрытий

Покрытие	Изменение физико-механического показателя в процессе экспонирования			
	Адгезия, МПа		Прочность при ударе, см	
	до	после	до	после
А	>10 (А)	>10 (А)	60	55
Б	3 (К)	1,5 (К)	30	40
В	>10 (А)	>10 (А)	50	50
Г	3 (К)	1,5 (К)	35	25
Д	3 (К)	0,25 (А)	75	65

Примечание. Адгезия: в скобках указан вид разрушения материала (А – адгезионный, К – когезионный).

Сила адгезии и характер разрушения материала, наблюдаемый при определении адгезии по методу отрыва, являются одними из важных показателей, влияющих на протекание процесса подпленочной коррозии. Как правило, чем больше величина адгезии, тем труднее протекает процесс подпленочной коррозии, однако немаловажным является сохранение должного уровня адгезии в течение длительного промежутка времени.

Из табл. 4 видно, что адгезия покрытий А и В в процессе экспонирования в течение трех интервалов сохранилась на уровне более 10 МПа, в то время как у остальных покрытий произошло ее снижение в два или более раз. Для образцов Д наблюдается существенное снижение адгезионной прочности до величины 0,25 МПа и изменение характера разрушения покрытия с когезионного на адгезионный, что облегчает протекание процесса подпленочной коррозии.

На окрашенных внутренних поверхностях аппаратов, если существует вероятность механического повреждения покрытий, прочность при ударе является показателем, во многом определяющим реальный срок службы покрытия.

Из табл. 4 видно, что прочность при ударе большинства покрытий до начала испытаний более 50 см. За время испытаний данный показатель уменьшился в среднем на 5–10 см, исключение составляют покрытия Б (увеличение на 10 см) и В (прочность при ударе не изменилась).

В табл. 5 представлены величины приведенного сопротивления исследуемых полимерных покрытий до и после экспонирования в промышленных условиях.

Таблица 5
Приведенное сопротивление полимерных покрытий

Покрытие	Приведенное сопротивление, Ом·см ²			
	до экспонирования	после третьего интервала экспонирования		
		Брандес	Дорр	Шнековая мешалка
А	4,62·10 ⁹	9,11·10 ⁸	1,83·10 ⁹	1,17·10 ⁹
Б	1,27·10 ⁹	1,94·10 ⁴	2,53·10 ³	6,31·10 ³
В	5,13·10 ⁹	5,35·10 ⁸	3,80·10 ⁸	6,46·10 ⁸
Г	2,75·10 ⁹	5,51·10 ⁸	1,23·10 ⁸	7,81·10 ⁸
Д	2,97·10 ⁹	1,75·10 ⁵	1,87·10 ⁶	1,25·10 ⁵

Примечание. Величины приведенного сопротивления покрытий А, Б, В, Г в шнековой мешалке приведены по истечении второго интервала экспонирования.

В процессе экспонирования приведенное сопротивление покрытий А, В, Г несколько снизилось, но сохранилось на уровне не менее 10⁸ Ом·см², что соответствует уровню покрытий с высокими изоляционными свойствами. Приведенное сопротивление покрытия Д уменьшилось до значений 10⁵–10⁶ Ом·см². Для покрытий Б зафиксировано значительное снижение приведенного сопротивления до уровня 10³–10⁴ Ом·см², что свидетельствует о практически полной потере изоляционных свойств данным типом покрытий.

Анализ графических зависимостей величин емкости покрытий от частоты переменного тока до начала экспонирования (измерения проводились после 24 ч воздействия 3%-ного водного раствора хлорида натрия при комнатной температуре) показывает, что величины емкости всех покрытий до начала экспонирования малы и практически не зависят от частоты переменного тока (рис. 1).

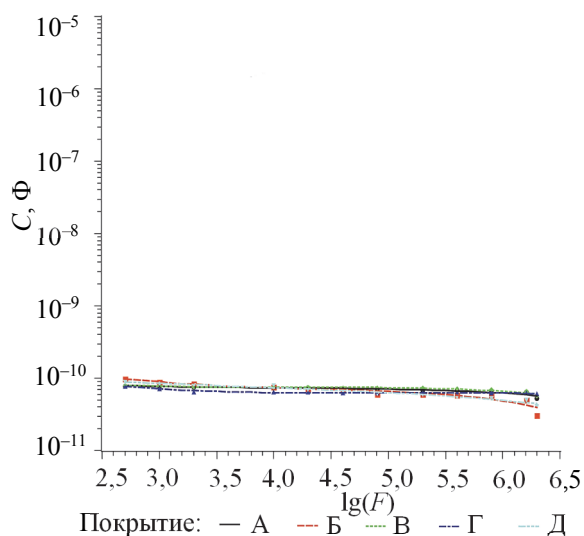


Рис. 1. Зависимости емкости покрытий от частоты переменного тока до начала экспонирования в промышленных условиях

Таким образом, до начала экспонирования все покрытия имеют высокую сплошность.

На рис. 2 представлены графические зависимости емкости покрытий от частоты переменного тока после соответствующих интервалов экспонирования в промышленных аппаратах.

Величины емкости покрытий к концу третьего интервала экспонирования существенно различаются: наибольшую емкость имеют покрытия Б (более 10⁻⁶ Ф), а у покрытий Д в зависимости от места их экспонирования емкость находится в диапазоне от 10⁻⁹ до 10⁻⁷ Ф. Покрытия А, В, Г характеризуются емкостью менее 10⁻⁹ Ф независимо от условий экспонирования.

Экспериментально установлено, что существует предел частоты переменного тока, выше которого значения емкости поврежденного и неповрежденного покрытий идентичны. Величина данного предела зависит от толщины лакокрасочной пленки и возрастает с ее увеличением. На рис. 2 показано, что для исследуемых в данной работе покрытий, толщиной от 400 до 2000 мкм, частотный предел не превышает 2 000 000 Гц.

Визуальный анализ графических зависимостей говорит о том, что увеличение емкости покрытий, экспонированных в аппарате «Дорр», меньше по сравнению с покрытиями, размещенными в сгустителе «Брандес» и шнековой мешалке. Данный факт может быть объяснен более «мягкими» условиями экспонирования покрытий в аппарате «Дорр», образцы в котором были размещены в паровоздушной фазе, следовательно, испытывали воздействие значительно меньшей концентрации электролитов.

По определенным ранее частотным зависимостям емкости рассчитаны частотно-частотные коэффициенты для исследуемых покрытий на различных интервалах экспонирования (табл. 6).

На основании данных из табл. 6 рассчитаны коэффициенты a , b и n , входящие в уравнение (4) и выполнен прогноз долговечности.

Расчет коэффициента a проводился по данным табл. 3 с использованием формулы (3).

Для расчета коэффициентов b , n провели линеаризацию исходной зависимости:

$$\ln(\ln(K_{F,C}) - \ln(K_{F,C}^0)) = \ln(b) + n \cdot \ln(\tau). \quad (5)$$

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} \ln(b) &= c; \\ \ln(\tau) &= x. \end{aligned} \quad (6)$$

Получим линейное уравнение, коэффициенты n и c которого могут быть легко определены аппроксимацией:

$$\ln(\ln(K_{F,C})) - \ln(K_{F,C}^0) = n \cdot x + c. \quad (7)$$

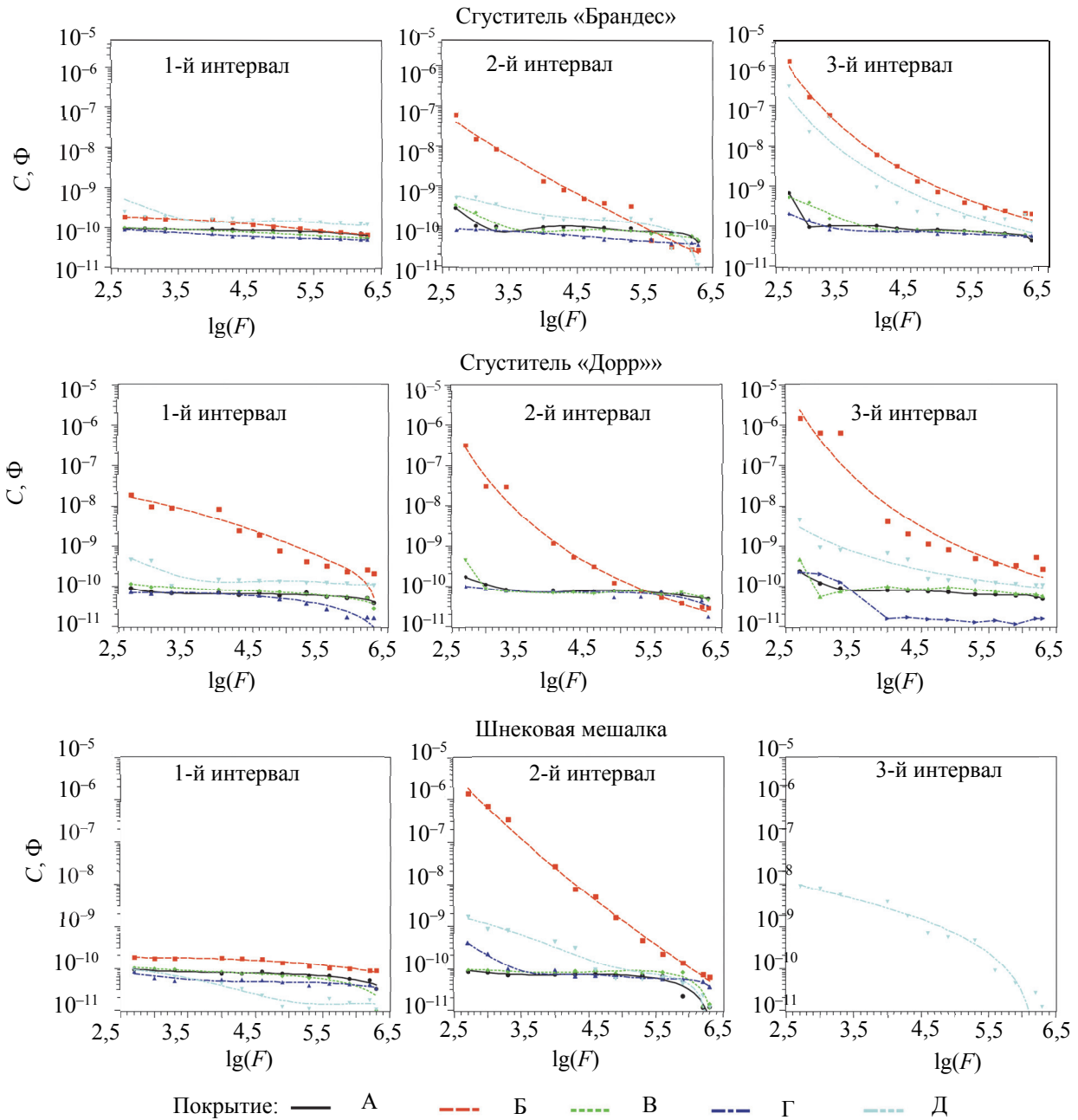


Рис. 2. Частотные зависимости емкости покрытий на различных этапах экспонирования в сгустителях типа «Брандес», «Дорр» и в шнековой мешалке

Таблица 6

Значения емкостно-частотных коэффициентов на различных этапах экспонирования

Аппарат	Покрытие	$K_{F,C} \cdot 10^{-10} \Phi$			
		до начала экспонирования	интервал экспонирования		
			1	2	3
Сгуститель «Брандес»	А	1,40	1,70	3,55	6,33
	Б	2,31	3,16	46 536,81	1 923 674,87
	В	1,37	1,45	4,11	6,62
	Г	1,02	1,17	1,39	1,99
	Д	1,64	3,17	57,71	184 252,25
Сгуститель «Дорр»	А	1,40	1,53	2,15	2,51
	Б	2,31	1768,68	835 094,54	4 584 725,34

Окончание табл. 6

Аппарат	Покрытие	$K_{F,C} \cdot 10^{-10} \Phi$			
		до начала экспонирования	интервал экспонирования		
			1	2	3
Сгуститель «Дорр»	В	1,37	1,44	2,81	3,46
	Г	1,02	2,18	3,97	5,57
	Д	1,64	5,07	–	86,93
Шнековая мешалка	А	1,40	1,93	4,32	–
	Б	2,31	3,35	15 660 043,00	–
	В	1,37	1,17	1,31	–
	Г	1,02	1,10	5,31	–
	Д	1,64	1,93	222,92	9923,61

Примечание. Пропуск значения (–) указывает на то, что оно не измерялось по причине утраты покрытия в процессе экспонирования.

Путем обратного преобразования определим искомый коэффициент b :

$$b = e^c, \quad (8)$$

где e – основание натурального логарифма.

Из табл. 7 видно, что долговечность покрытий одного и того же типа зависит от условий экспонирования, создаваемых в конкретном аппарате. Наименьшая расчетная долговечность наблюдается в шнековой мешалке, в которой покрытия подвергались абразивному воздействию твердыми частицами суспензии рудного материала. В сгустителе «Дорр», в котором на покрытия воздействовала лишь паровоздушная фаза, величины расчетной долговечности являются наибольшими для всех исследованных лакокрасочных покрытий.

Заключение. В результате проведенных исследований экспериментально подтверждена применимость разработанной методики расчета долговечности полимерных покрытий в жидких агрессивных средах, позволяющей в достаточно короткие сроки выбрать полимерные покрытия, обладающие наибольшей стойкостью к подпленочной коррозии и обеспечивающие длительную защиту стальных поверхностей.

Установлены закономерности изменения частотных зависимостей емкости лакокрасочных покрытий от их толщины и продолжительности воздействия агрессивной среды в аппаратах переработки сильвинитовой руды на ОАО «Беларусь калий» (сгустители «Брандес», «Дорр» и шнековая мешалка).

Исследовано пять полимерных покрытий различной химической природы: определен начальный уровень и изменение в процессе экспонирования их физико-механических и электрохимических свойств.

Таблица 7

Расчет долговечности покрытий в промышленных условиях

Покрытие		Коэффициенты		$T_{пр}$, лет
		$b, ч^{-n}$	n	
Брандес	А	$6,1802 \cdot 10^{-4}$	0,8550	13,6
	Б	$4,3934 \cdot 10^{-6}$	1,6699	1,1
	В	$1,9385 \cdot 10^{-4}$	1,0000	8,0
	Г	$8,4304 \cdot 10^{-9}$	2,0000	5,6
	Д	$1,5601 \cdot 10^{-7}$	2,0000	1,2
Дорр	А	$3,6135 \cdot 10^{-4}$	0,8175	44,6
	Б	$6,9776 \cdot 10^{-1}$	0,3359	2,2
	В	$1,1599 \cdot 10^{-4}$	1,0000	13,3
	Г	$1,2316 \cdot 10^{-4}$	1,0000	17,9
	Д	$4,3233 \cdot 10^{-4}$	1,0000	4,5
Шнековая мешалка	А	$3,3213 \cdot 10^{-4}$	1,0000	4,6
	Б	$1,4255 \cdot 10^{-6}$	2,0000	0,4
	В	$1,5017 \cdot 10^{-8}$	2,0000	4,0
	Г	$1,4798 \cdot 10^{-7}$	2,0000	1,3
	Д	$1,5334 \cdot 10^{-3}$	1,0000	1,3

Установлено, что эпоксиноволачные покрытия А и В способны обеспечить надежную длительную антикоррозионную защиту аппаратов переработки сильвинитовой руды. Согласно проведенным расчетам долговечность данных покрытий в наиболее жестких условиях (в шнековой мешалке) составляет от 4,0 до 4,6 лет.

Список литературы

1. Mohammad A. Jafar Mazumder. Global Impact of Corrosion: Occurrence, Cost and Mitigation // Global Journal of Engineering Sciences. 2020. No. 5. DOI: 10.33552/GJES.2020.05.000618.
2. Титков С. Н., Мамедов А. И., Соловьев Е. И. Обогащение калийных руд. М.: Недра, 1982. 216 с.
3. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1988. 272 с.

4. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 200 с.
5. Методы оценки противокоррозионной эффективности лакокрасочных покрытий / А. В. Соколов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 24. С. 68–75.
6. Electrochemical Evaluation Technologies of Organic Coatings [Электронный ресурс]. URL: <https://www.intechopen.com/books/coatings-and-thin-film-technologies/electrochemical-evaluation-technologies-of-organic-coatings> (дата обращения: 14.04.2021).
7. Isabel Margarit-Mattos. EIS and organic coatings performance: Revisiting some key points // *Electrochimica Acta*. 2020. No. 354. DOI:10.1016/j.electacta.2020.136725.
8. Головин В. А., Добрян С. А. Электрохимические и электрофизические методы неразрушающего контроля защитных полимерных покрытий // *Коррозия: материалы, защита*. 2020. № 12. С. 1–13. DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-12-1-13.
9. Scully J., Hensley S. Life time prediction for organic coating on steel and a magnesium alloy using electrochemical impedance methods // *Corrosion*. 1994. No. 50. P. 705–716. DOI: 10.5006/1.3293547.
10. Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life / S. Shreepathi [et al.] // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2011. No. 8 (2). P. 191–200. DOI: 10.1007/s11998-010-9299-5.
11. Исследование деградации свойств защитных комбинированных покрытий на алюминиевых сплавах с целью разработки методов прогнозирования их сроков службы / А. Е. Кутырев [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 3 (36). С. 69–78.
12. Electrochemical impedance study for modeling the anticorrosive performance of coatings based on accelerated tests and outdoor exposures / Franky Bedoya-Lora [et al.] // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2016. No. 13 (5). P. 895–904. DOI: 10.1007/s11998-016-9803-7.
13. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва: ГОСТ 32299–2013. Введ. 01.08.2014. М.: Стандартиформ, 2014. 12 с.
14. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе: ГОСТ 4765–73. Введ. 01.07.1974. М.: Издательство стандартов, 1974. 3 с.
15. J. Ross Macdonald. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications. Canada: John Wiley & Sons, 2005. 595 с.

References

1. Mohammad A. Jafar Mazumder. Global Impact of Corrosion: Occurrence, Cost and Mitigation. *Global Journal of Engineering Sciences*, 2020, no. 5. DOI: 10.33552/GJES.2020.05.000618.
2. Titkov S. N., Mamedov A. I., Solov'ev E. I. *Obogashcheniye kaliynykh rud* [Enrichment of potash ores]. Moscow, Nedra Publ., 1982. 216 p.
3. Karyakina M. I. *Ispytaniye lakokrasochnykh materialov i pokrytiy* [Testing of paints and coatings]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 272 p.
4. Rozenfel'd I. L., Rubinshteyn F. I. *Antikorrozionnyye gruntovki i ingibirovannyye lakokrasochnyye pokrytiya* [Anticorrosion primers and inhibited coatings]. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 200 p.
5. Sorokov A. V., Stepin S. N., Kayumov A. A., Sitnov S. A., Kuznetsova O. P. Methods for assessing the anticorrosive effectiveness of paint coatings. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2012, vol. 15, no. 24, pp. 68–75 (In Russian).
6. Electrochemical Evaluation Technologies of Organic Coatings. Available at: <https://www.intechopen.com/books/coatings-and-thin-film-technologies/electrochemical-evaluation-technologies-of-organic-coatings> (accessed 14.04.2021).
7. Isabel Margarit-Mattos. EIS and organic coatings performance: Revisiting some key points. *Electrochimica Acta*, 2020, no. 354. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136725.
8. Golovin V. A., Dobriyan S. A. Electrochemical and electrophysical methods of non-destructive testing of protective polymer coatings. *Corrosion: materials, protection*, 2020, no. 12, pp. 1–13. DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-12-1-13.
9. Scully J., Hensley S. Life time prediction for organic coating on steel and a magnesium alloy using electrochemical impedance methods. *Corrosion*, 1994, no. 50, pp. 705–716. DOI: 10.5006/1.3293547.
10. Shreepathi S., Guin A. K., Naik S. M., Vattipalli M. R. Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2011, no. 8 (2), pp. 191–200. DOI: 10.1007/s11998-010-9299-5.
11. Kutyrev A. E., Karimova S. A., Pavlovskaya T. G., Kuzin Ya. S. Investigation of the degradation of properties of protective combined coatings on aluminum alloys in order to develop methods for predicting

their service life. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii* [Aviation materials and technologies], 2015, no. 3 (36), pp. 69–78 (In Russian).

12. Franky Bedoya-Lora, Angela Bermudez, Juan Gastano, Felix Echeverria. Electrochemical impedance study for modeling the anticorrosive performance of coatings based on accelerated tests and outdoor exposures. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2016, no. 13 (5), pp. 895–904. DOI: 10.1007/s11998-016-9803-7.

13. GOST 32299–2013. Paint materials. Pull-off test for adhesion. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 12 p. (In Russian).

14. GOST 4765–73. Paint and lacquer materials. Method for determination of impact resistance. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 3 p. (In Russian).

15. J. Ross Macdonald. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications. Canada, John Wiley & Sons, 2005. 595 p.

Информация об авторах

Потапчик Александр Николаевич – аспирант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alexander.potapchik@mail.ru

Егорова Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a_l_egorova@mail.ru

Гринюк Дмитрий Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры автоматизации производственных процессов и электротехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: hryniuk@tut.by

Information about the authors

Potapchik Aleksandr Nikolaevich – PhD student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexander.potapchik@mail.ru

Egorova Anna Leonidovna – 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: a_l_egorova@mail.ru

Hryniuk Dzmitry Anatol'evich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Automation of Production Processes and Electrical Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: hryniuk@tut.by

Поступила 12.05.2021

УДК 620,667.6

А. Н. Потапчик, А. Л. Егорова

Белорусский государственный технологический университет

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ
АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Целью исследований является разработка метода расчета долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий, эксплуатируемых в условиях воздействия электролитов при нормальной и повышенных температурах.

Изучены закономерности изменения характера частотной зависимости емкости под воздействием электролитов и показано, что увеличение емкости происходит сначала в области малых частот, а по мере воздействия электролитов изменения могут быть зафиксированы и при более высоких частотах. Экспериментально подтверждено, что при частотах переменного тока более 2 000 000 Гц величины емкости значительно поврежденного покрытия практически не отличаются от величин емкости неповрежденного покрытия.

Предложена методика расчета и обосновано применение емкостно-частотного коэффициента для оценки защитных свойств антикоррозионных лакокрасочных покрытий. Показано, что на графической зависимости емкостно-частотного коэффициента от времени экспонирования в общем виде выделяется три стадии: первоначального уменьшения или замедленного роста, активного роста и стабилизации. Экспериментально подтверждено, что в конце второй стадии под покрытием наблюдается активное протекание коррозии, а численные значения емкостно-частотного коэффициента при этом зависят от природы покрытия и особенностей его адгезионного взаимодействия с металлической подложкой и могут быть использованы как критерии отказа при расчете долговечности.

Установлен вид зависимости, определяющий взаимосвязь между величиной емкостно-частотного коэффициента и временем воздействия агрессивной среды, и предложен алгоритм расчета долговечности покрытий. Приведен пример расчета долговечности полиэфирного покрытия в насыщенном водном растворе NaCl и KCl при температуре 107°C.

Ключевые слова: полимерные покрытия, прогноз долговечности, емкость покрытия, емкостно-частотный коэффициент, адгезия, подпленочная коррозия.

Для цитирования: Потапчик А. Н., Егорова А. Л. Разработка метода прогнозирования долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 175–186.

A. N. Potapchik, A. L. Egorova

Belarusian State Technological University

**DEVELOPMENT OF A METHOD FOR PREDICTING THE DURABILITY
OF ANTICORROSIVE PAINT COATINGS**

The aim of this work is to develop a method for calculating the durability of anticorrosive paint coatings operated under the influence of electrolytes at normal and elevated temperatures.

The regularities of the change in the nature of the frequency dependence of the capacitance under the influence of electrolytes are studied and it is shown that the increase in capacitance occurs first in at low AC frequencies, and then, under the effect of electrolytes, changes can be revealed at higher AC frequencies. It was experimentally confirmed that at AC frequencies more than 2 000 000 Hz, the capacitance values of a significantly damaged coating are practically indistinguishable from the capacitance values of an intact coating.

A calculation method of the capacitance-frequency coefficient is proposed. It is shown that the graphical dependence of the capacitance-frequency coefficient on the exposure time has three stages: an initial decrease or slowed growth, active growth and stabilization. It was experimentally confirmed that under the coating at the end of the second stage occurs active corrosion process. The values of the capacitance-frequency coefficient at this time depend on the chemical nature of the coating and the peculiarities of its adhesive interaction with the metal substrate and can be used as failure criteria for calculating the durability.

The type of dependence, which determines the relationship between the value of the capacitive-frequency coefficient and the time of exposure to an aggressive environment is established. The algorithm for calculating the durability of coatings is proposed. An example of calculating the durability of a polyester coating in a saturated aqueous solution of NaCl and KCl at a temperature of 107°C is given.

Key words: polymer coatings, prediction of durability, coating capacity, capacitance-frequency coefficient, adhesion, underfilm corrosion.

For citation: Potapchik A. N., Egorova A. L. Development of a method for predicting the durability of anticorrosive paint coatings. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 175–186 (In Russian).

Введение. Определение долговечности лакокрасочных покрытий является важной и актуальной задачей. Согласно ГОСТ 9.072 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Термины и определения» под долговечностью лакокрасочного покрытия понимается его свойство долговременно противостоять разрушающим воздействиям окружающей среды. В тесной связи с данным термином находится понятие срока службы лакокрасочного покрытия – это предполагаемая долговечность лакокрасочного покрытия в условиях эксплуатации, в течении которой оно сохраняет заданные свойства. Под заданными же свойствами понимается допустимый уровень ухудшения (потери) исходных свойств покрытием [1]. Из вышесказанного следует, что срок службы лакокрасочного покрытия зависит не только от его способности противостоять разрушающему воздействию окружающей среды, но и от принятого допустимого уровня потери каких-либо его свойств (характеристического показателя состояния покрытия).

В основе методов расчета долговечности лакокрасочных покрытий лежит установление скорости изменения какого-либо измеряемого характеристического показателя во времени под воздействием внешних факторов в естественных или искусственно созданных условиях. Выбор характеристического показателя обуславливается областью применения и назначением лакокрасочного покрытия.

Для антикоррозионных лакокрасочных покрытий, применяемых для защиты металлов от электрохимической коррозии, в качестве характеристического показателя необходимо выбирать тот, который непосредственно отражает защитные свойства покрытия и состояние окрашенного металла. В этой связи он должен соответствовать следующим критериям:

- 1) поддаваться измерению или расчету на основании величин других свойств покрытий;
- 2) быть чувствительным к изменениям, происходящим в лакокрасочном покрытии под воздействием эксплуатационных факторов;
- 3) однозначно характеризовать защитные свойства лакокрасочного покрытия.

Целью данной работы является разработка метода расчета долговечности лакокрасочных покрытий антикоррозионного назначения, эксплуатируемых в условиях постоянного воздей-

ствия растворов электролитов, позволяющего в достаточно короткие сроки выбрать полимерные покрытия, обладающие наибольшей стойкостью к подпленочной коррозии и обеспечивающие длительную защиту стальных поверхностей.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) обоснованно выбрать свойство покрытия (характеристический показатель), по величине которого в определенный момент времени можно судить о его текущей защитной способности и остаточном ресурсе долговечности;
- 2) определить закономерности изменения характеристического показателя состояния покрытия в процессе эксплуатации в конкретных условиях (природа агрессивной среды, температура, концентрация и т. д.);
- 3) установить критическое значение характеристического показателя, т. е. такое его значение, при превышении которого можно обоснованно сделать вывод об исчерпании ресурса долговечности полимерным покрытием;
- 4) выявить вид зависимости величины характеристического показателя от времени воздействия агрессивной среды, позволяющей рассчитать срок службы лакокрасочного покрытия.

Исторически первыми методами исследования антикоррозионных свойств лакокрасочных покрытий являются визуальный и весовой. Развитие науки и техники открыло инструментальные способы изучения защитных свойств лакокрасочных покрытий, основываясь на измерении различных электрохимических показателей: пробивного сопротивления, поляризионных характеристик, величины токов коррозии и др. [2].

Прогресс в лакокрасочной промышленности привел к созданию высококачественных материалов, формирующих покрытия с высокой стойкостью к воздействию экстремально агрессивных сред (концентрированные растворы кислот, щелочей, солей при температурах вплоть до 120°C и др.). Многие современные системы лакокрасочных покрытий характеризуются значительной толщиной (превышающей иногда 2000 мкм), что вносит существенные ограничения по применению ранее известных методов изучения антикоррозионных свойств покрытий. В связи с этим возник запрос на разработку новых способов исследования,

в результате чего были разработаны переменноточковые методы (импедансный, емкостно-омический), которые легли в основу широко применяемой в настоящее время электрохимической импедансной спектроскопии [3–7].

Суть данных методов заключается в измерении емкости окрашенной стальной пластины, находящейся в контакте с электролитом, при различных частотах переменного тока. Емкость системы окрашенная металлическая пластина – электролит складывается из электрической и электрохимической емкостей. Исследуемый стальной электрод со сплошным полимерным покрытием может быть представлен как электрический конденсатор с потерями, в котором обкладками служат металл и электролит, а диэлектрической прокладкой – исследуемое лакокрасочное покрытие. В том случае, если полимерное покрытие проницаемо для агрессивной среды или недостаточно сплошное, то измеряемая емкость представляет собой электрохимическую емкость металла в порах покрытия, а электрод имеет более сложную эквивалентную схему замещения, отличную от схемы конденсатора с потерями. Благодаря тому, что электрическая и электрохимическая емкости имеют различную частотную зависимость (электрическая не зависит, а электрохимическая зависит от частоты переменного тока) представляется возможным определить изоляционные свойства покрытия и зафиксировать изменения, происходящие в нем под воздействием электролита путем изучения характера зависимости емкости от частоты переменного тока [3].

Электрохимические измерения на переменном токе легли в основу различных методов определения антикоррозионных свойств и прогнозирования долговечности лакокрасочных покрытий. Некоторые из них включены в стандарты: ГОСТ 9.409 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию нефтепродуктов», где регламентируется применение емкостно-омического метода для ускоренных испытаний лакокрасочных покрытий на стойкость к воздействию нефтепродуктов и климатических факторов [8], а также в ГОСТ 9.042 «Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибированные полимерные покрытия. Методы ускоренных коррозионных испытаний», где предлагается применять емкостно-омический метод для сравнительной оценки способности покрытий защищать изделия от атмосферной коррозии по результатам ускоренных лабораторных испытаний [9]. Однако приведенная в обоих стандартах методология не позволяет выполнить

долгосрочный прогноз антикоррозионных свойств покрытий.

В патенте [10] предлагается рассчитывать долговечность покрытий путем проведения ускоренных испытаний окрашенных металлических образцов при наложении заданных частот переменного тока (2000 и 20 000 Гц) в среде электролита с последующим определением величины частотного коэффициента изменения электрической емкости испытуемых образцов K_f , равного отношению емкости при частоте переменного тока 2000 Гц к значению емкости при частоте 20 000 Гц. Критерием отказа покрытия является снижение величины K_f до значения меньше 0,7, однако обоснование этого предела в работе не приводится. С другой стороны, измерение емкости покрытия всего лишь при двух частотах переменного тока снижает информативность метода, а верхний предел частоты измерений 20 000 Гц затрудняет исследование толстослойных покрытий.

Программное обеспечение современных исследовательских станций, оборудованных потенциостатом и автоматизированным частотным анализатором, позволяет построить электрическую эквивалентную схему замещения, сочетание элементов которой моделирует электрохимические свойства покрытий на различных стадиях его разрушения. В работах [11–14] предприняты попытки оценить срок службы лакокрасочных покрытий, но результаты лабораторных и натуральных испытаний существенно различались.

В статье [15] изучался низкочастотный импеданс покрытий, в результате чего предложена модель, связывающая результаты ускоренных лабораторных испытаний с долговечностью покрытий в атмосферных условиях с приемлемой точностью. Однако авторы отмечают необходимость дальнейшей доработки модели.

Таким образом, проблема прогнозирования срока службы лакокрасочных покрытий до настоящего времени окончательно не решена. Анализ литературных источников показывает, что емкость покрытий является наиболее информативным характеристическим показателем, который оценивает защитные свойства антикоррозионных лакокрасочных покрытий.

Основная часть. В работе исследовались пигментированные и непигментированные лакокрасочные покрытия различной химической природы таких мировых производителей, как Carboline, Cogrocoat, Hempel, Teknos, Lankwitzer и др. Экспонирование лакокрасочных покрытий осуществляли в воде, растворах электролитов (NaCl, KCl) различной концентрации (вплоть до насыщенных) при нормальной и повышенной температурах (от 75 до 107°C).

Выбор воздействующих факторов обусловлен областью применения исследуемых лакокрасочных покрытий: защита аппаратов переработки силвинитовой руды, трубопроводов тепловых сетей.

Адгезию покрытий определяли методом отрыва согласно ГОСТ 32299 «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва» [16].

Емкость системы окрашенная металлическая пластина – электролит, называемую в дальнейшем просто емкостью покрытия, измеряли в соответствии с I-V (осциллографическим) методом [5] в диапазоне частот переменного тока $F = 500\text{--}2\,000\,000$ Гц.

Математическую обработку экспериментальных данных выполняли в программах Statgraphics Centurion 18 и Mathcad 15.

На рис. 1 представлены зависимости емкости (при частоте переменного тока 20 000 Гц) пигментированных покрытий различной химической природы от их толщины (δ , мкм). Перед испытанием покрытия подвергли воздействию 3%-ного водного раствора хлорида натрия в течение 48 ч.

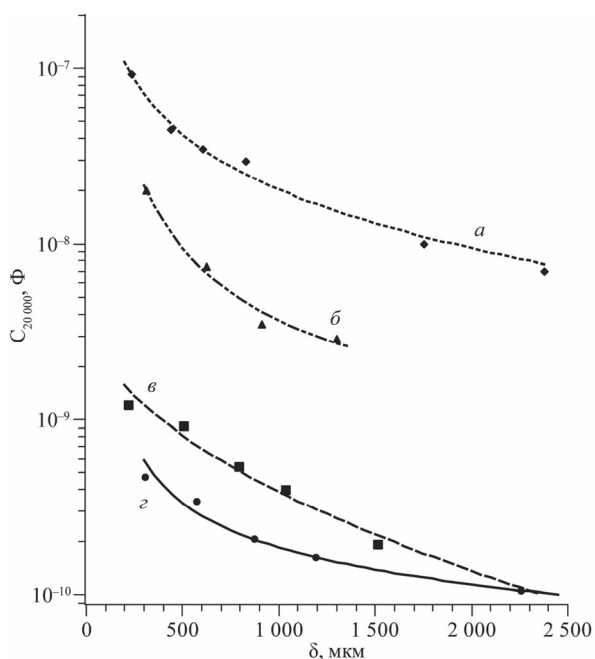


Рис. 1. Зависимость емкости покрытий различной химической природы от их толщины:
a – эпоксидное покрытие; *б* – полиуретановое покрытие; *в* – полиэфирное покрытие;
з – эпоксидное покрытие

Из рис. 1 видно, что наибольшее влияние на величину емкости оказывает состав лакокрасочного материала, а не толщина покрытия. Взаимосвязь между величиной емкости покрытия и его толщиной заключается в том, что

пленки одного и того же лакокрасочного материала, имеющие большую толщину, как правило, характеризуются меньшей емкостью. Однако по мере увеличения толщины покрытия ее влияние на величину емкости уменьшается, что может быть объяснено перекрытием несплошностей в пигментированных пленках малой толщины. Исследования подобного рода могут быть полезны для определения минимально допустимой толщины нанесения лакокрасочного материала и обоснования рекомендуемой толщины с целью обеспечения необходимого уровня барьерных свойств.

Для определения влияния продолжительности воздействия электролитов на характер частотных зависимостей емкости покрытий было проведено экспонирование непигментированного эпоксидного покрытия в 3%-ном водном растворе хлорида натрия с визуальным фиксированием состояния поверхности металла под пленкой (рис. 2). Видно, что первый визуально различимый очаг подпленочной коррозии проявляется спустя 96 ч воздействия раствора хлорида натрия, что сопровождается увеличением емкости покрытия при частотах переменного тока 500–2000 Гц в 10 раз (кривая 4 и фото 4 на рис. 2). Дальнейшее воздействие раствора электролита приводит к возникновению новых и росту уже существующих коррозионных очагов, а также к увеличению емкости покрытия.

По мере развития коррозионного процесса изменяется и характер частотной зависимости емкости: на начальных этапах воздействия электролита увеличение численных значений емкости наблюдается только в области малых частот, дальнейшее воздействие агрессивной среды приводит к увеличению величин емкости при более высоких частотах.

В исследуемом частотном диапазоне (500–2 000 000 Гц) на начальных этапах экспонирования емкость покрытия практически не зависит от частоты тока, что графически изображается в виде линии, параллельной оси абсцисс. Из частотных зависимостей емкости вытекает, что существует предел частоты переменного тока, выше которого значения емкостей неповрежденных и поврежденных покрытий идентичны. Величина данного предела зависит от степени развития подпленочной коррозии и возрастает с увеличением площади очагов коррозии на поверхности окрашенного электрода.

Видно, что при частотах переменного тока более 2 000 000 Гц величины емкости значительно поврежденного окрашенного электрода практически не различимы от величин емкости неповрежденного электрода.

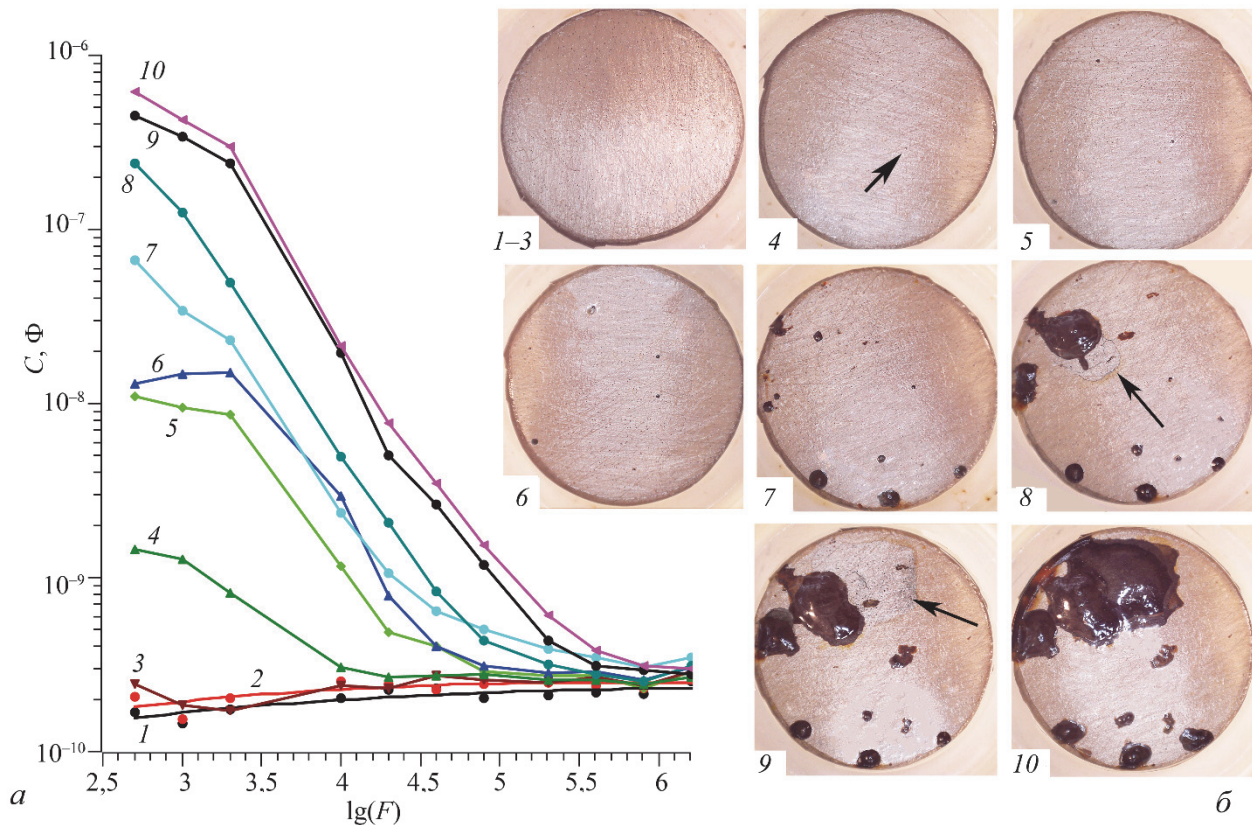


Рис. 2. Зависимости емкости эпоксидного покрытия от частоты переменного тока (а) и состояние окрашенной поверхности после различного времени воздействия раствора хлорида натрия (б):
 1 – 1 ч; 2 – 24 ч; 3 – 71 ч; 4 – 96 ч; 5 – 168 ч; 6 – 239 ч;
 7 – 641 ч; 8 – 1495 ч; 9 – 2239 ч; 10 – 3175 ч

Таким образом показано, что представляется возможным установить взаимосвязь между характером частотной зависимости емкости окрашенного стального электрода и протеканием процесса подпленочной коррозии. Для обеспечения простоты сравнительного анализа и контроля защитных свойств лакокрасочных покрытий был проведен поиск способов численного представления графических зависимостей емкости лакокрасочных покрытий от частоты переменного тока, при этом учитывались следующие установленные закономерности:

1) величины емкости окрашенной стальной пластины в большей степени определяются природой лакокрасочной пленки и ее площадью;

2) величина емкости покрытия уменьшается до некоторого предела с увеличением его толщины;

3) значение емкости лакокрасочного покрытия при какой-либо одной частоте переменного тока не отражает в полной мере его защитные свойства, большую значимость имеет изменение емкости в интервале частот переменного тока;

4) под воздействием электролитов происходит увеличение емкости покрытия и изменение ее характера частотной зависимости.

С учетом вышесказанного предлагается способ численного представления зависимости емкости покрытия от частоты переменного тока, учитывающий закономерности ее изменения под воздействием электролитов.

По измеренным значениям емкости в частотном диапазоне от 500 до 2 000 000 Гц рассчитывается емкостно-частотный коэффициент $K_{F, C}$, величина которого служит мерой уровня защитных свойств лакокрасочного покрытия:

$$K_{F, C} = \bar{C} \cdot \left(\sum_{i=1}^N \frac{C_i}{C_{\min}} \right) / N, \quad (1)$$

где \bar{C} – средневзвешенная величина емкости окрашенной стальной пластины в выбранном частотном диапазоне, Ф; N – количество измерений в выбранном частотном диапазоне; C_i – значение емкости окрашенной стальной пластины при частоте переменного тока F_i , входящей в выбранный частотный диапазон, Ф; C_{\min} – минимальное значение емкости

окрашенной стальной пластины, наблюдаемое в выбранном частотном диапазоне, Φ .

Средневзвешенная величина емкости окрашенной стальной пластины рассчитывается с учетом весомости значения емкости при определенной частоте:

$$\bar{C} = \left(\sum_{i=1}^N k_i \cdot C_i \right) / N, \quad (2)$$

где k_i – коэффициент весомости значения емкости C_i .

Коэффициенты весомости, в свою очередь, рассчитываются по формуле

$$k_i = \frac{\log(F_N)}{\log(F_i)}, \quad (3)$$

где F_N – значение частоты переменного тока верхнего предела частотного диапазона измерений (2 000 000 Гц), Гц; F_i – значение частоты переменного тока, при котором проводилось измерение величины емкости C_i , Гц.

Для уменьшения количества измерений при сохранении равномерного покрытия исследуемого частотного диапазона 500–2 000 000 Гц определение емкости проводилось при частотах, представленных в табл. 1.

Таблица 1

Частота измерения и соответствующий ей коэффициент весомости

N	F_i , Гц	Коэффициент весомости k_i
1	500	2,335
2	1000	2,100
3	2000	1,909
4	10 000	1,575
5	20 000	1,465
6	40 000	1,369
7	80 000	1,285
8	200 000	1,189
9	400 000	1,125
10	800 000	1,067
11	1 600 000	1,016
12	2 000 000	1,000

Рассчитанный таким образом емкостно-частотный коэффициент учитывает особенности частотных зависимостей емкости полимерных пленок различной химической природы и толщины до и после воздействия электролитов и может служить характеристическим показателем, по изменению которого во времени можно выполнить прогноз долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий. На рис. 3 представлена зависимость емкостно-частотного коэффициента ранее исследованно-

го непигментированного покрытия от времени воздействия раствора хлорида натрия.

Из рис. 3 видно, что возникновение первых очагов подпленочной коррозии (точки 4–5) сопровождается резким увеличением значения емкостно-частотного коэффициента. Дальнейшее воздействие электролита приводит к углублению коррозионного процесса, что было зафиксировано по увеличению площади коррозионных очагов, а также к снижению скорости возрастания величины емкостно-частотного коэффициента. В то время как величина $K_{F,C}$ стабилизируется примерно на одном уровне (точки 8–10 на рис. 3), скорость распространения площади подпленочной коррозии, напротив, увеличивается (фото 8–10 на рис. 2). Следует отметить, что образование большого количества продуктов коррозии приводило к разрушению адгезионной связи между металлом и непигментированным лакокрасочным покрытием (неадгезированные участки отмечены стрелками на фото 8, 9 рис. 2).

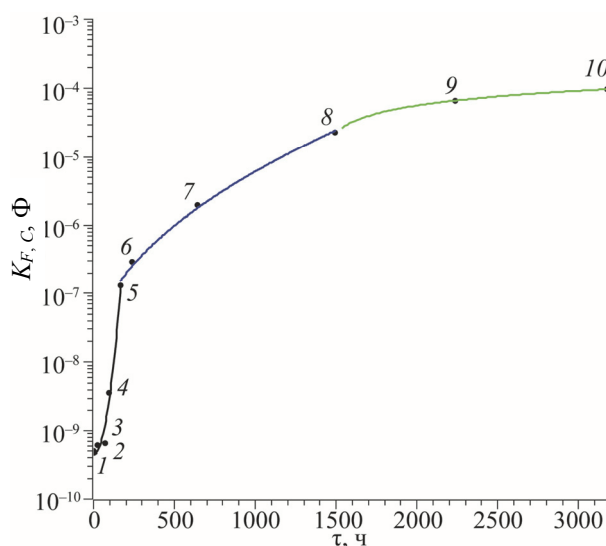


Рис. 3. Зависимость емкостно-частотного коэффициента эпоксидного покрытия от времени воздействия 3%-ного раствора хлорида натрия (точки 1–10 соответствуют фотографиям состояния поверхности металла на рис. 2)

На рис. 4 представлены графические зависимости емкостно-частотного коэффициента от времени экспонирования в агрессивной среде.

В общем случае на графической зависимости емкостно-частотного коэффициента от времени экспонирования можно выделить три стадии:

- 1) первоначальное уменьшение величины емкостно-частотного коэффициента;
- 2) активный рост емкостно-частотного коэффициента;
- 3) стабилизация величины емкостно-частотного коэффициента.

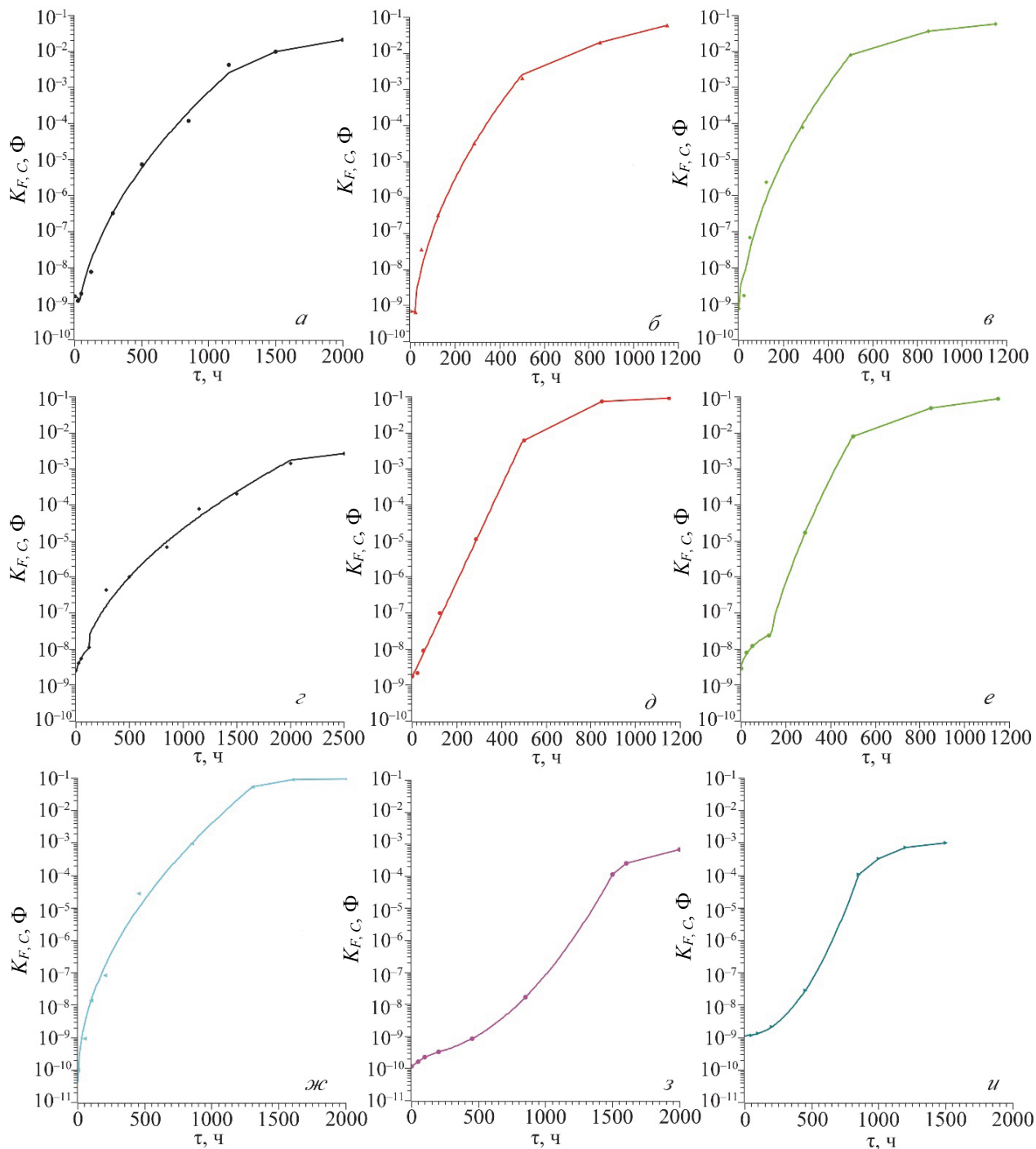


Рис. 4. Зависимости емкостно-частотных коэффициентов лакокрасочных покрытий от времени экспонирования в различных средах при 75°C:
 а-е – эпоксидные покрытия; ж – полиэфирное покрытие;
 з – эпоксиноволачное покрытие; и – полиуретановое покрытие

Стадия первоначального уменьшения величины емкостно-частотного коэффициента наблюдалась только у некоторых эпоксидных покрытий (рис. 4, а, б), что может быть обусловлено их доотверждением при повышенной температуре. Для других эпоксидных (рис. 4, г, е) и эпоксиноволачного (рис. 4, з) покрытий на графической зависимости отмечался участок замедленного роста емкостно-частотного коэффициента,

что, скорее всего, связано с противоборствующими процессами упрочнения и разрушения материала покрытия под воздействием агрессивной среды при повышенной температуре. У покрытий на основе пленкообразующих иной химической природы данного процесса в исследованных промежутках времени не наблюдалось.

Изучение зависимости емкостно-частотного коэффициента пигментированных лакокрасочных

покрытий от продолжительности воздействия агрессивной среды проводили при увеличенной ее концентрации и повышенной до 75°C температуре, что позволило сократить срок экспонирования до момента разрушения покрытия или обнаружения очагов подпленочной коррозии (табл. 2).

Таблица 2
Исследуемые покрытия и условия их экспонирования

Покрытие	Химическая природа покрытия	Толщина, мкм	Агрессивная среда
<i>a</i>	Эпоксидное	345–390	Вода
<i>б</i>		320–370	6%-ный NaCl 6%-ный KCl
<i>в</i>		310–320	14%-ный NaCl 14%-ный KCl
<i>г</i>		240–250	Вода
<i>д</i>		200–240	6%-ный NaCl 6%-ный KCl
<i>e</i>		205–225	
<i>жс</i>	Полиэфирное	465–520	14%-ный NaCl 14%-ный KCl
<i>з</i>	Эпоксисоволачное	315–380	
<i>и</i>	Полиуретановое	205–240	

Методика определения долговечности лакокрасочных покрытий. При определении долговечности лакокрасочных покрытий целесообразным является выбирать длительность интервалов экспонирования, по истечении которых рассчитываются емкостно-частотные коэффициенты с учетом предполагаемой долговечности конкретного покрытия. В данной работе с целью детального изучения зависимости емкостно-частотного коэффициента от продолжительности воздействия агрессивной среды изменения свойств фиксировались через достаточно короткие интервалы экспонирования (25, 50, 125 ч). При исследовании относительно долговечных покрытий, обладающих устойчивостью в агрессивной среде в течение полугода и более, первой стадией снижения величины емкостно-частотного коэффициента (наблюдаемой только при нагревании для некоторых типов пленкообразующих систем в течение времени, не превышающего 200 ч) можно пренебречь.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет длительность второй стадии, так как продолжительность данного периода определяет долговечность лакокрасочного покрытия. В конце второй стадии для всех исследованных покрытий зафиксировано протекание подпленочной коррозии, поэтому вели-

чина емкостно-частотного коэффициента в этот момент может рассматриваться как критическая, т. е. при превышении такого значения можно заключить, что покрытие утратило свои защитные функции.

Из рис. 4 видно, что критические величины емкостно-частотных коэффициентов принимают различные значения, по всей видимости зависящие от природы пленкообразующей системы и характера адгезионного взаимодействия лакокрасочного покрытия с металлической поверхностью (табл. 3).

Таблица 3
Величины адгезии и емкостно-частотного коэффициента исследуемых покрытий

Покрытие	Стадия экспонирования			
	до экспонирования		конец второй стадии (проявление подпленочной коррозии)	
	Адгезия, МПа	$K_{F,C}, \Phi$	Адгезия, МПа	$K_{F,C}, \Phi$
<i>a</i>	4,0 (К)	$1,631 \cdot 10^{-9}$	1,0 (К)	$4,220 \cdot 10^{-3}$
<i>б</i>	4,0 (К)	$7,206 \cdot 10^{-9}$	1,0 (К)	$2,207 \cdot 10^{-3}$
<i>в</i>	4,0 (К)	$7,210 \cdot 10^{-9}$	1,0 (К)	$5,863 \cdot 10^{-3}$
<i>г</i>	3,0 (К)	$2,558 \cdot 10^{-9}$	1,0 (К)	$1,401 \cdot 10^{-3}$
<i>д</i>	3,0 (К)	$1,759 \cdot 10^{-9}$	1,0 (К)	$6,281 \cdot 10^{-3}$
<i>e</i>	3,0 (К)	$2,872 \cdot 10^{-9}$	0,5 (К)	$8,027 \cdot 10^{-3}$
<i>жс</i>	4,0 (К)	$1,008 \cdot 10^{-10}$	1,0 (К)	$4,606 \cdot 10^{-2}$
<i>з</i>	4,5 (А)	$1,190 \cdot 10^{-10}$	1,0 (А)	$1,134 \cdot 10^{-4}$
<i>и</i>	4,0 (А)	$1,151 \cdot 10^{-9}$	1,0 (А)	$1,084 \cdot 10^{-4}$

Примечание. Адгезия: в скобках указан вид отрыва: А – адгезионный, К – когезионный.

Из табл. 3 видно, что критическая величина емкостно-частотного коэффициента для эпоксидных покрытий, характеризующихся когезионным типом разрушения, составляет приблизительно $5 \cdot 10^{-3} \Phi$, для полиэфирных покрытий – $5 \cdot 10^{-2} \Phi$, а для эпоксисоволачных и полиуретановых, характеризующихся адгезионным типом разрушения, данный показатель равен $1 \cdot 10^{-4} \Phi$. Установлено, что зависимость емкостно-частотного коэффициента $K_{F,C}$ от времени экспонирования ($\tau, \text{ч}$) на второй стадии подчиняется уравнению следующего вида:

$$\ln(K_{F,C}) = \ln(K_{F,C}^0) + b \cdot \tau^n, \quad (4)$$

где $K_{F,C}^0$ – значение емкостно-частотного коэффициента $K_{F,C}$ в начале экспонирования; b, n – коэффициенты, зависящие от агрессивности воздействия эксплуатационных факторов и устойчивости покрытия к такому воздействию.

Расчет долговечности лакокрасочного покрытия может быть выполнен путем установления коэффициентов, входящих в уравнение 4, и подстановки критической величины емкостно-частотного коэффициента. После преобразований получим формулу для расчета прогнозируемой долговечности покрытия $\tau_{пр}$, ч:

$$\tau_{пр} = \left(\frac{\ln(K_{F,C}^{кр}) - \ln(K_{F,C}^0)}{b} \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (5)$$

где $K_{F,C}^{кр}$ – критическое значение коэффициента $K_{F,C}$, при достижении которого судят об исчерпании эксплуатационного ресурса покрытием (выбирается в зависимости от химической природы покрытия и характера его адгезионного взаимодействия), Φ .

Предлагается следующий алгоритм расчета долговечности покрытия:

1) измерение емкости покрытия при различных частотах переменного тока в интервале частот 500–2 000 000 Гц и расчет емкостно-частотного коэффициента до начала воздействия агрессивной среды ($K_{F,C}^0$, Φ);

2) экспонирование окрашенных стальных пластин в агрессивной среде в течение нескольких временных интервалов (не менее 3–4) и расчет значений емкостно-частотных коэффициентов по истечении каждого интервала. Экспериментально выявлено, что определение

долговечности с приемлемой точностью возможно при условии увеличения емкостно-частотного коэффициента за весь период экспонирования не менее чем в 5–10 раз;

3) расчет коэффициентов b , n , входящих в уравнения (4)–(5). Для этого проводят линеаризацию исходной зависимости:

$$\ln(\ln(K_{F,C}) - \ln(K_{F,C}^0)) = \ln(b) + n \cdot \ln(\tau). \quad (6)$$

Введем обозначения:

$$\ln(b) = c; \quad (7)$$

$$\ln(\tau) = x.$$

Получаем линейное уравнение, коэффициенты n и c которого могут быть легко определены аппроксимацией:

$$\ln(\ln(K_{F,C}) - \ln(K_{F,C}^0)) = n \cdot x + c. \quad (8)$$

Путем обратного преобразования определяем искомый коэффициент b в уравнениях (4)–(5):

$$b = e^c, \quad (9)$$

где e – основание натурального логарифма;

4) расчет ожидаемой долговечности покрытия по формуле (5).

Приведем пример расчета долговечности полиэфирного антикоррозионного покрытия толщиной 1500 мкм в насыщенном водном растворе NaCl и KCl при температуре 107°C (табл. 5).

Таблица 5

Изменение емкости полиэфирного покрытия в процессе экспонирования

Частота тока F , Гц	Продолжительность экспонирования, ч						
	0	250	500	750	100	1500	2000
	Емкость, Φ , $\cdot 10^{-11}$						
500	3,211	7,854	12,684	19,262	28,187	49,990	66,900
1000	3,021	5,941	8,054	9,774	1,0970	17,921	30,310
2000	2,999	3,625	5,025	6,425	7,345	8,245	12,560
10 000	2,870	3,312	3,587	3,979	4,359	4,957	9,865
20 000	2,800	2,991	3,150	3,345	3,725	3,888	8,763
40 000	2,760	2,812	3,050	3,245	3,645	3,722	6,235
80 000	2,750	2,770	2,923	2,999	3,345	3,457	4,021
200 000	2,720	2,735	2,824	2,837	2,856	2,936	3,726
400 000	2,690	2,712	2,805	2,827	2,840	2,890	3,026
800 000	2,657	2,640	2,648	2,652	2,665	2,845	2,986
1 600 000	2,650	2,657	2,664	2,667	2,674	2,745	2,789
2 000 000	2,612	2,615	2,621	2,619	2,631	2,630	2,701
	Емкостно-частотный коэффициент						
$K_{F,C}, \Phi$	$4,48 \cdot 10^{-11}$	$7,84 \cdot 10^{-11}$	$1,23 \cdot 10^{-10}$	$1,86 \cdot 10^{-10}$	$2,77 \cdot 10^{-10}$	$5,84 \cdot 10^{-10}$	$1,20 \cdot 10^{-9}$

На основании численных значений емкостно-частотных коэффициентов на различных этапах экспонирования проведем расчет коэффициентов уравнения (8) по вышеописанной методике. Величина емкостно-частотного коэффициента до начала экспонирования ($\ln(K_{F,C}^0)$) составляет

$$\ln(K_{F,C}^0) = \ln(4,476 \cdot 10^{-11}) = -23,830. \quad (10)$$

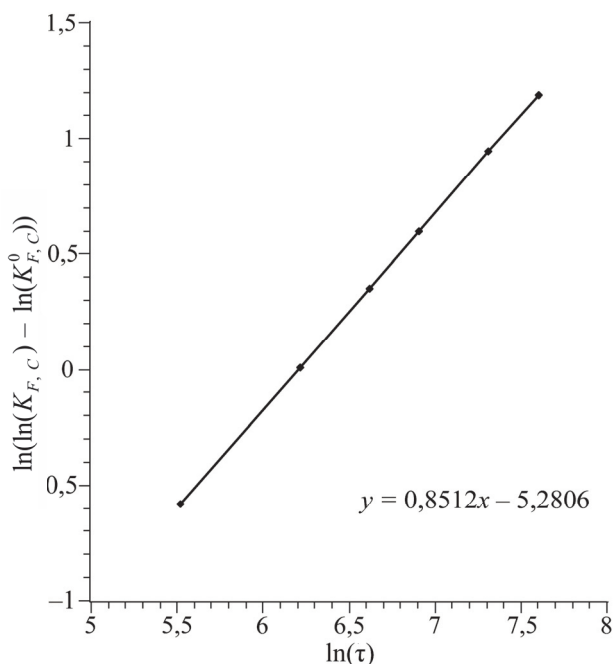
В табл. 6 представлены результаты расчета остальных величин.

Таблица 6

Данные для определения коэффициентов b и n

$\ln(\tau)$	$\ln(K_{F,C})$	$\ln(\ln(K_{F,C}) - \ln(K_{F,C}^0))$
5,521	-23,270	-0,580
6,215	-22,821	0,008
6,620	-22,406	0,353
6,908	-22,009	0,599
7,313	-21,261	0,944
7,601	-20,554	1,190

Построив график зависимости величины $\ln(\ln(K_{F,C}) - \ln(K_{F,C}^0))$ от $\ln(\tau)$, осуществим линейную аппроксимацию (рис. 5).

Рис. 5. Графическая зависимость величины $\ln(\ln(K_{F,C}) - \ln(K_{F,C}^0))$ от $\ln(\tau)$

Таким образом коэффициент $n = 0,8512$, а коэффициент b рассчитывается по формуле (9):

$$b = e^{-5,2806} = 5,089 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-0,8512}. \quad (11)$$

Подставив критическое значение емкостно-частотного коэффициента для покрытий на ос-

нове полиэфирных смол и рассчитанные коэффициенты b и n в формулу (5), получим величину ожидаемой долговечности покрытия ($\tau_{пр}$, ч):

$$\tau_{пр} = \left(\frac{\ln(5 \cdot 10^{-2}) - (4,476 \cdot 10^{-11})}{5,089 \cdot 10^{-3}} \right)^{\frac{1}{0,8512}} = 17\,522 \text{ ч}.$$

Таким образом, ожидаемая долговечность исследуемого полиэфирного покрытия в заданных условиях экспонирования равна 17 522 ч, что соответствует примерно двум годам.

Заключение. Изучение закономерностей изменения характера частотной зависимости емкости лакокрасочных покрытий под воздействием электролитов позволило разработать методику расчета и обосновать применение емкостно-частотного коэффициента для оценки защитных свойств антикоррозионных лакокрасочных покрытий и прогноза их долговечности. Изучены закономерности изменения величины емкостно-частотного коэффициента в процессе экспонирования покрытий в растворах электролитов при нормальных и повышенной температурах. Установлено, что на графической зависимости емкостно-частотного коэффициента от времени экспонирования в общем виде выделяется три стадии: первоначального уменьшения или замедленного роста, активного роста и стабилизации емкостно-частотного коэффициента.

Выявлен вид зависимости (формула (4)), определяющий взаимосвязь между численным значением емкостно-частотного коэффициента и временем воздействия агрессивной среды, что позволило разработать метод определения долговечности лакокрасочных покрытий.

Разработанный метод применим для расчета долговечности пигментированных и непигментированных лакокрасочных покрытий различного состава, эксплуатируемых в воде и растворах электролитов при нормальной и повышенной температурах. С помощью предлагаемого метода возможно в достаточно короткие сроки выбрать полимерные покрытия, обладающие наибольшей устойчивостью к подпленочной коррозии и обеспечивающие длительную защиту стальных поверхностей.

Помимо решения задачи прогноза долговечности существующих лакокрасочных покрытий в различных условиях эксплуатации также возможно применение предлагаемого метода на этапе разработки новых антикоррозионных лакокрасочных материалов, с целью обеспечения обоснованного подхода к выбору их рецептурного состава.

Разработанная методика прошла успешную апробацию на ОАО «Беларуськалий» при определении коррозионной стойкости покрытий аппаратов переработки калийных руд. Результаты, полученные с применением данной

методики, в частности расчет срока службы ряда полимерных покрытий, внедрены на ИООО «Славкалий», ООО «ПАССАТСТАЛЬ», ООО «Мерлан К», что подтверждается актами внедрения.

Список литературы

1. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Термины и определения: ГОСТ 9.072–2017. Введ. 01.07.2018. М.: Стандартинформ, 2020. 36 с.
2. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1988. 272 с.
3. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И. Антикискоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 200 с.
4. Методы оценки противокискоррозионной эффективности лакокрасочных покрытий / А. В. Сороков [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 24. С. 68–75.
5. J. Ross Macdonald. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications. John Wiley & Sons. 2005. 595 с.
6. Головин В. А., Добрян С. А. Электрохимические и электрофизические методы неразрушающего контроля защитных полимерных покрытий // Коррозия: материалы, защита. 2020. № 12. С. 1–13. DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-12-1-13.
7. Xuwen Liu, Jinping Xiong, Uongwu Lv, Yu Zuo. Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS. Progress in Organic Coatings. 2009. № 64 (4). С. 497–503. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.08.012.
8. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию нефтепродуктов: ГОСТ 9.409–88. Введ. 01.01.1989. М.: Издательство стандартов, 1988. 17 с.
9. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибированные полимерные покрытия. Методы ускоренных коррозионных испытаний: ГОСТ 9.042–75. Введ. 01.01.1976. М.: Издательство стандартов, 1977. 18 с.
10. Способ прогнозирования долговечности промышленных противокискоррозионных лакокрасочных покрытий для металлических поверхностей: пат. 2520164 Рос. Федерация. № 2012130904/28; заявл. 20.07.2012; опублик. 20.06.2014. Бюл. № 17. 20 с.
11. Kendig M., Scully J. Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coating on metals // Corrosion. 1990. № 46. С. 22–29. DOI: 10.5006/1.3585061.
12. Scully J., Hensley S. Life time prediction for organic coating on steel and a magnesium alloy using electrochemical impedance methods // Corrosion. 1994. № 50. С. 705–716. DOI: 10.5006/1.3293547.
13. Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life / S. Shreepathi [et al.] // Journal of Coatings Technology and Research. 2011. № 8 (2). С. 191–200. DOI: 10.1007/s11998-010-9299-5.
14. Исследование деградации свойств защитных комбинированных покрытий на алюминиевых сплавах с целью разработки методов прогнозирования их сроков службы / А. Е. Кутырев [и др.] // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 3 (36). С. 69–78.
15. Electrochemical impedance study for modeling the anticorrosive performance of coatings based on accelerated tests and outdoor exposures / Franky Bedoya-Lora [et al.] // Journal of Coatings Technology and Research. 2016. № 13 (5). С. 895–904. DOI: 10.1007/s11998-016-9803-7.
16. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва: ГОСТ 32299–2013. Введ. 01.08.2014. М.: Стандартинформ, 2014. 12 с.

References

1. GOST 9.072–2017. Unified system of corrosion and ageing protection. Paint coatings. Terms and definitions. Moscow, Standartinform Publ., 2020. 36 p. (In Russian).
2. Karyakina M. I. Ispytaniye lakokrasochnykh materialov i pokrytiy [*Testing of paints and coatings*]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 272 p.
3. Rozenfel'd I. L., Rubinshteyn F. I. Antikorrozionnye gruntovki i ingibirovannye lakokrasochnyye pokrytiya [*Anticorrosion primers and inhibited coatings*]. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 200 p.
4. Sorokov A. V., Stepin S. N., Kayumov A. A., Sitnov S. A., Kuznecova O. P. Methods for assessing the anticorrosive effectiveness of paint coatings. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2012, vol. 15, no. 24, pp. 68–75 (In Russian).

5. J. Ross Macdonald. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications. John Wiley & Sons, 2005. 595 с.
6. Golovin V. A., Dobriyan S. A. Electrochemical and electrophysical methods of non-destructive testing of protective polymer coatings. *Corrosion: materials, protection*, 2020, no. 12, pp. 1–13. DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-12-1-13.
7. Xuwen Liu, Jinping Xiong, Uongwu Lv, Yu Zuo. Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS. *Progress in Organic Coatings*, 2009, vol. 64 (4), pp. 497–503. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.08.012.
8. GOST 9.409–88. Unified system of corrosion and ageing protection. Paint coatings. General requirements and methods of accelerated tests on resistance to the influence of climatic factors. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1988. 17 p. (In Russian).
9. GOST 9.042–75. Unified system of corrosion and ageing protection. Inhibited polymer coatings. Accelerated corrosion test methods. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1977. 18 p. (In Russian).
10. Bakirova E. V., Agayan B. S., Varagina T. V., Korol'chenko I. A., Grechanovskiy I. K. *Sposob prognozirovaniya dolgovechnosti promyshlennykh protivokorroziyonnykh lakokrasochnykh pokrytiy dlya metallicheskiykh poverkhnostey* [A method for predicting the durability of industrial anticorrosive coatings for metal surfaces]. Patent RF, no. 2520164, 2014.
11. Kendig M., Scully J. Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coating on metals. *Corrosion*, 1990, no. 46, pp. 22–29. DOI: 10.5006/1.3585061.
12. Scully J., Hensley S. Life time prediction for organic coating on steel and a magnesium alloy using electrochemical impedance methods. *Corrosion*, 1994, no. 50, pp. 705–716. DOI: 10.5006/1.3293547.
13. Shreepathi S., Guin A. K., Naik S. M., Vattipalli M. R. Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2011, vol. 8 (2), pp. 191–200. DOI: 10.1007/s11998-010-9299-5.
14. Kutyrev A. E., Karimova S. A., Pavlovskaya T. G., Kuzin Ya. S. Investigation of the degradation of properties of protective combined coatings on aluminum alloys in order to develop methods for predicting their service life. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii* [Aviation materials and technologies], 2015, no. 3 (36), pp. 69–78 (In Russian).
15. Franky Bedoya-Lora, Angela Bermudez, Juan Gastano, Felix Echeverria. Electrochemical impedance study for modeling the anticorrosive performance of coatings based on accelerated tests and outdoor exposures. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2016, vol. 13 (5), pp. 895–904. DOI: 10.1007/s11998-016-9803-7.
16. GOST 32299–2013 Paint materials. Pull-off test for adhesion. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 12 p. (In Russian).

Информация об авторах

Потапчик Александр Николаевич – аспирант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alexander.potapchik@mail.ru

Егорова Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a_l_egorova@mail.ru

Information about the authors

Potapchik Aleksandr Nikolaevich – PhD student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexander.potapchik@mail.ru

Egorova Anna Leonidovna – 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: a_l_egorova@mail.ru

Поступила 12.05.2021

УДК 666.6

**А. Н. Шиманская¹, Р. Ю. Попов¹, Ф. И. Пантелеенко², А. Д. Подсосонная¹,
Д. А. Байгазин¹, А. В. Поспелов¹**

¹Белорусский государственный технологический университет

²Белорусский национальный технический университет

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МАСС НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Создание персонализированных конструкций для тканевой инженерии костной ткани на основе фосфатов кальция методами трехмерной печати является одним из перспективных направлений развития аддитивных технологий. В настоящей работе проведено комплексное изучение влияния параметров жидкофазного синтеза гидроксиапатита (рН реакционной среды, температура, продолжительность выдержки осадка в маточном растворе, обработка маточного раствора с осадком электромагнитным излучением СВЧ-диапазона) на фазовый и гранулометрический состав полученного порошка, особенности его структуры*. В результате этого выбраны оптимальные условия синтеза гидроксиапатита: рН 10, температура 60°C, обработка маточного раствора электромагнитным излучением СВЧ-диапазона мощностью 700 Вт в течение 30 мин. Для формования изделий разработана конструкция 3D-принтера, собрана экспериментальная установка. Определены технологические свойства керамических масс, пригодных для 3D-печати: динамическая вязкость – 20 000–60 000 мПа·с; рН 7–8; влажность – 54–60 мас. %, а при использовании связующих добавок – 70 мас. %. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии определены температурно-временные параметры обжига изделий, полученных на основе синтезированного гидроксиапатита. Выявлена взаимосвязь между составом керамических масс, технологическими параметрами получения, особенностями структуры и физико-химическими свойствами кальцийфосфатных материалов.

Ключевые слова: жидкофазный синтез, гидроксиапатит, 3D-печать, динамическая вязкость, структура.

Для цитирования: Шиманская А. Н., Попов Р. Ю., Пантелеенко Ф. И., Подсосонная А. Д., Байгазин Д. А., Поспелов А. В. Разработка составов масс на основе фосфатов кальция для 3D-печати керамических изделий // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 187–198.

**H. M. Shymanskaya¹, R. Yu. Popov¹, F. I. Pantišalejenka², A. D. Podsoonnaya¹,
D. A. Baihazin¹, A. V. Pospelov¹**

¹Belarusian State Technological University

²Belarusian National Technical University

DEVELOPMENT OF CALCIUM PHOSPHATE COMPOSITIONS FOR 3D PRINTING OF CERAMICS

Creation of personalized structures for bone tissue engineering based on calcium phosphates using 3D printing methods is one of the promising directions in the development of additive technologies. In this work, a comprehensive study of the influence of the liquid-phase synthesis parameters of hydroxyapatite (pH of the reaction medium, temperature, the duration of holding the precipitate in the mother liquor, subjecting of the mother liquor with the precipitate to microwave irradiation) on the phase composition and particle size distribution of the obtained powder, features of its structure have been carried out. As a result, the optimal conditions have been chosen for the synthesis of hydroxyapatite: pH 10, temperature 60°C, subjecting of the mother liquor with the precipitate to microwave irradiation (700 W, 30 min). For the molding of ceramics the design of a 3D printer have been developed and the experimental 3D printer have been assembled. The technological properties of ceramic masses suitable for 3D printing have been determined: dynamic viscosity – 20,000–60,000 mPa·s; pH 7–8; moisture content – 54–60 wt. %, and when using binding additives – 70 wt. %. Using differential scanning calorimetry, the temperature-time firing parameters of ceramics on the base of synthesized hydroxyapatite have been determined. The relationship between the composition of ceramics, technological parameters of production, structural features and physico-chemical properties of calcium phosphate materials has been revealed.

*Исследования выполнены в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант БРФФИ № T20M-034).

Key words: liquid-phase synthesis, hydroxyapatite, 3D printing, dynamic viscosity, structure.

For citation: Shymanskaya N. M., Popov R. Yu., Pantsialeynka F. I., Podsoonnaya A. D., Baihazin D. A., Pospelov A. V. Development of calcium phosphate compositions for 3D printing of ceramics. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 187–198 (In Russian).

Введение. В последние годы значительное внимание уделяется созданию керамических материалов медицинского назначения, предназначенных для реконструкции дефектов костных тканей, образующихся в результате патологических изменений в организме, обширных хирургических вмешательств или травм. Применение для этих целей материалов на основе фосфатов кальция, характеризующихся биологической совместимостью с тканями организма и активностью по отношению к соединению с костной тканью и формированию новой костной ткани, предоставляет уникальные возможности в этом направлении [1].

Использование 3D-печати для получения керамических биоматериалов позволит получать имплантаты индивидуально для каждого пациента, а также существенно сократить сроки их изготовления.

Изучением возможности применения аддитивных технологий для создания керамических материалов на основе фосфатов кальция занимаются крупнейшие научно-технические центры по всему миру. Наиболее известными методами 3D-печати являются следующие [2]: стереолитография (SLA), Multi-Jet Modeling (MJM), Robocasting, селективное лазерное спекание (SLS), селективное лазерное плавление (SLM), лазерно-сетчатое проецирование (LENS), трехмерная печать (3DP), технология NanoParticle Jetting (NPJ), двухфотонная полимеризация (TPP) и др. При получении керамических изделий широко используемым процессом 3D-печати является экструзия. Поскольку керамические порошки, состоящие из высокодисперсных частиц, как правило, являются низкотекучими, обладают низкой пластичностью, для формования изделий в составы масс необходимо вводить связующие добавки.

Цель настоящей работы заключается в разработке составов и технологических параметров получения пористых керамических изделий на основе фосфатов кальция с помощью аддитивных технологий.

Кристаллический гидроксиапатит получают чаще всего методами жидкофазного или твердофазного синтеза. Последние проводятся при высоких температурах, что ведет к росту размеров частиц, снижению удельной поверхности порошков и, следовательно, делает их мало пригодными для получения имплантатов. Кроме того, продуктам твердофазного синтеза свойственны

химическая и минералогическая неоднородность, а также химическая инертность [3–4]. Напротив, продукты жидкофазного синтеза отличаются химической однородностью. Их дисперсность определяется концентрацией прекурсоров; меньшая концентрация обуславливает получение высокодисперсных порошков.

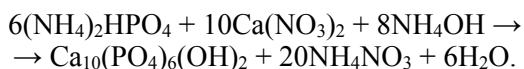
Поскольку при жидкофазном синтезе могут образовываться промежуточные и сопутствующие фазы, которые в дальнейшем оказывают негативное воздействие на окружающие имплантат ткани при реконструкции и замещении участков костной ткани, достаточно часто для синтеза гидроксиапатита используется взаимодействие гидроксида кальция и фосфорной кислоты, при котором единственным продуктом реакции помимо основного продукта является вода [5–10]. Однако наиболее распространенной реакцией служит взаимодействие нитрата кальция и гидрофосфата аммония, при котором образуется легко удаляемый летучий аммиак [11–15]. Образующийся нитрат аммония перитектически разлагается при температуре около 210°C на газообразные N₂O и H₂O. Также для синтеза порошков фосфатов кальция (гидроксиапатита), свободных от цитотоксичных неорганических примесей, могут применяться следующие реакции взаимодействия: нитрита кальция и фосфата аммония [16]; ацетата кальция Ca(CH₃COO)₂ и триэтилфосфата (C₂H₅O)₃PO₄ [17]; сахара кальция и гидрофосфата аммония [18]; ацетата кальция Ca(CH₃COO)₂ и гидрофосфата аммония (NH₄)₂HPO₄ [19]; лактата кальция и гидрофосфата аммония [20].

Необходимо отметить, что проведение остаривания (выдерживания осадка в маточном растворе) в течение длительного времени, термообработка при высокой температуре приводит к формированию крупнокристаллического порошка. Напротив, повышение концентрации исходных растворов; уменьшение времени пребывания осадка в маточном растворе; использование поверхностно-активных веществ, высокомолекулярных соединений (поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлоза) или крупных органических анионов (например, CH₃COO⁻), которые, адсорбируясь на поверхности вновь образованных частиц, могут блокировать их дальнейший рост, способствуют снижению размеров формирующихся частиц и повышению активности порошков к спеканию [15, 21–26].

Использование электромагнитного излучения СВЧ-диапазона, ультразвуковой обработки, механохимической активации и других способов воздействия на реакционные растворы позволяет синтезировать наноразмерные частицы фосфатов кальция [27–30].

Ввиду вышесказанного в настоящей работе для синтеза фосфатов кальция (гидроксиапатита) целесообразно использовать метод жидкофазного синтеза. Для управления фазовым составом и степенью кристалличности синтезируемых порошков будет применяться обработка маточного раствора с осадком электромагнитным излучением СВЧ-диапазона.

Основная часть. Синтез гидроксиапатита проводился методом осаждения из водных растворов по следующей реакции:



В качестве исходных компонентов использовались следующие: тетрагидрат нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., ГОСТ 4142); гидроортофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ марки А (ГОСТ 8515); 25%-ный водный раствор аммиака NH_4OH (ос. ч., ГОСТ 24147).

В химический стакан объемом 500 мл с мешалкой помещался 0,1 М водный раствор нитрата кальция и нагревался до температуры 40 или 60°C, после чего в него с помощью бюретки добавлялся 0,1 М раствор гидроортофосфата аммония по каплям. NH_4OH вводился для поддержания pH раствора на необходимом уровне (7–12). Значение pH контролировалось электронным pH-метром HI 8314 HANNA Instruments (Германия). Полученный в результате синтеза маточный раствор с осадком подвергался воздействию электромагнитного излучения СВЧ-диапазона мощностью 700 Вт в течение 30 мин либо выдерживался 1, 3 сут, затем отфильтровывался и промывался на фильтре до нейтрального значения pH, сушился при 80°C в сушильном шкафу SNOL 58/350 (Литва).

С помощью рентгенофазового анализа (дифрактометры «ДРОН-2» (Россия) и Panalytical Empyrean DY1098 (Англия)) установлено, что независимо от pH реакционной среды и температуры синтеза при обработке маточного раствора с осадком электромагнитным излучением СВЧ-диапазона формируется гидроксиапатит с низкой степенью кристалличности. Об этом свидетельствует невысокое разрешение линий спектра гидроксиапатита на дифрактограмме (рис. 1, а), а также результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Так, например, при pH 12 и температуре синтеза 40°C соотношение кальция и фосфора варьируется в интервале 1,79–2,02 (рис. 2).

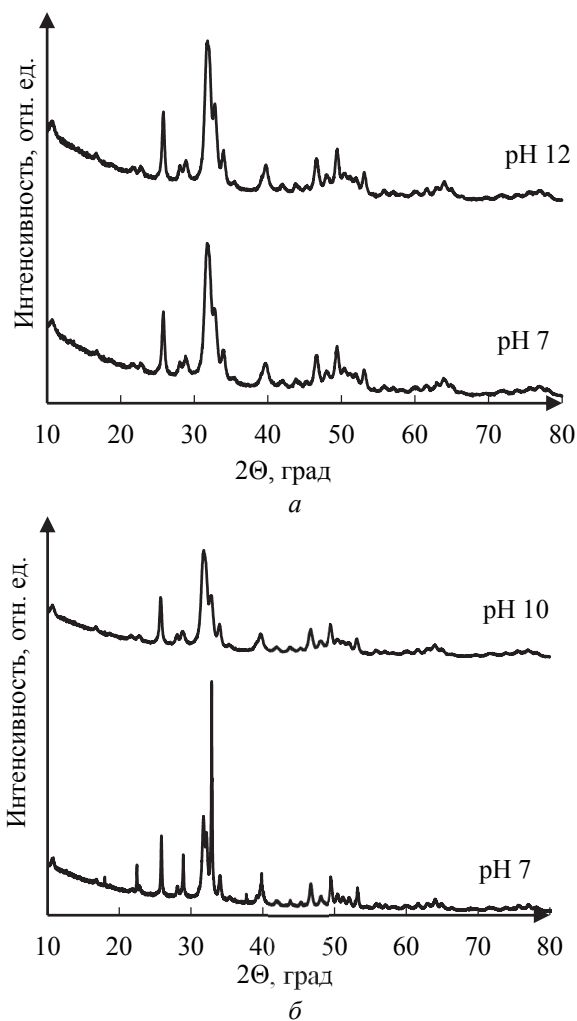


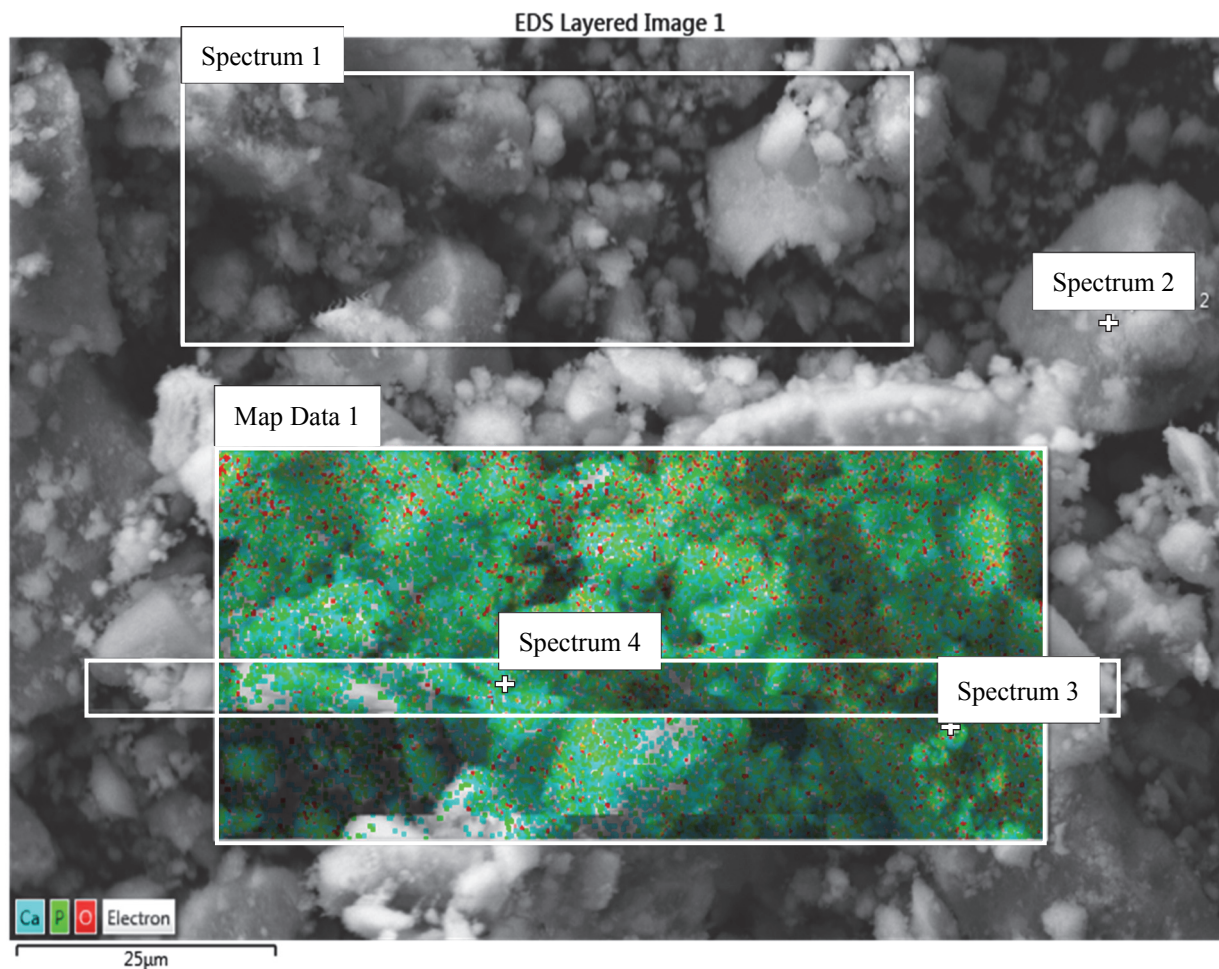
Рис. 1. Дифрактограммы порошков, синтезированных: а – при pH 7 и 12, 60°C и обработке маточного раствора электромагнитным излучением СВЧ-диапазона в течение 30 мин; б – при pH 7 и 10, 60°C и выдержке осадка в маточном растворе 3 сут

Как известно [26], стехиометрическое соотношение Ca/P в гидроксиапатите составляет 1,67. Отклонение соотношения Ca/P от стехиометрического также подтверждает образование аморфного фосфата кальция.

Формирование гидроксиапатита с низкой степенью кристалличности наблюдалось при pH 10–12 независимо от продолжительности выдержки в маточном растворе (рис. 1, б).

Следует отметить, что повышению степени кристалличности продукта синтеза способствует снижение pH реакционной среды до 7 (рис. 1, б), а также повышение температуры до 60°C (рис. 3).

Более полная информация о влиянии pH реакционной смеси на структуру порошков, синтезированных при температуре 60°C, получена с использованием инфракрасной спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр NEXUS E.S.P. (Thermo Scientific, США)).



Элемент	Содержание, мас. %				
	Map Sum Spectrum	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4
Ca	39,80	33,21	41,56	32,91	56,41
P	15,20	13,83	16,74	14,22	21,36
O	40,40	45,66	35,35	44,39	18,57
C	4,60	7,30	6,35	8,48	3,66

Рис. 2. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии гидроксиапатита, синтезированного при pH 12, 40°C и выдержке осадка в маточном растворе 3 сут

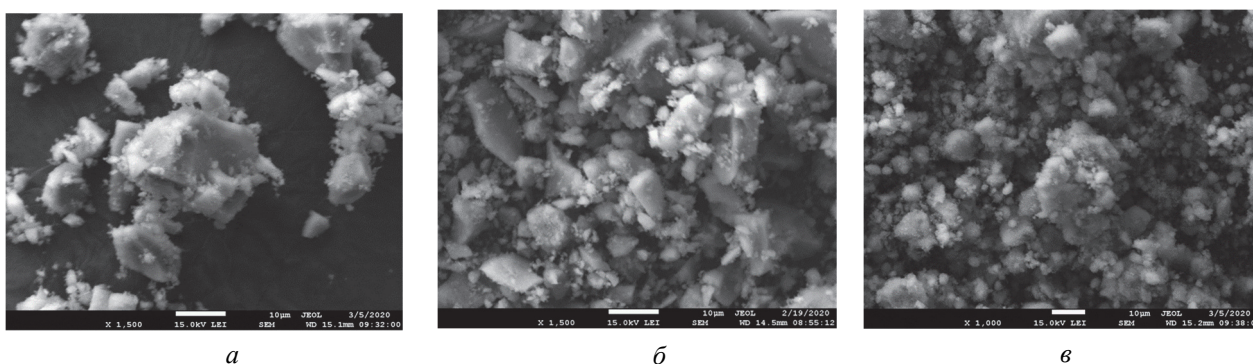


Рис. 3. Микроструктура гидроксиапатита, полученного при различных условиях: *а* – pH 10, 20°C, выдержка осадка 3 сут; *б* – pH 10, 40°C, выдержка осадка 3 сут; *в* – pH 10, 60°C, выдержка осадка 3 сут (JEOL JSM-7600 F/EDS/WDS/EBSD)

Как видно из рис. 4, на ИК-спектрах независимо от pH присутствуют полосы поглощения при 471–473 см⁻¹ – дважды вырожденные деформационные колебания ν_2 O–P–O в PO₄³⁻; 564 и 602–604 см⁻¹ – трижды вырожденные деформационные колебания ν_4 O–P–O в PO₄³⁻; 962 см⁻¹ – полносимметричные колебания P–O в PO₄³⁻; 1623–1631 см⁻¹ – деформационные колебания N–O–N в адсорбированной воде; 3401–3410 и 3571–3572 см⁻¹ – валентные колебания OH⁻ в адсорбированной воде [31].

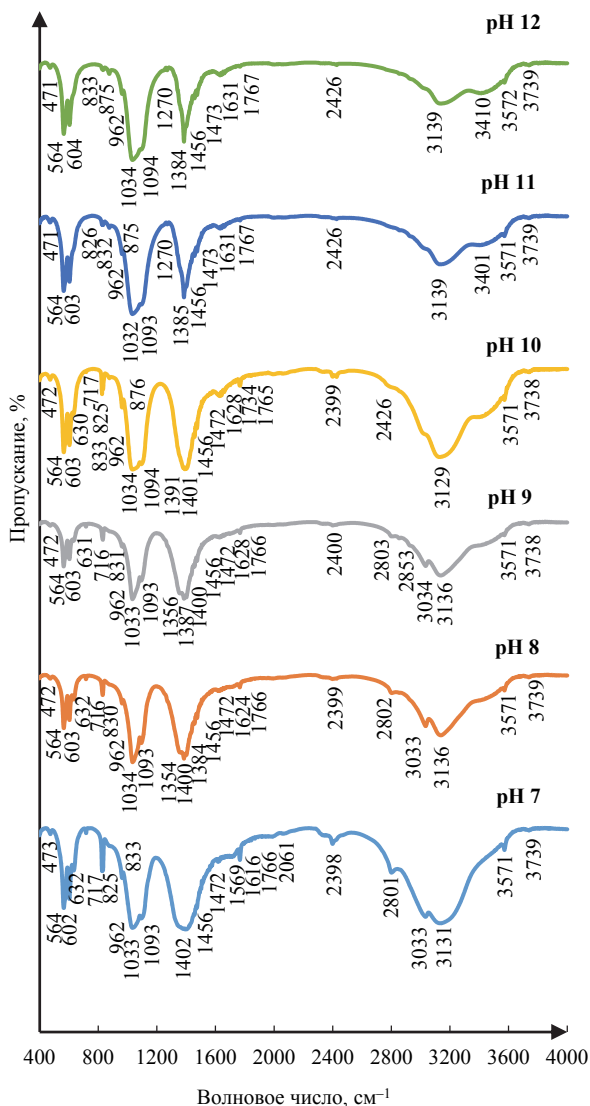


Рис. 4. ИК-спектры синтезированных порошков

Рефлексы при 1032–1034 и 1093–1094 см⁻¹ вызваны антисимметричными валентными колебаниями связей P–O, ν_3 [32].

В структуре гидроксиапатита обнаружено замещение OH⁻ и PO₄³⁻ на CO₃²⁻ (А- и В-тип изомерфизма), что подтверждается наличием полос при 1472–1473 см⁻¹ – ассиметричные валентные колебания C–O в CO₃²⁻ → PO₄³⁻; 1456 см⁻¹ – ассиметричные валентные колебания C–O в

CO₃²⁻ → OH⁻; 875–876 см⁻¹ – деформационные колебания O–C–O в CO₃²⁻ → PO₄³⁻. Наличие карбонатных групп связано, вероятно, с адсорбцией углекислого газа из атмосферы воздуха в процессе синтеза. Необходимо отметить, что присутствие карбонат-иона является особенностью биологического гидроксиапатита, составляющего костные ткани организма [31].

На ИК-спектрах порошков, полученных при pH 7–10, присутствует полоса пропускания 716–717 см⁻¹, характерная для колебаний CO₃²⁻ в карбонате кальция. Следовательно, в синтезированных при pH 7–10 продуктах может содержаться примесь CaCO₃, количество которой уменьшается с повышением pH.

Наблюдаемое снижение интенсивности максимума при 630–632 см⁻¹ с ростом pH вплоть до исчезновения при pH 11–12, вероятно, указывает на образование в результате синтеза нестехиометрической аморфной фазы фосфата кальция [33].

Кроме того, инфракрасная спектроскопия показала присутствие примесных гидроксида и нитрата аммония.

С помощью сравнительного гранулометрического анализа порошков, полученных при pH 10 и температуре 60°C, выявлено, что количество частиц размером 0,5–10 мкм при выдержке осадка в маточном растворе 1 сут составляло 21,87 мас. %, при 3 сут – 23,24 мас. %, применение электромагнитного излучения СВЧ-диапазона способствовало увеличению доли частиц размером 0,05–10 мкм до 45,80 мас. %, при этом фракция 50–200 мкм отсутствовала (рис. 5–7).

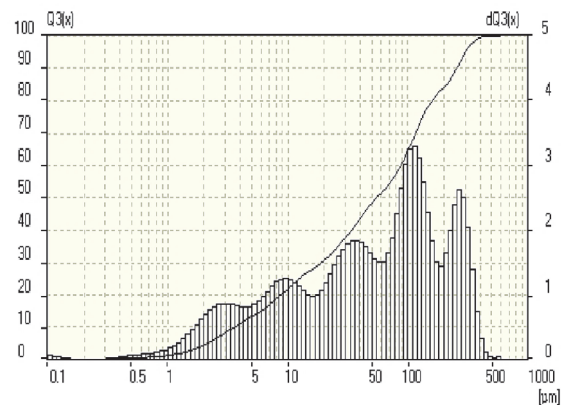


Рис. 5. Дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц по размерам порошка, полученного при pH 10, 60°C и выдержке осадка в маточном растворе 1 сут

Таким образом, в качестве оптимальных условий синтеза гидроксиапатита выбраны следующие: pH 10, температура 60°C, обработка маточного раствора с осадком электромагнитным излучением СВЧ-диапазона мощностью 700 Вт в течение 30 мин.

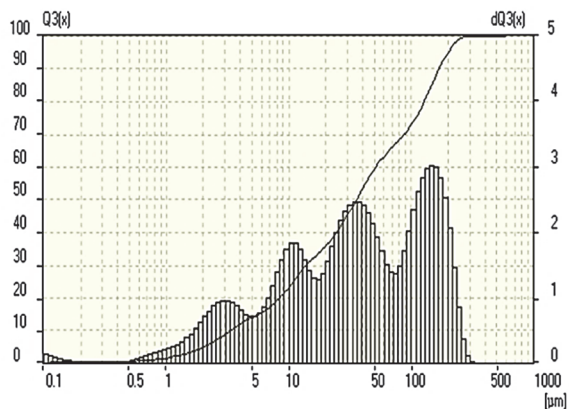


Рис. 6. Дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц по размерам порошка, полученного при рН 10, 60°C и выдержке 3 сут

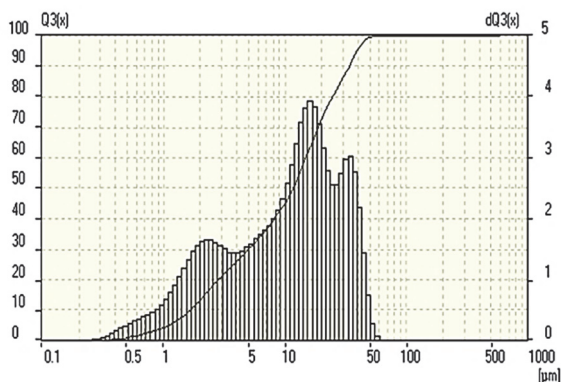


Рис. 7. Дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц по размерам порошка, полученного при рН 10, 60°C и обработке маточного раствора электромагнитным излучением СВЧ-диапазона

Для получения образцов керамики на основе синтезированного гидроксиапатита применялся метод 3D-печати. Принципиальная схема разработанного 3D-принтера приведена на рис. 8.

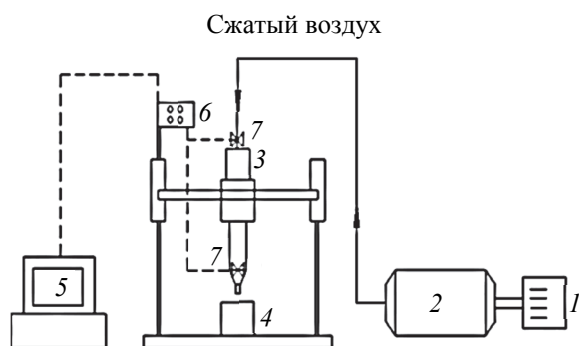


Рис. 8. Принципиальная схема 3D-принтера:
1 – компрессор; 2 – ресивер; 3 – емкость с керамической массой; 4 – образец;
5 – персональный компьютер;
6 – блок управления; 7 – клапан

Керамические массы, используемые для 3D-печати, должны быть хорошо усреднены, достаточно однородными, с отсутствием воздушных включений, а также характеризоваться заданным дисперсным составом при равномерном распределении связующей добавки в объеме композиции. Отклонение от требуемых параметров может вызвать образование дефектов и разрушение изделия при термической обработке (сушке и обжиге). Материал должен обеспечивать сохранение требуемой формы, т. е. не растекаться во время печати.

Значительное влияние на структурно-реологические свойства керамических масс оказывает влажность и рН. Зависимость динамической вязкости (B-ONE PLUS LR Lamy Rheology, Франция) суспензии гидроксиапатита, полученного при оптимальных условиях синтеза, от влажности и рН приведена на рис. 9 и 10.

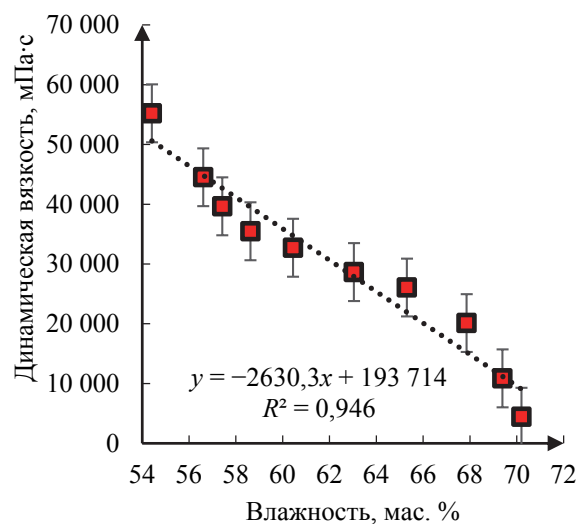


Рис. 9. Зависимость динамической вязкости суспензии гидроксиапатита от влажности (рН 8)

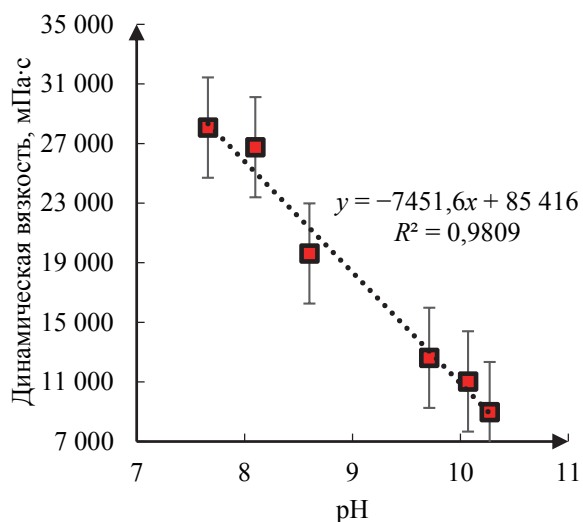


Рис. 10. Зависимость динамической вязкости суспензии гидроксиапатита от рН (влажность 65 мас. %)

Из рис. 9 и 10 видно, что повышение влажности суспензии гидроксиапатита, а также pH приводит к закономерному снижению значений динамической вязкости. При этом для 3D-печати изделий пригодны суспензии с влажностью 57,0–60,0 мас. % и pH 8. При влажности более 60 мас. % и pH 8 керамическая масса растекается при печати.

При использовании в качестве связующих карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и альгината натрия (пищ., ГОСТ 33310), вводимых в количестве от 0,5 до 2,5 мас. % сверх 100% гидроксиапатита, также получены керамические массы, которые по своим реологическим свойствам могут быть использованы для 3D-печати (рис. 11 и 12).

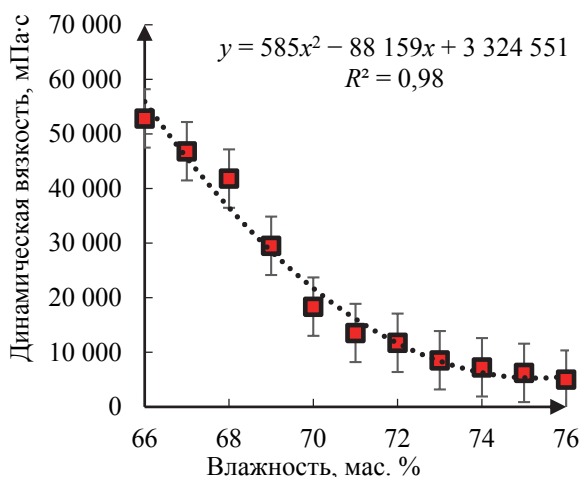


Рис. 11. Зависимость динамической вязкости керамической массы, включающей 1,0 мас. % КМЦ, от влажности (pH 8)

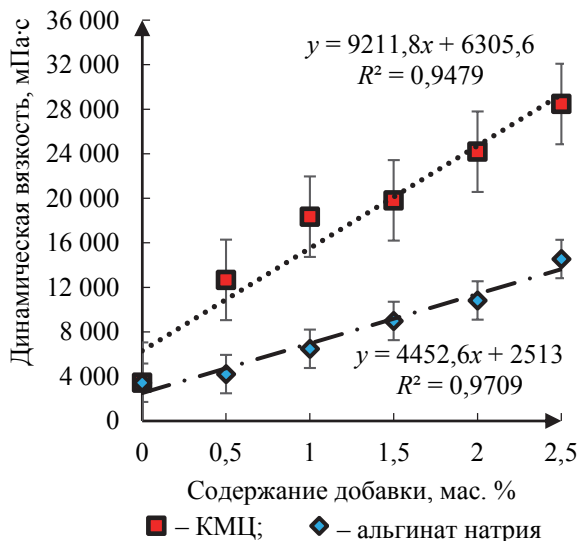


Рис. 12. Зависимость динамической вязкости от содержания добавок (влажность – 70 мас. %)

Для установления оптимальных температурно-временных режимов обжига изделий использовалась дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК, DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия)).

В соответствии с данными термического анализа гидроксиапатита, синтезированного при оптимальных условиях, имеющиеся на кривой ДСК эндотермические эффекты (рис. 13) можно объяснить протеканием следующих процессов: испарение физически адсорбированной воды, побочных продуктов реакции синтеза (145,6°C); удаление кристаллизационной воды (452,1°C); преобразование гексагональной сингонии гидроксиапатита в моноклинную форму и/или стехиометричного гидроксиапатита в оксигидроксиапатит (801,5°C); разрушение кристаллической структуры гидроксиапатита, плавление (1183,0–1258,1°C). Экзотермический эффект в области 230–270°C связан с одновременным выделением воды и углекислого газа. Вероятно, в данном случае происходит изменение внутренней структуры соединений, сопровождающееся экзотермическим эффектом [34]. Поскольку связующие добавки в состав керамических масс вводят в небольшом количестве – 0,5–2,5 мас. %, интенсивность эффектов их термического разложения незначительна.

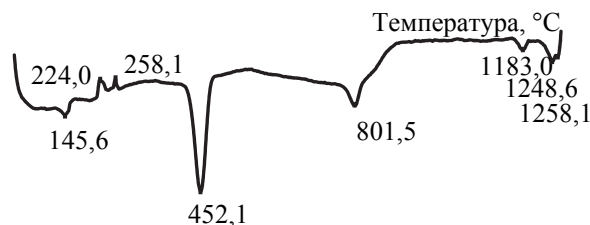


Рис. 13. Кривая ДСК гидроксиапатита, синтезированного при оптимальных условиях

Проведенные исследования показали, что изделия необходимо обжигать в температурном интервале 1100–1200°C, так как при более высоких температурах наблюдается разрушение кристаллической структуры гидроксиапатита.

Сформованные с помощью метода 3D-печати образцы подвергались сушке в сушильном шкафу при температуре 70°C, а затем обжигу в электрической лабораторной печи SNOL 1,6,2,5.1/13,5-Y1 (Литва) при 1100–1200°C. Скорость обжига составляла 3°C/мин, выдержка при максимальной температуре – 60 мин.

Синтезированная кальцийфосфатная керамика (рис. 14) обладала следующим комплексом технологических и физико-химических свойств: общая усадка – 48,8–64,7%; кажущаяся плотность – 2030–2980 кг/м³; водопоглощение (ГОСТ 2409) – 2,2–16,5%; открытая пористость –

6,2–32,7%; механическая прочность при сжатии (ГОСТ 4071.1, испытательная машина Galdabini Quasar 100 (Италия)) – 0,9–3,3 МПа.



Рис. 14. Внешний вид полученных изделий (длина образца – 20,2 мм)

Рентгенофазовый анализ позволил установить присутствие двух кристаллических фаз в полученных материалах – гидроксипатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и трикальциевый фосфат $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Причем количество $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ закономерно увеличивается с повышением температуры обжига, о чем свидетельствует изменение интенсивности дифракционных максимумов (рис. 15).

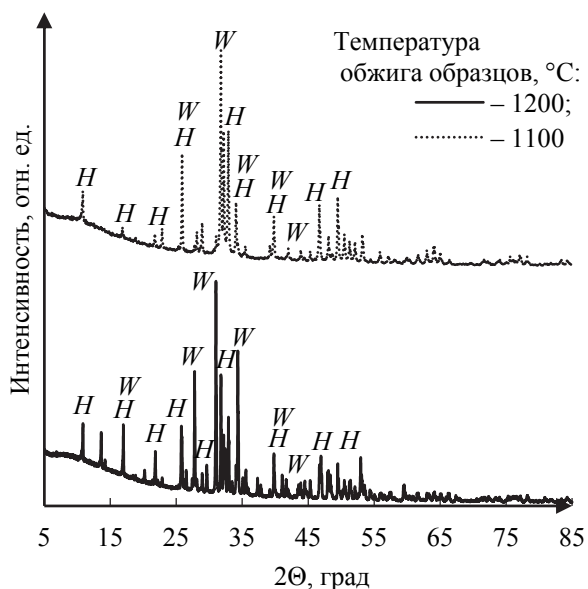


Рис. 15. Дифрактограммы кальцийфосфатной керамики, обожженной при 1100 и 1200°С:
H – гидроксипатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$;
W – ортофосфат кальция $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Материал характеризуется присутствием значительного количества пор различной конфигурации, размер которых составляет от 0,5 до 20,0 мкм (рис. 16, 17), кроме того, на поверхности присутствуют микротрещины размером около 100 мкм.

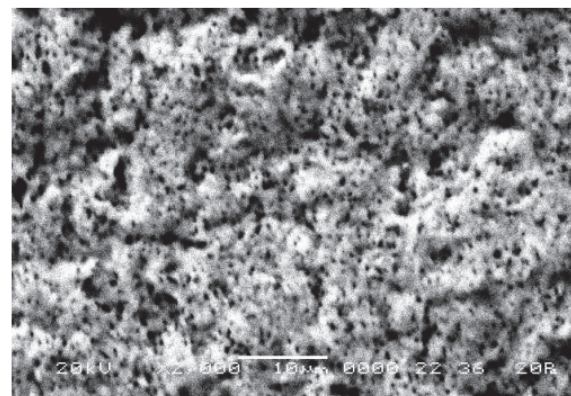
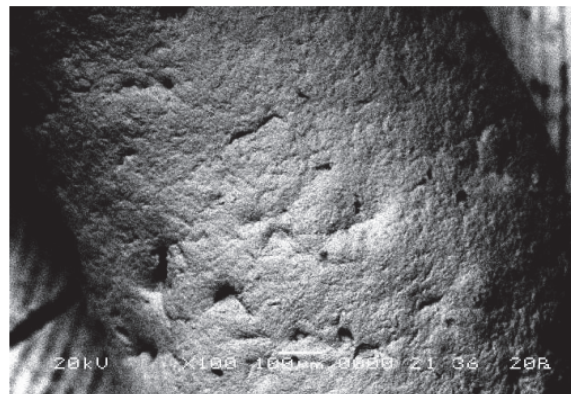


Рис. 16. Микроструктура кальцийфосфатной керамики, полученной с использованием в качестве связки 2,5 мас. % КМЦ

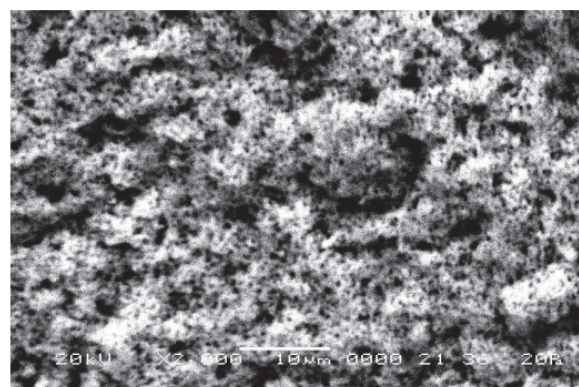
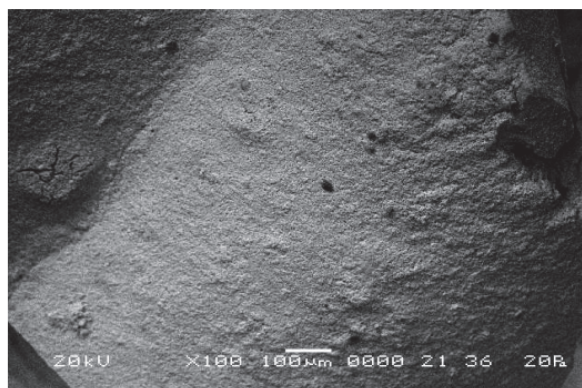


Рис. 17. Микроструктура кальцийфосфатной керамики, синтезированной с использованием 2,5 мас. % альгината натрия

В настоящее время проводятся дальнейшие исследования по разработке составов керамических масс, пригодных для 3D-печати, с целью снижения общей усадки, улучшения физико-химических свойств изделий.

Заключение. В настоящей работе проведено комплексное изучение влияния параметров жидкофазного синтеза гидроксиапатита на фазовый и гранулометрический состав полученного порошка, особенности его структуры, что позволило выбрать в качестве оптимальных условий синтеза следующие: pH 10, температура 60°C, обработка маточного раствора с осадком электромагнитным излучением СВЧ-диапазона мощностью 700 Вт в течение 30 мин.

На основе синтезированного гидроксиапатита разработаны составы кальцийфосфатных керамических масс, которые могут использоваться для 3D-печати изделий. Установлены их технологические свойства: динамическая вязкость – 20 000–60 000 мПа·с; pH 7–8; влажность – 54–60 мас. %, а при использовании связующих добавок – 70 мас. %.

Изучены технологические и физико-химические свойства кальцийфосфатной керамики, полученной методом 3D-печати, во взаимосвязи со структурой и фазовым составом. Определено, что в процессе термообработки при 1100–1200°C гидроксиапатит частично переходит в ортофосфат кальция β -Ca₃(PO₄)₂. Микроструктура материала пористая, размер пор составляет 0,5–20,0 мкм.

Список литературы

1. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.
2. Балакин А. В., Смелов В. Г., Чемпинский Л. А. Применение аддитивных технологий для создания деталей камеры сгорания // Вестник СГАУ. 2012. № 3 (34). С. 47–52.
3. Amirthalingam N., Deivarajan T., Paramasivam M. Mechano chemical synthesis of hydroxyapatite using dolomite // Materials Letters. 2019. Vol. 254. P. 379–382. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.07.118.
4. Precipitated calcium phosphatesilicates and their dehydration in air at room temperature / V. A. Sinyaev [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. 2009. Vol. 82, no 5. P. 789–793. DOI: 10.1134/S1070427209050073.
5. Facile synthesis and characterization of hydroxyapatite particles for high value nanocomposites and biomaterials / F. Miculescu [et al.] // Vacuum. 2017. Vol. 146. P. 614–622. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.06.008.
6. Bogdanova E. A., Sabirzyanov N. A. Synthesis and study of nanosized biomaterials based on hydroxyapatite // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2014. No. 5 (4). P. 590–596.
7. Longinova N. M., Kozyreva N. A., Lipochkin S. V. Physicochemical properties of hydroxylapatite produced by precipitation // Glass and Ceramics. 2000. Vol. 57, issue 5–6. P. 172–173. DOI: 10.1007/BF02681268.
8. Study of synthetic hydroxyapatite by the method of high-resolution transmission electron microscopy: morphology and growth direction / E. I. Suvorova [et al.] // Crystallography Reports. 2000. Vol. 45, issue 5. P. 857–861. DOI: 10.1134/1.1312936.
9. О выборе архитектуры остеокондуктивных биокерамических имплантатов / А. А. Тихонов [и др.] // Материаловедение. 2018. № 8. С. 43–48. DOI: 10.31044/1684-579X-2018-0-8-43-48.
10. Thermal decomposition of hydroxyapatite in air atmosphere / Ch.-J. Liao [et al.] // Ceramic International. 1999. Vol. 20. P. 1807–1813. DOI: 10.1016/s0142-9612(99)00076-9.
11. Керамические материалы на основе гидроксиапатита, синтезированного из растворов различной концентрации исходных реагентов / Т. В. Сафронова [и др.] // Неорганические материалы. 2007. № 8. С. 1005–1014.
12. Vlasov A. S., Ludanova A. S. Effect of the parameters of synthesis on the properties of hydroxyapatite // Glass and Ceramics. 1994. Vol. 51, issue 7–8. P. 261–262. DOI: 10.1007/BF00680662.
13. Куляшова К. С., Шаркеев Ю. П. Получение синтетического гидроксиапатита для формирования биопокровов на имплантатах медицинского назначения // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. № 19. С. 447–453.
14. Получение нанокристаллического гидроксиапатита методом химического осаждения с использованием биогенного источника кальция / Д. Л. Голощапов [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13, № 4. С. 427–441.
15. Jyotsna P., Vijayakumar P. Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles and their cytotoxic effect on a fish vertebra derived cell line // Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. 2020. Vol. 25. DOI: 10.1016/j.bcab.2020.101612.
16. Dorozhkin S. V. A novel environmentally friendly process for the fabrication of calcium phosphate bioceramics // Inorganic Materials. 2008. Vol. 44, issue 2. P. 207–210. DOI: 10.1134/S0020168508020234.
17. Komlevel V. S., Barinov S. M. Porous hydroxyapatite ceramics of bimodal poresize distribution // J. of M. Scientists. 2002. Vol. 13. P. 295–299. DOI: 10.1023/a:1014015002331.
18. Керамика на основе порошка фосфата кальция, синтезированного из сахара кальция и гидрофосфата аммония / Т. В. Сафронова [и др.] // Материаловедение. 2016. № 3. С. 43–48.

19. Двухфазная керамика в системе CaO–P₂O₅ на основе порошка, синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата аммония / Т. В. Сафронова [и др.] // *Стекло и керамика*. 2013. № 2. С. 44–31.
20. Синтез порошка фосфата кальция из лактата кальция и гидрофосфата аммония для получения биокерамики / Т. В. Сафронова [и др.] // *Неорганические материалы*. 2017. Т. 53, № 8. С. 859–868.
21. Synthesis and physicochemical characterization of carboxymethylcellulose-containing calcium hydroxyapatite / Zh. A. Ezhova [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2006. Vol. 51, issue 2. P. 332–336. DOI: 10.1134/S0036023606020239.
22. Facile syntheses of three-dimensional porous hydroxyapatite using carboxymethylcellulose as a template / G. Qian [et al.] // *Results in Physics*. 2017. No. 7. P. 1623–1627. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.04.033.
23. Chena R., Shen J. The synthesis of hydroxyapatite crystals with various morphologies via the solvothermal method using double surfactants // *Materials Letters*. 2020. Vol. 259. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126881.
24. Получение наноструктур гидроксиапатита, обладающих высокой удельной поверхностью / Е. Ю. Каракаченко [и др.] // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. 31, № 13. С. 34–36.
25. Фадеева Е. Ю., Леткин Е. А., Королёва М. Ю. Синтез наночастиц гидроксиапатита, стабилизированных Brij 30 // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. Т. 30, № 12. С. 46–48.
26. Получение порошка гидроксиапатита в ходе жидкофазного синтеза / Т. И. Гузеева [и др.] // *Известия Томского политехнического университета*. 2009. Т. 315, № 3. С. 47–50.
27. Hench L. L. Bioceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 1998. Vol. 81, issue 7. P. 1705–1728. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02540.x.
28. Yeong K. C. B., Wang J., Ng S. C. Mechanochemical synthesis of nanocrystalhydroxyapatite from CaO and CaHPO₄ // *Biomaterials*. 2001. Vol. 22, no. 20. P. 2705–2712. DOI: 10.1016/s0142-9612(00)00257-x.
29. Ultrasonic synthesis of hydroxyapatite in non-cavitation and cavitation modes / A. L. Nikolaev [et al.] // *Ultrasonics – Sonochemistry*. 2018. Vol. 44. P. 390–397. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.02.047.
30. Chen J. Regulatory synthesis and characterization of hydroxyapatite nanocrystals by a microwave-assisted hydrothermal method // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, issue 2. P. 2185–2193. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.09.203.
31. Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. В 2 ч. Часть 2: ИК- и радиоспектроскопия, микроскопия / С. Л. Вотяков [и др.]. Екатеринбург: Гощицкий, 2009. 82 с.
32. Солоненко А. П. Синтез смесей гидроксиапатита и аморфного силиката кальция // *Современные научные исследования и инновации*. 2015. № 10 (54). С. 35–40.
33. Применение колебательной спектроскопии для экспресс-анализа композитных материалов на основе акриловых гидрогелей и гидроксиапатита / И. Е. Болдескул [и др.] // *Методы и объекты химического анализа*. 2009. Т. 4, № 1. С. 92–96.
34. Characterization and annealing performance of calcium phosphate nanoparticles synthesized co-precipitation method / M. A. Ahmed [et al.] // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40, issue 8. P. 12807–12820. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.04.135.

References

1. Barinov S. M., Komlev V. S. *Biokeramika na osnovе fosfatov kal'tsiya* [Calcium phosphate based bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2005. 204 p.
2. Balakin A. V., Smelov V. G., Chempinskiy L. A. Additive technology application details of combustion. *Vestnik SGAU* [Bulletin of Samara University], 2012, no. 3 (34), pp. 47–52 (In Russian).
3. Amirthalingam N., Deivarajan T., Paramasivam M. Mechano chemical synthesis of hydroxyapatite using dolomite. *Materials Letters*, 2019, vol. 254, pp. 379–382. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.07.118.
4. Sinyaev V. A., Levchenko L. V., Shustikova E. S., Karzhaubaeva R. A., Gaysina G. D. Precipitated calcium phosphatesilicates and their dehydration in air at room temperature. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, vol. 82, no. 5, pp. 789–793. DOI: 10.1134/S1070427209050073.
5. Miculescu F., Mocanu A.-C., Dascălu C. A., Maidaniuc A., Batalu D., Berbecaru A., Voicu S. I., Miculescu M., Thakur V. K., Ciocan L. T. Facile synthesis and characterization of hydroxyapatite particles for high value nanocomposites and biomaterials. *Vacuum*, 2017, vol. 146, pp. 614–622. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.06.008.
6. Bogdanova E. A., Sabirzyanov N. A. Synthesis and study of nanosized biomaterials based on hydroxyapatite. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2014, no. 5 (4), pp. 590–596.
7. Longinova N. M., Kozyreva N. A., Lipochnik S. V. Physicochemical properties of hydroxyapatite produced by precipitation. *Glass and Ceramics*, 2000, vol. 57, issue 5–6, pp. 172–173. DOI: 10.1007/BF02681268.
8. Suvorova E. I., Polyak L. E., Komarov V. F., Melikhov I. V. Study of synthetic hydroxyapatite by the method of high-resolution transmission electron microscopy: morphology and growth direction. *Crystallography Reports*, 2000, vol. 45, issue 5, pp. 857–861. DOI: 10.1134/1.1312936.

9. Tikhonov A. A., Yevdokimov P. V., Putlyayev V. I., Safronova T. V., Filippov Ya. Yu. On architecture of osteoconductive bioceramic implants. *Material Science*, 2018, no. 8, pp. 43–48. DOI: 10.31044/1684-579X-2018-0-8-43-48.
10. Liao Ch.-J., Lin F.-H., Chen K.-Sh., Sun J.-Sh. Thermal decomposition of hydroxyapatite in air atmosphere. *Ceramic International*, 1999, vol. 20, pp. 1807–1813. DOI: 10.1016/s0142-9612(99)00076-9.
11. Safronova T. V., Shekhirev M. A., Putlyayev V. I., Tret'yakov Yu. D. Hydroxyapatite-based ceramic materials prepared using solutions of different concentrations. *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic Materials], 2007, no. 8, pp. 1005–1014 (In Russian).
12. Vlasov A. S., Ludanova A. S. Effect of the parameters of synthesis on the properties of hydroxyapatite. *Glass and Ceramics*, 1994, vol. 51, issue 7–8, pp. 261–262. DOI: 10.1007/BF00680662.
13. Kulyashova K. S., Sharkeev Yu. P. Obtaining synthetic hydroxyapatite for the formation of biocoatings on implants for medical purposes. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2011, no. 19, pp. 447–453 (In Russian).
14. Goloshchapov D. L., Kashkarov V. M., Rumyantseva N. A., Seredin P. V., Len'shin A. S., Agapov B. L., Domashevskaya E. P. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by the precipitation process using natural source. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy* [Condensed matter and interphases], 2011, vol. 13, no. 4, p. 427–441 (In Russian).
15. Jyotsna P., Vijayakumar P. Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles and their cytotoxic effect on a fish vertebra derived cell line. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2020, vol. 25. DOI: 10.1016/j.bcab.2020.101612.
16. Dorozhkin S. V. A Novel environmentally friendly process for the fabrication of calcium phosphate bioceramics. *Inorganic Materials*, 2008, vol. 44, issue 2, pp. 207–210. DOI: 10.1134/S0020168508020234.
17. Komlevel V. S., Barinov S. M. Porous hydroxyapatite ceramics of bimodal poresize distribution. *J. of M. Scientists*, 2002., vol. 13, pp. 295–299. DOI: 10.1023/a:1014015002331.
18. Safronova T. V., Kazakova G. K., Evdokimov P. V., Shatalova T. B., Knot'ko A. V., Korotkova A. V., Putlyayev V. I. Ceramics based on calcium phosphate powder synthesized from calcium saccharate and ammonium hydrogen phosphate. *Materialovedeniye* [Materials Science], 2016, no. 3, pp. 43–48 (In Russian).
19. Safronova T. V., Putlyayev V. I., Kazakova G. K., Korneichuk S. A. Biphasic CaO-P₂O₅ ceramic based on powder synthesized from calcium acetate and ammonium hydrophosphate. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2013, no. 2, pp. 44–31 (In Russian).
20. Safronova T. V., Putlyayev V. I., Andreev M. D., Filippov Ya. Yu., Knot'ko A. V., Shatalova T. B., Evdokimov P. V. Synthesis of calcium phosphate powder from calcium lactate and ammonium hydrogen phosphate for the fabrication of bioceramics. *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic Materials], 2017, vol. 53, no. 8, pp. 859–868 (In Russian).
21. Ezhova Zh. A., Koval' E. M., Zakharov N. A., Kalinnikov V. T. Synthesis and physicochemical characterization of carboxymethylcellulose-containing calcium hydroxylapatite. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, vol. 51, issue 2, pp. 332–336. DOI: 10.1134/S0036023606020239.
22. Qian G., Liu W., Zheng L., Liu L. Facile syntheses of three-dimensional porous hydroxyapatite using carboxymethylcellulose as a template. *Results in Physics*, 2017, no. 7, pp. 1623–1627. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.04.033.
23. Chena R., Shen J. The synthesis of hydroxyapatite crystals with various morphologies via the solvothermal method using double surfactants. *Materials Letters*, 2020, vol. 259. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126881.
24. Karakatenko E. Yu., Khayrullin A. I., Ivanov P. I., Koroleva M. Yu. Synthesis hydroxyapatite nanostructures with high surface area. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2017, vol. 31, no. 13, pp. 34–36 (In Russian).
25. Fadeeva E. Yu., Letkin E. A., Koroleva M. Yu. Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles stabilized by Brij 30. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2016, vol. 30, no. 12, pp. 46–48 (In Russian).
26. Guzeeva T. I., Guzeev V. V., Leonova L. A., Lelyuk O. A., Krikunenko A. S., Shatkhina Yu. V. Obtaining hydroxyapatite powder at liquid-phase synthesis. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University], 2009, vol. 315, no. 3, pp. 47–50 (In Russian).
27. Hench L. L. Bioceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, vol. 81, issue 7, pp. 1705–1728. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02540.x.
28. Yeong K. C. B., Wang J., Ng S. C. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from CaO and CaHPO₄. *Biomaterials*, 2001, vol. 22, no. 20, pp. 2705–2712. DOI: 10.1016/s0142-9612(00)00257-x.
29. Nikolaev A. L., Gopin A. V., Severin A. V., Rudin V. N., Mironov M. A., Dezhkunov N. V. Ultrasonic synthesis of hydroxyapatite in non-cavitation and cavitation modes. *Ultrasonics – Sonochemistry*, 2018, vol. 44, pp. 390–397. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.02.047.

30. Chen J. Regulatory synthesis and characterization of hydroxyapatite nanocrystals by a microwave-assisted hydrothermal method. *Ceramics International*, 2020, vol. 46, issue 2, pp. 2185–2193. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.09.203.

31. Votyakov S. L., Kiseleva D. V., Sadykova N. O., Smirnov N. G., Shchapova Yu. V. *Fiziko-khimicheskiye kharakteristiki iskopayemykh kostnykh ostatkov mlekoopitayushchikh i problema otsenki ikh otноситel'nogo vozrasta. V 2 chastyakh. Chast' 2: IK- i radiospektroskopiya, mikroskopiya* [Physicochemical characteristics of fossilized mammal bone remains and the problem of their relative age. In 2 parts. Part 2: IR- and radiospectroscopy, microscopy]. Yekaterinburg, Goshchitskiy Publ., 2009. 82 p.

32. Solonenko A. P. Synthesis of hydroxyapatite and amorphous calcium silicate mixtures. *Sovremennyye nauchnyye issledovaniya i innovatsii* [Modern scientific researches and innovations], 2015, no. 10 (54), pp. 35–40 (In Russian).

33. Boldeskul I. E., Samchenko Yu. M., Sukhodub L. B., Ul'berg Z. R., Sukhodub L. F., Bereza L. I. Application of vibrational spectroscopy in express analysis of acrylic hydrogel and hydroxyapatite based composite materials. *Metody i ob'yekty khimicheskogo analiza* [Methods and objects of chemical analysis], 2009, vol. 4, no. 1, pp. 92–96 (In Russian).

34. Ahmed M. A., Mansour S. F., El-dek S. I., Abd-Elwahab S. M., Ahmed M. K. Characterization and annealing performance of calcium phosphate nanoparticles synthesized co-precipitation method. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, issue 8, pp. 12807–12820. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.04.135.

Информация об авторах

Шиманская Анна Николаевна – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shimanskaya@belstu.by

Попов Ростислав Юрьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rospopov@mail.ru

Пантелеенко Федор Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры порошковой металлургии, сварки и технологии материалов, член-корреспондент НАН Беларуси, заслуженный деятель науки Республики Беларусь. Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, ул. Я. Коласа, 24, корп. 7, Республика Беларусь). E-mail: panteleenkofi@mail.ru

Подсосонная Александра Дмитриевна – магистрант кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pod.sosna@inbox.ru

Байгазин Дмитрий Александрович – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: baigazin.dima@mail.ru

Поспелов Андрей Владимирович – младший научный сотрудник Центра физико-химических методов исследования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Andrei29088@mail.ru

Information about the authors

Shymanskaya Hanna Mikalaeuna – PhD (Engineering), Assistant Lecturer, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shimanskaya@belstu.by

Popov Rostislav Yur'evich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rospopov@mail.ru

Pantsialeynka Fedor Ivanovich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Powder Metallurgy, Welding and Materials Technology, NAS Corresponding Member, Honoured Scientist of the Republic of Belarus. Belarusian National Technical University (24, build. 7, Ya. Kolasa str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: panteleenkofi@mail.ru

Podsosonnaya Alexandra Dmitrievna – Master's degree student, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pod.sosna@inbox.ru

Baigazin Dzmitry Alyksandravich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: baigazin.dima@mail.ru

Pospelov Andrey Vladimirovich – Junior Researcher, the Center for Physical and Chemical Research Methods. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Andrei29088@mail.ru

Поступила 30.04.2021

ГЕОЭКОЛОГИЯ

GEOECOLOGY

УДК 628.316.12:661.183.6

А. С. Василевский, И. В. Войтов

Белорусский государственный технологический университет

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФОСФАТОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД КАЛЬЦИЙ-СИЛИКАТСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Разработан материал на основе системы трепел – мел, обладающий адсорбционными свойствами по извлечению фосфатов из сточных вод. Показано, что степень адсорбции фосфатов из сточных вод достигает 99,8%, и зависит от параметров синтеза адсорбента и технологического режима обработки сточных вод. Установлен фазовый (CaO , SiO_2 , $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и химический (54% SiO_2 , 33% CaO , 6% Al_2O_3 и др.) состав сорбционного материала. Величина удельной поверхности и удельного объема пор сорбционного материала равна $88 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,126 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Максимальная сорбционная емкость по фосфатам в пересчете на фосфор составляет $79,6 \text{ мг P/г}$. Полученный сорбент сохраняет степень адсорбции выше 90% в течение 5 циклов обработки сточной воды. В отработанном адсорбенте установлено наличие фосфата кальция, гидроксипатита и брусшита. Влажность отработанного адсорбента составляет 89%. Содержание фосфатов в пересчете на фосфор в сухом веществе отработанного адсорбента составляет 3 мас. %.

Ключевые слова: фосфаты, трепел, мел, сточные воды, адсорбция, сорбционный материал.

Для цитирования: Василевский А. С., Войтов И. В. Извлечение фосфатов из сточных вод кальций-силикатсодержащими материалами // Труды БГТУ. Сер. № 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 199–204.

A. S. Vasileuski, I. V. Voitau

Belarusian State Technological University

EXTRACTION OF PHOSPHATES FROM WASTE WATER OF CALCIUM-SILICATE-CONTAINING MATERIALS

A material has been developed, based on the tripoli – chalk system, which has adsorption properties for the extraction of phosphates from wastewater. It is shown that the degree of adsorption of phosphates from wastewater reaches 99.8%, and depends on the parameters of the synthesis of the adsorbent and the technological regime of wastewater treatment. The phase (CaO , SiO_2 , $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) and chemical (54% SiO_2 , 33% CaO , 6% Al_2O_3 , etc.) composition of the sorption material. The specific surface area and specific pore volume of the sorption material is $88 \text{ м}^2/\text{г}$ and $0.126 \text{ см}^3/\text{г}$, respectively. The maximum sorption capacity for phosphates in terms of phosphorus is 79.6 мг P/g . The resulting sorbent retains the degree of adsorption above 90% during 5 cycles of waste water treatment. The used adsorbent contains calcium phosphate, hydroxyapatite and brushite. The moisture content of the spent adsorbent is 89%. The content of phosphates in terms of phosphorus in the dry matter of the spent adsorbent is 3 wt. %.

Key words: phosphates, tripoli, chalk, waste water, adsorption, sorption material.

For citation: Vasileuski A. S., Voitau I. V. Extraction of phosphates from waste water of calcium-silicate-containing materials. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 199–204 (In Russian).

Введение. Увеличение поступления фосфора с бытовыми и промышленными сточными водами, вызванное растущей плотностью населения и деятельностью человека, выводит на

новый уровень проблему эвтрофирования водных объектов. Эвтрофикация – процесс роста биологической растительности водоемов, который происходит вследствие превышения баланса

питательных веществ [1]. Подсчитано, что удвоение количества биогенных соединений (фосфора и азота), содержащихся в сточных водах, может увеличить вторичное потребление кислорода более чем в пять раз по сравнению с первичным потреблением, связанным с удалением органических веществ, содержащихся в сточных водах [2].

Фосфор, содержащийся в сточной воде, представлен растворенным неорганическим ортофосфатом, полифосфатом, в органических веществах; в водном растворе полифосфаты также подвергаются гидролизу и восстанавливаются до ортофосфатных форм; доля ортофосфатов составляет около 70–80% от общего фосфора [3]. В Республике Беларусь допустимая концентрация общего фосфора в очищенных сточных водах устанавливается в зависимости от массы органических веществ, поступающих на очистные сооружения канализации, и составляет 4,5 и 2,0 мг Р/дм³ для очистных сооружений, эквивалентное население (ЭН) для которых составляет 10 001–100 000 и более 100 001 соответственно [4].

Многолетний опыт показал, что биологическая очистка сточных вод как с технико-экономической, так и с экологической точки зрения является безальтернативным вариантом для очистных сооружений, ЭН которых 10 001 и более. Вместе с тем существенным недостатком биологической очистки сточных вод является образование большого количества избыточного активного ила. Технология утилизации ила реализована таким образом, что образующаяся в процессе его обработки иловая вода из уплотнителей и иловых площадок, а также фугат обезвоживания возвращаются в приемную камеру очистных сооружений, т. е. в начало цикла очистки. Концентрация фосфора в них может достигать 200 мг Р/л, что в десять раз превосходит концентрацию в исходных сточных водах [5].

Наиболее распространенный метод очистки сточных вод от фосфатов – коагуляционный, имеет один недостаток, существенно ограничивающий, а зачастую и полностью исключающий дальнейшее использование извлеченного фосфора из сточной воды: в образующемся осадке фосфор находится в недоступной для растений форме.

Извлечение фосфатов в форме, пригодной для использования в сельском хозяйстве, возможно кристаллизационным и сорбционным методами. Кристаллизационный метод реализован в США, Канаде и Японии с образованием фосфатов кальция и магния, магний-аммоний фосфата на центрах кристаллизации, которые затем выводятся из системы. Кристаллизация осуществляется на фильтрах или во взвешенном слое. В качестве затравочного материала используются минералы, содержащие фосфат кальция, костяной уголь, шлак доменных печей и др. [6, 7].

На основе данного метода разработан процесс OSTARA, в результате производится удобрение Crystal Green® [7]. Сорбционный метод наиболее широко реализован в Швеции и Польше с использованием в качестве сорбентов материалов, полученных из природных кальцитов и сепиалитов после высокотемпературной обработки. Среди последних выделяется опока (SiO_2 , CaCO_3 , Al_2O_3), которая относится к группе силикатно-кальциевых осадочных пород морского происхождения, обладающих высокой пористостью и удельной поверхностью. На основе опоки синтезируют сорбционный материал Polonite, извлекающий фосфаты в форме фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и гидроксипапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) [8, 9].

Получение сорбционных материалов из природных пород – перспективное направление в исследованиях очистки сточных вод от фосфатов. Ранее нами были получены материалы из смеси трепел – доломит, обработанной при температуре 650–900°C, обладающие сорбционной емкостью по фосфатам до 71 мг Р/г. Фазовый состав полученных материалов характеризовался наличием диоксида ($\text{CaMg} \cdot (\text{Si}_2\text{O}_6)$), ларнита (CaSiO_4) и акерманита ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) [10].

Целью данной работы была разработка оптимальных параметров синтеза сорбционного материала, обеспечивающего максимальное удаление фосфатов из сточных вод и определение технологических параметров процесса сорбции.

Основная часть. В качестве объектов исследования в работе использовали кальций-силикатсодержащие материалы, полученные на основе системы трепел – мел, возвратные потоки очистных сооружений канализации, растворы фосфатов.

В работе использовали трепел месторождения Стальное и мел месторождения Погораны, при обжиге которых регулировали температуру (800, 850 и 900°C), продолжительность прокалкивания (30 и 60 мин), соотношение компонентов в исходной смеси (трепел – мел (85:15 – состав 1, 70:30 – состав 2)). О сорбционных свойствах полученных материалов (рис. 1) судили по величине сорбционной емкости по фосфатам [10], сравнивая ее с величиной, рассчитанной путем аддитивного сложения сорбционных емкостей компонентов исходной смеси, обожженных при тех же температурах, определенную на модельных растворах. Удельную поверхность и удельный объем пор материала определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости NOVA 2200 (Quanta Chrome Corporation, США) методом адсорбции азота. Значение pH измеряли потенциометрическим методом милливольтметром типа pH-150 с электродом типа ЭСЛ-45-11 и вспомогательного типа ЭВЛ-1М4.

В работе использовали фугат, отобранный на очистных сооружениях с нагрузкой более 100 001 эквивалентных жителей. Отбор проб проводился в 9:00 в будние дни в период с сентября по ноябрь 2020 г. Содержание фосфатов в пересчете на фосфор в пробах составляло от 115 до 180 мг P/дм³.

Растворы фосфатов с концентрацией 100 мг P/л готовили растворением KН₂РO₄ в дистиллированной воде.

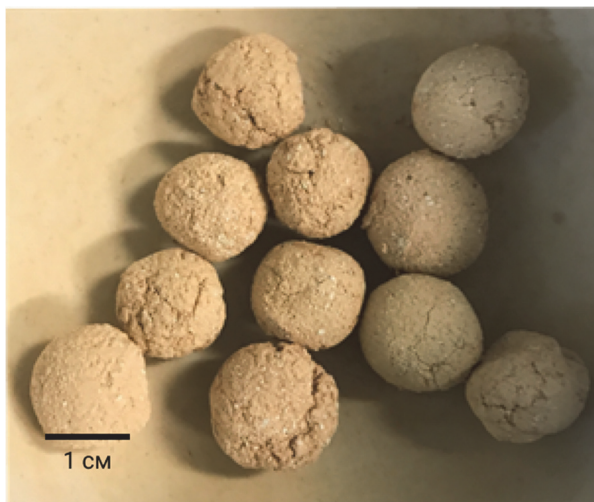


Рис. 1. Полученный в системе трепел – мел сорбционный материал

Исследование процесса удаления фосфатов полученным сорбционным материалом на реальных сточных водах, а также определение

кратности использования полученных материалов проводили на фугате (фильтрованном и исходном с содержанием взвешенных частиц 70–100 и 500–600 мг/дм³ соответственно). Материал дозировали в пробу объемом 250 см³ при постоянном перемешивании со скоростью 20 с⁻¹, дозировка материалов составила 10 кг/м³. Остаточное содержание фосфатов определяли после 120-минутной обработки, промежуточное – при 15 и 30, 60 и 90 мин. Эксперименты проводили при температуре 20 ± 0,5°С. Для выявления возможности использования и влияния кратности на сорбционные свойства материал после обработки отстаивали в течение 30 мин, жидкую фракцию в объеме 220 см³ удаляли, а к суспензии добавляли 220 см³ свежего фугата, затем определяли остаточное содержание фосфатов. Эксперимент продолжали до остаточного содержания фосфатов не ниже 90%.

Для определения параметров отработанного материала и выбора вариантов последующего использования полученного материала исследовали его седиментационные свойства и химический состав. Осаждение проводили в цилиндрах объемом 250 см³. Объем осадка и концентрацию взвешенных веществ в надосадочной жидкости определяли после 20 мин отстаивания. Отстоявшийся осадок высушивали и определяли влажность, химический и минералогический состав.

Условия получения и структурные свойства полученного сорбента представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия получения сорбента и результаты исследования структурных свойств

№	Условия получения			Результаты исследования					
	T, °C	τ, мин	Массовое соотношение (трепел:мел), %	Химический состав, мас. %*			Фазовый состав	Структурные свойства	
				SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃		Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г
1	800	30	85:15	62,9	27,8	5,1	–	88	0,126
2	800	30	70:30	54,3	33,6	5,8	–	85	0,113
3	850	30	85:15	62,5	28,3	5,2	CaO, SiO ₂ , CaO · SiO ₂ , CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	81	0,103
4	850	30	70:30	54,3	32,8	5,7	CaO, SiO ₂ , CaO · SiO ₂ , CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	77	0,091
5	900	30	85:15	63,4	26,5	5,0	CaO, SiO ₂ , CaO · SiO ₂ , CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	62	0,081
6	900	30	70:30	54,4	32,7	5,4	CaO, SiO ₂ , CaO · SiO ₂ , CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	58	0,072
7	850	60	85:15	62,4	27,5	5,2	–	71	0,094
8	850	60	70:30	54,4	32,7	5,7	–	68	0,081

*Соединения, содержание которых менее 5%, в таблице не указаны.

Содержание фосфатов в исходном и очищенном фугате определяли фотоколориметрическим методом в соответствии с ISO 6878 [11]. Химический состав полученного и отработанного сорбционного материала определяли методом энергодисперсионного анализа на электронном микроскопе JSM-5610 LV. Фазовый состав материалов устанавливали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS.

Согласно исследованиям авторов [12], в процессе обжига в результате химического взаимодействия изменяется соотношение между реагирующими компонентами CaO и SiO₂, образуются промежуточные соединения 2CaO · SiO₂, CaO · 2SiO₂, которые являются метастабильными и при повышении температуры переходят в CaO · SiO₂.

Установлено, что присутствующий в составе трепела Al₂O₃ в количестве 5% связывает CaO в алюминат кальция 12CaO · 7Al₂O₃, в последствии преобразующийся в метаалюминат кальция CaO · Al₂O₃, который взаимодействует с метасиликатом кальция CaSiO₃, при этом образуя геленит 2CaO · Al₂O₃ · SiO₂, а затем и анортит CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂ [13, 14]. Присутствие оксида железа Fe₂O₃ (2,76%) приводит к снижению температуры фазовых превращений [14].

В табл. 2 представлены результаты исследования сорбционной емкости полученных сорбентов.

Таблица 2

Сорбционная емкость полученных сорбентов, мас. %

№	Сорбционная емкость, мг P/г		Разница A ₁ -A ₂	
	Максимальная A ₁	Рассчитанная A ₂	мг P/г	%
1	61,5	52,4	9,1	15
2	68,4	56,2	12,2	18
3	74,7	53,0	21,7	29
4	78,4	56,7	21,7	28
5	75,5	52,6	22,9	30
6	79,6	56,5	23,1	29
7	75,0	54,4	20,6	27
8	77,8	57,2	20,6	26

*Номер соответствует номеру в табл. 1.

Максимальная сорбционная емкость по фосфатам сорбента № 6 (табл. 1) 79,6 мг P/г, она достигается материалом 6, полученным при температуре 900°C, при этом удельная поверхность материала составляет 58 м²/г. Рассчитанная сорбционная емкость составляет 56,6 мг P/г. Это значит, что совместный обжиг позволяет увеличить сорбционную емкость на 29%. Оптимальным

с точки зрения нескольких параметров является обжиг при температуре 850°C, позволяющий достичь высокой сорбционной емкости 78,4 мг PO₄³⁻/г при сохранении удельной поверхности 77 м²/г и удельного объема пор 0,091 см³/г. Увеличение продолжительности прокаливания ведет лишь к уменьшению пористости и удельного объема пор при сохранении максимальной сорбционной емкости на том же уровне.

Определения оптимального времени контакта проводили на фильтрованном и исходном фугате с использованием материала № 4 с удельной поверхностью 77 м²/г. Результаты исследования представлены на рис. 2.

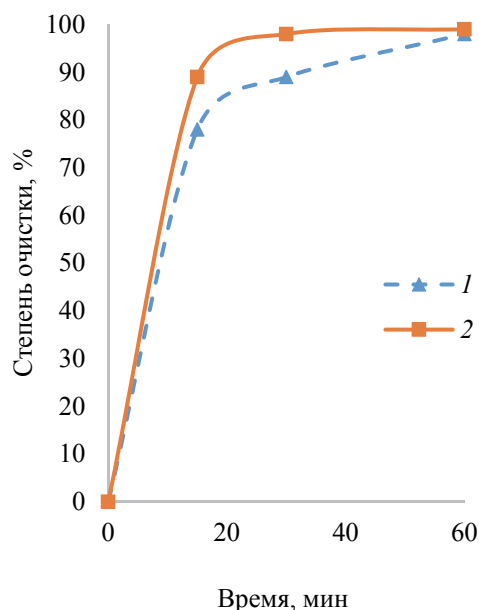


Рис. 2. Зависимость степени адсорбции фосфатов в фугате от продолжительности контакта: 1 – исходный; 2 – фильтрованный

Как показано на рис. 2, степень очистки выше 80% наблюдается уже при 20-минутной обработке исходного фугата и 90% при обработке фильтрованного фугата. Степень очистки после 120 мин обработки составляет 99,8% для фильтрованного фугата и 98,5% для исходного. Степень очистки при обработке исходного фугата ниже, связано это с «загрязнением» поверхности материала взвешенными веществами и органическими примесями фугата.

Результаты определения кратности использования полученного сорбционного материала показаны на рис. 3. Как видно, степень очистки для первого и второго цикла обработки составляет 99,3 и 98,0% и постепенно снижается на 3-, 4- и 5-м цикле, остановившись на уровне 91%. Уровень pH с 6,5–7,0 увеличивается при контакте до 9,0–9,5 и находится в этом диапазоне в течение всех пяти циклов обработки.

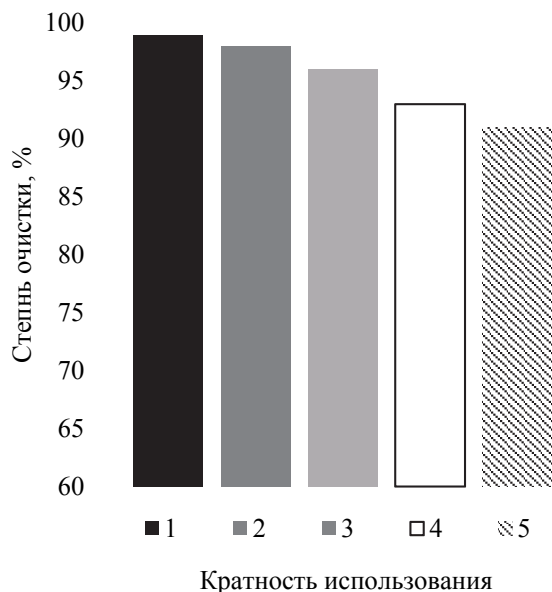


Рис. 3. Зависимость степени очистки фугата от кратности использования полученного сорбционного материала

Химический анализ отработанного материала показал, что содержание фосфора в сухом веществе составляет 3 мас. %. По данным рент-

генофазового анализа установлено наличие в составе отработанного материала фосфата кальция, гидроксипатита и брушита.

Полученный материал характеризуется следующими седиментационными свойствами: после 20-минутного отстаивания объем осадка не превышает 14%, концентрация взвешенных веществ в надосадочной жидкости не превышает 240 мг/дм³, а соответствующая этому степень уноса – 2,5%. Влажность образовавшегося осадка составляет 89%.

Выводы. Получен сорбционный материал в системе трепел – мел, содержащий в своем составе Si, Ca и Al. Установлено, что формирование пористой структуры зависит от условий получения сорбционного материала, она характеризуется удельным объемом пор 0,126 см³/г и удельной поверхностью 88 м²/г. Максимальная степень адсорбции полученного материала составляет 99,8% при 120-минутной обработке сточной воды. Максимальная сорбционная емкость по фосфатам составляет 79,6 мг P/г. Полученный сорбент сохраняет степень адсорбции выше 90% в течение 5 циклов обработки сточной воды. Содержание фосфатов в пересчете на фосфор в сухом веществе отработанного адсорбента составляет 3 мас. %.

Список литературы

1. Долина Л. Ф. Очистка сточных вод от биогенных элементов: монография. Днепропетровск: Континент, 2011. 198 с.
2. Mikosz J., Mucha Z. Validation of design assumptions for small wastewater treatment plant modernization in line with new interpretation of legal requirements // *Ochrona Srodowiska*. 2014. № 36 (1). S. 45–49.
3. Гогина Е. С. Удаление биогенных элементов из сточных вод / Моск. гос. строит. ун-т. М., 2010. 120 с.
4. Охрана окружающей среды и природопользование. Гидросфера. Порядок установления нормативов допустимых сбросов химических и иных веществ в составе сточных вод: ТКП 17.06-08-2012 (02120). Введ. 01.01.2012. Минск: Минприроды, 2012. 73 с.
5. Nitrogen and Phosphorus-Rich Sidestreams: Managing the Nutrient Merry-Go-Round / Н. Phillips [et al.] // *Proceedings of the Water Environment Federation*. 2006. No. 7. P. 5282–5304.
6. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options / D. Cordell [et al.] // *Chemosphere*, 2011. Vol. 84, no. 6. P. 747–758.
7. Sedlak R. Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater. Principles and Practice. New York: Lewis Publishers, 1991. 256 p.
8. 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.
9. Renman A., Renman G. Long-term phosphate removal by the calcium-silicate material Polonite in wastewater filtration systems // *Chemosphere*. 2010. Vol. 79. P. 659–664.
10. Василевский А. С., Войтов И. В. Получение материалов для очистки сточных вод от фосфатов // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2020. № 2. С. 169–175.
11. Качество воды. Определение фосфора. Спектрометрический метод с молибдатом аммония: СТБ ISO 6878–2005. Минск: БелГИМ, 2005. 20 с.
12. Бабкова Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Минск: Выш. шк., 2007. 301 с.
13. Кузнецова Т. В., Кудряшов И. В., Тимашев В. В. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Выш. шк., 1989. 384 с.
14. Справочник по химии цемента / под ред. Б. В. Волконского, Л. Г. Судакаса. Л.: Стройиздат, Ленингр. отделение, 1980. 223 с.

References

1. Dolina L. F. *Ochistka stochnykh vod ot biogenykh elementov: monografiya* [Wastewater treatment from biogenic elements: monograph]. Dnepropetrovsk, Continent Publ., 2011. 198 p.
2. Mikosz J., Mucha Z. Validation of design assumptions for small wastewater treatment plant modernization in line with new interpretation of legal requirements. *Ochrona Srodowiska*, 2014, no. 36 (1), pp. 45–49.
3. Gogina E. S. *Udalenie biogenykh elementov iz stochnykh vod* [Removal of nutrients from wastewater]. Moscow, 2010. 120 p.
4. ТКР 17.06-08-2012 (02120). Environmental protection and nature management. Hydrosphere. The procedure for establishing standards for permissible discharges of chemical and other substances in wastewater. Minsk, Minprirody Publ., 2012. 73 p. (In Russian).
5. Philips H., Kobylinku E., Barnard J., Wallis-Lage C. Nitrogen and Phosphorus-Rich Sidestreams: Managing the Nutrient Merry-Go-Round. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2006, no. 7, pp. 5282–5304.
6. Cordell D., Rosemarin A., Schroder J., Smit A. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemospher*, 2011, vol. 84, no. 6, pp. 747–758.
7. Sedlak R. Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater. Principles and Practice. New York, Lewis Publishers, 1991. 256 p.
8. 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, pp. 1476–1483.
9. Renman A., Renman G. Long-term phosphate removal by the calcium-silicate material Polonite in wastewater filtration systems. *Chemosphere*, 2010, vol. 79, pp. 659–664.
10. Vasileuski A. S., Voitau I. V. Obtaining materials for purification of waste water from phosphates. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2020, no. 2, pp. 169–175 (In Russian).
11. STB ISO 6878–2005. Water quality. Determination of phosphorus. Spectrometric method with ammonium molybdate. Minsk, BelGIM Publ., 2005. 20 p. (In Russian).
12. Babkova N. M. *Fizicheskaya khimiya tugoplavkikh nemetalicheskikh i silikatnykh materialov* [Physical chemistry of refractory non-metallic and silicate materials]. Minsk, Vysheyshaya shkola Publ., 2007. 301 p.
13. Kuznetsova T. V., Kudryashov I. V., Timashev V. V. *Fizicheskaya khimiya vyazhushchikh materialov* [Physical chemistry of binders]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1989. 384 p.
14. *Spravochnik po khimii tsementa* [Handbook on the chemistry of cement]. Edit. by B. V. Volkonsky, L. G. Sudakas. Leningrad, Stroyizdat Publ., 1980. 223 p.

Информация об авторах

Василевский Андрей Сергеевич – аспирант кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andrey-wasilewskiy@mail.ru

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 authors

Vasileuski Andrei Syargeyevich – PhD student, the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andrey-wasilewskiy@mail.ru

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 30.04.2021

УДК 504.05

Д. В. Мелех, Р. В. Михалевич, И. П. Наркевич
РУП «Бел НИЦ «Экология»

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ
В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА
ДЛЯ СОКРАЩЕНИЯ ВЫБРОСОВ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ
В СЕКТОРАХ «ЭНЕРГЕТИКА» И «ОТХОДЫ» РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Республика Беларусь, являясь стороной Рамочной конвенции Организации Объединенных Наций об изменении климата (РКИК ООН), приняла на себя обязательства по сокращению выбросов парниковых газов (ПГ) и, как следствие, проведению качественного и количественного учета этих выбросов.

Цель данной публикации состоит в определении возможного количества сокращения выбросов ПГ в секторах «Энергетика» и «Отходы» при использовании твердых коммунальных отходов в качестве альтернативных видов топлива (RDF-топлива).

Методы: разработанные в результате научно-исследовательской работы «Этап 2018 г. «Выполнить анализ возможностей использования твердых коммунальных отходов в качестве альтернативных видов топлива и разработать научно обоснованный комплекс мер по их практическому применению», выполненной по заданию 2.1.1 подпрограммы II ГНТП «Природопользование и экологические риски», 2016–2020 гг. «Разработать научно обоснованный комплекс мер по использованию твердых коммунальных отходов в качестве альтернативного топлива и усовершенствовать оценки выбросов парниковых газов в секторе «Отходы», а также Руководящие принципы Межправительственной группы экспертов по изменению климата (МГЭИК) 2006, а именно том 2 «Энергетика».

В результате оценено возможное количество сокращения выбросов ПГ при использовании RDF-топлива, включая выполненную впервые оценку сокращения выбросов ПГ от замещения ископаемых видов топлив.

Установлено, что в общие показатели национальных выбросов ПГ включаются только выбросы CO₂ от сжигания отходов ископаемого топлива, в связи с чем использование RDF-топлива является способом возможного снижения выбросов ПГ в секторе «Энергетика» – до 0,28% от общенациональных выбросов ПГ без учета поглощений в секторе «Землепользование, изменение землепользования и лесное хозяйство» в 2019 г.

Ключевые слова: парниковые газы, альтернативное топливо, RDF-топливо, твердые коммунальные отходы.

Для цитирования: Мелех Д. В., Михалевич Р. В., Наркевич И. П. Использование твердых коммунальных отходов в качестве альтернативных видов топлива для сокращения выбросов парниковых газов в секторах «Энергетика» и «Отходы» Республики Беларусь // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 205–213.

D. V. Melekh, R. V. Mikhalevich, I. P. Narkevitch
RUE “BRC “Ecology”

**USING SOLID MUNICIPAL WASTE AS ALTERNATIVE FUELS
FOR REDUCING GREENHOUSE GAS EMISSIONS IN THE ENERGY
AND WASTE SECTORS OF THE REPUBLIC OF BELARUS**

The Republic of Belarus, being a Party to the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), has undertaken obligations to reduce greenhouse gas (GHG) emissions and, as a consequence, conduct a qualitative and quantitative accounting of these emissions.

Purpose: to determine the possible amount of GHG emission reductions in the Energy and Waste sectors as a result of the use of municipal solid waste as alternative fuels (refuse derived fuel – RDF).

Results: the possible amount of GHG emission reductions from the use of RDF was estimated, including the first-time made assessment of GHG emission reductions from fossil fuel substitution.

Conclusion: the total national GHG emissions include only CO₂ emissions from the combustion of fossil fuels waste, and therefore the use of RDF is a way to possible reduce GHG emissions in the Energy sector which is up to 0,28% of the total national GHG emissions excluding removals in the sector “Land use, land use change and forestry” in 2019.

Key words: greenhouse gases, alternative fuels, refuse derived fuel (RDF), municipal solid waste.

For citation: Melekh D. V., Mikhalevich R. V., Narkevitch I. P. Using solid municipal waste as alternative fuels for reducing greenhouse gas emissions in the Energy and Waste sectors of the Republic of Belarus. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 205–213 (In Russian).

Введение. Беларусь в 2000 г. присоединилась к Рамочной конвенции об изменении климата Организации Объединенных Наций (РКИК ООН) [1, 2] и тем самым приняла на себя ряд обязательств, среди которых снижение антропогенных выбросов парниковых газов (ПГ). Конечная цель РКИК ООН и всех связанных с ней правовых документов заключается в стабилизации концентраций ПГ в атмосфере на таком уровне, который не допускал бы опасного антропогенного воздействия на климатическую систему [2, 3]. Необходимость снижения антропогенных выбросов ПГ обусловила проведение их учета, так как невозможно управлять тем, что не измеряется. Республика Беларусь, как сторона РКИК ООН, включенная в Приложение I, ежегодно выполняет инвентаризацию антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями ПГ, которая состоит из таблиц CRF (Common Reporting Format – общий формат данных) и национального отчета об инвентаризации, которые направляются в секретариат РКИК ООН [2, 4].

Источники выбросов ПГ охватывают различные сферы деятельности человека, а инвентаризация антропогенных выбросов и поглощений ПГ осуществляется по следующим секторам: 1) энергетика; 2) промышленные процессы и использование продуктов; 3) сельское хозяйство; 4) землепользование, изменение землепользования и лесное хозяйство (ЗИЗЛХ); 5) отходы.

Для более полного выполнения положений РКИК ООН конференцией сторон как руководящим органом Конвенции были приняты Киотский протокол и Парижское соглашение, которые предусматривают возможность использовать рыночные механизмы смягчения последствий изменения климата. Республика Беларусь присоединилась к Киотскому протоколу в 2005 г. [2, 5] и сформировала до 2009 г. нормативно-правовую базу, обеспечивающую регулирование отношений реализации экономических механизмов Киотского протокола, однако не смогла ими воспользоваться, так как поправка к Киотскому протоколу, определяющая установленное количество ПГ для Республики Беларусь, не была ратифицирована необходимым количеством сторон Киотского протокола (145 ратификаций) [2, 6].

В основе Парижского соглашения и принятых долгосрочных целей лежат определяемые на национальном уровне вклады [2, 7], которые страны должны обновлять каждые пять лет и каждый раз принимать более амбициозные

обязательства [2, 8]. Определяемые на национальном уровне вклады стран помогают оценить, достигнет ли мир долгосрочных целей Парижского соглашения и когда глобальные выбросы ПГ будут на пике.

Для реализации определяемых на национальном уровне вкладов Парижское соглашение предусматривает возможность сторон сотрудничать друг с другом. Механизмы сотрудничества, описанные в статье 6 Парижского соглашения, должны не только облегчить достижение существующих целей по сокращению выбросов, но и повысить будущие амбиции, способствовать устойчивому развитию. Данные механизмы образуют правовую основу, позволяющую использовать рыночные механизмы смягчения последствий изменения климата.

Для обеспечения функционирования положений Парижского соглашения конференцией сторон был принят Катовицкий климатический пакет [2, 9], однако стороны не смогли в нем согласовать правила выполнения статьи 6 и найти решения по ключевым вопросам на следующей конференции сторон, которая состоялась в 2019 г. в Мадриде [2, 10]. Основным предметом разногласий остается вопрос учета сокращений выбросов, передаваемых в соответствии со статьей 6, так как точный учет является важнейшим условием для обеспечения того, чтобы сокращения выбросов не были подсчитаны более одного раза (двойной учет).

Основная часть. Двойной учет выбросов ПГ на национальном уровне, помимо прочего, возможен в секторах «Энергетика» и «Отходы» при сжигании отходов. В установках по сжиганию отходов при производстве тепла и электроэнергии выбросы ПГ от сжигания отходов должны учитываться в секторе «Энергетика», а при сжигании отходов без использования тепла в качестве энергии выбросы ПГ должны учитываться в секторе «Отходы». Кроме того, в общие показатели национальных выбросов включаются только выбросы CO₂ от сжигания отходов ископаемого топлива [11], а выбросы CO₂ от сжигания иных отходов сообщаются в качестве информационного элемента [12]. Следовательно, использование в качестве альтернативного топлива отходов, не относящихся к отходам ископаемого топлива, будет способствовать сокращению общенациональных выбросов ПГ и выполнению обязательств Республики Беларусь по Парижскому соглашению.



Рис. 1. Состав RDF-топлива из ТКО

Научно-исследовательская работа по использованию твердых коммунальных отходов (ТКО) в качестве альтернативного топлива проводилась Республиканским научно-исследовательским унитарным предприятием «Бел НИЦ «Экология» в 2016–2018 гг. Альтернативное, или RDF (refuse derived fuel), топливо – это топливо, полученное из отходов. В состав RDF-топлива входят высококалорийные компоненты отходов, такие как пластик, бумага, картон, текстиль, резина, кожа, дерево и пр. RDF-топливо можно использовать в качестве основного или дополнительного топлива в печах цементных заводов, ТЭЦ, металлургических печах. Выполнена оценка и определен оптимальный морфологический состав отходов для производства RDF-топлива калорийностью около 4700 ккал/кг [13].

Вопросы производства RDF-топлива в Республике Беларусь закреплены в Концепции создания мощностей по производству альтернативного топлива из твердых коммунальных отходов и его использования, где определены условия и направления использования твердых коммунальных отходов в качестве альтернативного RDF-топлива с последующим использованием на цементных заводах [14].

В Концепции применяются следующие основные термины и их определения:

– пре-RDF-топливо – остатки в составе ТКО после извлечения мелкой фракции размером до 80 мм в виде органики и негорючих составляющих, а также извлечения основных видов вторичных материальных ресурсов (далее – ВМР),

представляющих наибольшую ценность с точки зрения их дальнейшей реализации;

– RDF-топливо – твердое топливо, изготовленное из пре-RDF-топлива и предназначенное для выработки энергии, характеристики которого определяются согласно действующим стандартам либо техническим условиям производителя топлива. В соответствии со статьей 1 Закона Республики Беларусь «Об обращении с отходами» RDF-топливо фактически является вторичным сырьем.

На основании данных Национального статистического комитета Республики Беларусь о численности населения [15] и об образовании отходов [16] рассчитано образование ТКО по областным городам и городу Минску (табл. 1).

Таблица 1
Образование ТКО (2019 г.)

Город	Численность населения на 01.01.2020	Расчет образования ТКО, кг (401,9 кг/чел.)
Брест	339 700	136 525 430
Витебск	364 800	146 613 120
Гомель	510 300	205 089 570
Гродно	356 900	143 438 110
Минск	2 020 600	812 079 140
Могилев	357 100	143 518 490

Исходя из данных табл. 1, по предложенной методике [13] были произведены расчеты предполагаемых объемов производства альтернативного топлива из ТКО (табл. 2).

Таблица 2

Предполагаемые объемы производства альтернативного топлива из ТКО (2019 г.)

Город	Количество ТКО, кг	Количество ТКО, необходимое для производства RDF-топлива, кг	Количество полученного пре-RDF-топлива, кг	Количество полученного RDF-топлива, кг
Брест	136 525 430	34 131 358,00	17 065 678,80	10 239 407,00
Витебск	146 613 120	36 653 280,00	18 326 640,00	10 995 984,00
Гомель	205 089 570	51 272 393,00	25 636 196,30	15 381 718,00
Гродно	143 438 110	35 859 528,00	17 929 763,80	10 757 858,00
Минск	812 079 140	203 019 785,00	101 509 892,50	60 905 935,50
Могилев	143 518 490	35 879 622,50	17 939 811,25	10 763 886,75

Как было указано выше, усредненная теплотворная способность RDF-топлива – 4700 ккал/кг, что позволяет рассчитать количество энергии, которое возможно извлечь из полученного RDF-топлива (табл. 3).

Зная возможное количество энергии из полученного RDF-топлива, рассчитывается объем сокращения выбросов CO₂, которые могли бы произойти в случае сжигания ископаемых видов топлив (табл. 4).

Для расчета сокращения выбросов необходимо применить коэффициенты выбросов CO₂ для стационарного сжигания основных видов топлив, используемых в Республике Беларусь

для получения тепловой и электрической энергии:

- природный газ – 54 400 кг CO₂/ТДж [17];
- торф – 106 000 кг CO₂/ТДж [18];
- топочный мазут – 77 400 кг CO₂/ТДж [18].

В контексте введения ЕС пограничного углеродного налога с 1 января 2023 г., а также планируемого взаимодействия сторон Парижского соглашения по статье 6, включая рыночные механизмы сокращения выбросов ПГ, целесообразно расценивать использование RDF-топлива как способ получения сокращений выбросов ПГ, которые в настоящее время имеют цену в различных системах торговли выбросами (рис. 2).

Таблица 3

Количество энергии, которое возможно извлечь из полученного RDF-топлива (в 2019 г.)

Город	Количество возможного RDF-топлива, кг	Возможное количество энергии из полученного RDF-топлива, ккал (4700 ккал/кг)	Возможное количество энергии из полученного RDF-топлива, кДж (4,1868 кДж/ккал)	Возможное количество энергии из полученного RDF-топлива, ТДж
Брест	10 239 407,00	48 125 214 075,00	201 490 646 289,21	201,49064628921
Витебск	10 995 984,00	51 681 124 800,00	216 378 533 312,64	216,37853331264
Гомель	15 381 718,00	72 294 073 425,00	302 680 826 615,79	302,68082661579
Гродно	10 757 858,00	50 561 933 775,00	211 692 704 329,17	211,69270432917
Минск	60 905 935,50	286 257 896 850,00	1 198 504 562 531,58	1198,50456253158
Могилев	10 763 886,75	50 590 267 725,00	211 811 332 911,03	211,81133291103

Таблица 4

Расчет сокращения выбросов CO₂ при замещении природного газа, торфа и топочного мазута RDF-топливом (2019 г.)

Город	Возможное количество энергии из полученного RDF-топлива, ТДж	Выбросы CO ₂ в случае сжигания ископаемых видов топлив, тыс. т		
		Природный газ	Торф	Топочный мазут
Брест	201,49	10,961	21,358	15,595
Витебск	216,38	11,771	22,936	16,748
Гомель	302,68	16,466	32,084	23,427
Гродно	211,69	11,516	22,439	16,385
Минск	1198,50	65,199	127,041	92,764
Могилев	211,81	11,523	22,452	16,394
Сумма		127,435	248,311	181,314
Доля от общенациональных выбросов ПГ без учета ЗИЗЛХ, %		0,14	0,28	0,20
Доля от общенациональных выбросов ПГ с учетом ЗИЗЛХ, %		0,22	0,43	0,31



Рис. 2. Динамика стоимости единиц сниженных выбросов парниковых газов в рамках различных систем торговли квотами на выбросы

Примечание:

1. ЕС СТВ – европейская система торговли квотами на выбросы, объединяющая все страны Евросоюза, а также Норвегию, Исландию и Лихтенштейн.
2. Хубэй – система торговли квотами на выбросы в Китайской провинции Хубэй.
3. Квебек – система торговли квотами на выбросы между штатом Калифорния и провинцией Квебек.

В результате использования RDF-топлива, полученного из ТКО, образованных в областных городах и г. Минске в 2019 г., возможно сокращение выбросов ПГ от 127,435 до 248,311 тыс. т CO₂ в зависимости от заменяемого вида ископаемого топлива. Стоимость единиц сокращений выбросов ПГ варьируется в зависимости от мировых систем торговли квотами на выбросы:

- ЕС СТВ – 29,68 долл. США на 01.01.2020 и 47,53 долл. США на 31.03.2021;
- Квебек – 22,49 долл. США на 01.01.2020 и 22,60 долл. США на 31.03.2021;
- Хубэй – 4,16 долл. США на 01.01.2020 и 4,22 долл. США на 31.03.2021.

В результате несложных математических вычислений можно предположить, что стоимость 127,435 тыс. т CO₂ варьируется от 530 до

6057 тыс. долл. США и 248,311 тыс. т CO₂ от 1033 до 11 802 тыс. долл. США.

Сокращение учитываемых выбросов ПГ от использования RDF-топлива происходит не только в результате замещения ископаемых видов топлив, но и за счет сокращения количества захоронения ТКО, которые приводят к выбросам CH₄ от полигонов ТКО [13]. До данным государственного кадастра антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов за 1990–2019 гг. удельный выброс CH₄ в CO₂ экв. на тонну захороненных ТКО составляет 0,847 т CO₂ экв./т ТКО [19]. Расчет выбросов CH₄ в CO₂ экв. от захоронения объемов ТКО, равных объемам возможного RDF-топлива, по областным городам и г. Минску в 2019 г. приведен в табл. 5.

Таблица 5

Расчет выбросов CH₄ от захоронения объемов ТКО, равных объемам возможного RDF-топлива (2019 г.)

Город	Количество RDF-топлива, полученного из ТКО, которое могло быть захоронено, т	Выбросы CH ₄ при захоронении ТКО, из которого образовано RDF-топливо, тыс. т CO ₂ экв.
Брест	10 239,407	8,676
Витебск	10 995,984	9,317
Гомель	15 381,718	13,032
Гродно	10 757,858	9,115
Минск	60 905,936	51,604
Могилев	10 763,887	9,120
Сумма	119 044,790	100,863
Доля от общенациональных выбросов ПГ без учета ЗИЗЛХ, %		0,11
Доля от общенациональных выбросов ПГ с учетом ЗИЗЛХ, %		0,17

Заключение. Выбросы CO₂ от сжигания RDF-топлива не включаются в общенациональные выбросы ПГ, а указываются в качестве информационного элемента в ежегодных инвентаризациях выбросов и поглощений ПГ сторон РКИК ООН, благодаря этому использование RDF является способом сокращения выбросов ПГ в секторе «Энергетика», так как приводит к замещению сжигания ископаемых видов топлив. При производстве RDF-топлива из ТКО, образованного по областным городам и г. Минску, в 2019 г. можно было бы снизить общенациональные вы-

бросы ПГ от 127,435 до 248,311 тыс. т CO₂ в зависимости от заменяемого вида ископаемого топлива. Стоимость сокращений выбросов ПГ в результате использования RDF-топлива может достигать 11 млн. долл. США в год.

Производство RDF-топлива приведет к снижению захоронения ТКО и, как следствие, к уменьшению выбросов CH₄ от полигонов. Выбросы CH₄ в CO₂ экв. от захоронения объемов ТКО, равных объемам возможного RDF-топлива, по областным городам и г. Минску в 2019 г. могли бы составить 100,863 тыс. т.

Список литературы

1. Об одобрении Рамочной конвенции Организации Объединенных Наций об изменении климата: Указ Президента Республики Беларусь от 10 апреля 2000 г. № 177 [Электронный ресурс] // ЭТАЛОН-ONLINE. URL: https://etalonline.by/document/?regnum=p30000177&q_id=2118916 (дата обращения: 06.07.2021).
2. Мелех Д. В. Разработка модели расчета выбросов парниковых газов в категории «Производственные отрасли и строительство» сектора «Энергетика» // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. 2020. № 2. С. 25–36.
3. Рамочная конвенция об изменении климата Организации Объединенных Наций [Электронный ресурс] // Секретариат РКИК ООН. URL: https://unfccc.int/files/essential_background/background_publications_htmlpdf/application/pdf/convru.pdf (дата обращения: 06.07.2021).
4. О реализации положений Парижского соглашения к Рамочной конвенции Организации Объединенных Наций об изменении климата: постановление Совета Министров Республики Беларусь от 9 марта 2021 г. № 137 [Электронный ресурс] // Pravo.by. URL: <https://pravo.by/document/?guid=3961&p0=C22100137> (дата обращения: 06.07.2021).
5. О присоединении Республики Беларусь к Киотскому протоколу к Рамочной конвенции Организации Объединенных Наций об изменении климата: Указ Президента Республики Беларусь от 12 августа 2005 г. № 370 [Электронный ресурс] // ЭТАЛОН-ONLINE. URL: <https://etalonline.by/webnra/text.asp?RN=P30500370> (дата обращения: 06.07.2021).
6. Лаевская Е. В. Состояние и перспективы формирования климатического законодательства Республики Беларусь // Право в современном белорусском обществе: сб. науч. тр. / Нац. центр законодательства и правовых исследований Респ. Беларусь; редкол.: Н. А. Карпович (гл. ред.) [и др.]. Минск, 2016. Вып. 11. С. 362–371.
7. Решение конференции сторон Рамочной конвенции об изменении климата Организации Объединенных Наций 1/CP.20 [Электронный ресурс] // Секретариат РКИК ООН. URL: <https://unfccc.int/resource/docs/2014/cop20/eng/10a01.pdf> (дата обращения: 06.07.2021).
8. Решение конференции сторон Рамочной конвенции об изменении климата Организации Объединенных Наций 1/CP.24 [Электронный ресурс] // Секретариат РКИК ООН. URL: <https://unfccc.int/sites/default/files/resource/10a1.pdf> (дата обращения: 06.07.2021).
9. Доклад конференции сторон, действующей в качестве совещания сторон Парижского соглашения, о работе ее первой сессии, состоявшейся в Катовице 2–15 декабря 2018 года [Электронный ресурс] // Секретариат РКИК ООН. URL: https://unfccc.int/sites/default/files/resource/cma2018_03a01E.pdf (дата обращения: 06.07.2021).
10. Решение 9/CMA.2 конференции сторон, действующей в качестве совещания сторон Парижского соглашения, о работе ее второй сессии, состоявшейся в Мадриде 2–15 декабря 2019 года [Электронный ресурс] // Секретариат РКИК ООН. URL: https://unfccc.int/sites/default/files/resource/cma2019_06a01E.pdf (дата обращения: 06.07.2021).
11. Руководящие принципы проведения национальных инвентаризаций парниковых газов МГЭИК. 2006. Т. 2. Энергетика. Гл. 1. Введение [Электронный ресурс] // Институт глобальных экологических стратегий (Япония). URL: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/2_Volume2/V2_1_Ch1_Introduction.pdf (дата обращения: 06.07.2021).
12. Руководящие принципы проведения национальных инвентаризаций парниковых газов МГЭИК. 2006. Т. 5. Отходы. Гл. 5. Инсинерация и открытое сжигание отходов [Электронный ресурс] // Институт глобальных экологических стратегий (Япония). URL: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/5_Volume5/V5_5_Ch5_IOB.pdf (дата обращения: 06.07.2021).

13. Результаты научно-исследовательской работы «Выполнить анализ возможностей использования твердых коммунальных отходов в качестве альтернативных видов топлива и разработать научно обоснованный комплекс мер по их практическому применению» по заданию 2.1.1 подпрограммы II ГНТП «Природопользование и экологические риски», 2016–2020 гг. // Республиканское научно-исследовательское унитарное предприятие «Бел НИЦ «Экология». URL: https://www.ecoinfo.by/wp-content/uploads/2021/08/Scientific_research_on-MSW-using_as-RDF-Bel-SRC_Ecology-2018.pdf (дата обращения: 06.07.2021).

14. Об утверждении Концепции создания мощностей по производству альтернативного топлива из твердых коммунальных отходов и его использования: постановление Совета Министров Республики Беларусь от 22 августа 2016 г. № 664 [Электронный ресурс] // Совет Министров Республики Беларусь. URL: <http://government.by/ru/solutions/2598> (дата обращения: 06.07.2021).

15. Численность населения на 1 января 2020 г. по Республике Беларусь в разрезе областей, районов, городов и поселков городского типа [Электронный ресурс] // Национальный статистический комитет Республики Беларусь. URL: https://www.belstat.gov.by/ofitsialnaya-statistika/publications/izdania/public_bulletin/index_16754/ (дата обращения: 06.07.2021).

16. Образование отходов за 2005–2020 гг. [Электронный ресурс] // Национальный статистический комитет Республики Беларусь. URL: <https://www.belstat.gov.by/ofitsialnaya-statistika/makroekonomika-i-okruzhayushchaya-sreda/okruzhayushchaya-sreda/sovместnaya-sistema-ekologicheskoi-informatsii/2-i-othody/i-1-obrazovanie-othodov/> (дата обращения: 06.07.2021).

17. Мелех Д. В. Переход на методологию уровня 2 при оценке выбросов диоксида углерода от стационарного сжигания природного газа // Природные ресурсы. 2020. № 2. С. 125–134.

18. Руководящие принципы проведения национальных инвентаризаций парниковых газов МГЭИК. 2006. Т. 2. Энергетика. Гл. 2. Стационарное сжигание топлива [Электронный ресурс] // Институт глобальных экологических стратегий (Япония). URL: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/2_Volume2/V2_2_Ch2_Stationary_Combustion.pdf#page=18 (дата обращения: 06.07.2021).

19. Государственный кадастр антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов Республики Беларусь 1990–2019 гг. [Электронный ресурс] // Секретариат РКИК ООН. URL: <https://unfccc.int/documents/271557> (дата обращения: 06.07.2021).

References

1. *Ob odobrenii Ramochnoy konventsii Organizatsii Ob'yedinennykh Natsiy ob izmenenii klimata: Ukaz Prezidenta Respubliki Belarus' ot 10 aprelya 2000 goda № 177* [On approval of the United Nations Framework Convention on Climate Change: Decree of the President of the Republic of Belarus, 10.04.2000, no. 177]. Available at: https://etalonline.by/document/?regnum=p30000177&q_id=2118916 (accessed 06.07.2021).

2. Melekh D. V. Development of a model for calculation greenhouse gas emissions in the category “Manufacturing industries and construction” in the “Energy” sector. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta* [Herald of Polotsk State University], series F, 2020, no. 2, pp. 25–36 (In Russian).

3. *Ramochnaya konventsiya ob izmenenii klimata Organizatsii Ob'yedinennykh Natsiy* [United Nations Framework Convention on Climate Change]. Available at: https://unfccc.int/files/essential_background/background_publications_htmlpdf/application/pdf/conveng.pdf. (accessed 06.07.2021).

4. *O realizatsii polozheniy Parizhskogo soglasheniya k Ramochnoy konventsii Organizatsii Ob'yedinennykh Natsiy ob izmenenii klimata: postanovleniye Soveta Ministrov Respubliki Belarus' ot 9 marta 2021 goda № 137* [On the implementation of the provisions of the Paris Agreement to the United Nations Framework Convention on Climate Change: Resolution of the Council of Ministers of the Republic of Belarus, 09.03.2021, no. 137]. Available at: <https://pravo.by/document/?guid=3961&p0=C22100137> (accessed 06.07.2021).

5. *O prisoyedinenii Respubliki Belarus' k Kiotskomu Protokolu k Ramochnoy konventsii Organizatsii Ob'yedinennykh Natsiy ob izmenenii klimata: Ukaz Prezidenta Respubliki Belarus' ot 12 avgusta 2005 goda № 370* [On the accession of the Republic of Belarus to the Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change: Decree of the President of the Republic of Belarus, 12.08.2005, no. 370]. Available at: <https://etalonline.by/webnpa/text.asp?RN=P30500370> (accessed 06.07.2021).

6. Laevskaya E. V. State and prospects for the formation of the climate legislation of the Republic of Belarus. *Pravo v sovremennom belorusskom obshchestve: sbornik nauchnykh trudov* [Law in modern Belarusian society: collection of research papers], Minsk, 2016, issue 11, pp. 362–371 (In Russian).

7. *Resheniye konferentsii storon Ramochnoy konventsii ob izmenenii klimata Organizatsii Ob'yedinennykh Natsiy I/CP.20* [Decision of the Conference of the Parties to the United Nations Framework Convention

on Climate Change 1/CP.20]. Available at: <https://unfccc.int/resource/docs/2014/cop20/eng/10a01.pdf> (accessed 06.07.2021).

8. *Resheniye Konferentsii Storon Ramochnoy Konventsii ob Izmenenii Klimata Organizatsii Ob"yed-inennykh Natsiy 1/CP.24* [Decision of the Conference of the Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change 1/CP.24]. Available at: <https://unfccc.int/sites/default/files/resource/10a1.pdf> (accessed 06.07.2021).

9. *Doklad konferentsii storon deystvuyushchey v kachestve soveshchaniya storon Parizhskogo soglashe-niya o rabote ee pervoy sessii, sostoyavsheysya v Katovitse 2–15 dekabrya 2018 goda* [Report of the Con-ference of the Parties serving as the meeting of the Parties to the Paris Agreement on the third part of its first session, held in Katowice from 2 to 15 December 2018]. Available at: https://unfccc.int/sites/default/files/re-source/cma2018_03a01E.pdf (accessed 06.07.2021).

10. *Resheniye 9/CMA.2 konferentsii storon deystvuyushchey v kachestve soveshchaniya storon Parizh-skogo soglashe-niya o rabote ee vtoroy sessii, sostoyavsheysya v Madride 2–15 dekabrya 2019 goda* [Report of the Conference of the Parties serving as the meeting of the Parties to the Paris Agreement on its second session, held in Madrid from 2 to 15 December 2019]. Available at: https://unfccc.int/sites/default/files/re-source/cma2019_06a01E.pdf (accessed 06.07.2021).

11. *Rukovodyashchiye printsipy provedeniya natsional'nykh inventarizatsiy parnikovykh gazov MGEIK*. [Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories IPCC], 2006, vol. 2. Energy, chapter 1. Introduction. Available at: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/2_Volume2/V2_1_Ch1_Intro-duction.pdf (accessed 06.07.2021).

12. *Rukovodyashchiye printsipy provedeniya natsional'nykh inventarizatsiy parnikovykh gazov MGEIK*. [Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories IPCC], 2006, vol. 5. Waste, chapter 5. Incineration and Open Burning of Waste. Available at: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/5_Volume5/V5_5_Ch5_IOB.pdf (accessed 06.07.2021).

13. *Rezul'taty nauchno-issledovatel'skoy raboty "Vypolnit' analiz vozmozhnostey ispol'zovaniya tverdykh kommunal'nykh otkhodov v kachestve al'ternativnykh vidov topliva i razpobotat' nauchno obosno-vannyi kompleks mer po ikh prakticheskomu primemeniyu" po zadaniyu 2.1.1 podprogrammy II GNTF "Prirodopol'zovaniye i ekologicheskiye riski", 2016–2020* [Results of the research work "Analysis of the possibilities of using solid municipal waste as alternative fuels and develop a scientifically grounded set of measures for their practical application" according to assignment 2.1.1 of subprogram II of the State Scien-tific and Production Enterprise "Environmental Management and Environmental Risks", 2016–2020.] Avail-able at: https://www.ecoinfo.by/wp-content/uploads/2021/08/Scientific_research_on-MSW-using_as-RDF-Bel-SRC_Ecology-2018.pdf (accessed 06.07.2021).

14. *Ob utverzhdenii Kontseptsii sozdaniya moshchnostey po proizvodstvu al'ternativnogo topliva iz tverdykh kommunal'nykh otkhodov i ego ispol'zovaniya: postanovleniye Soveta Ministrov Respubliki Bela-rus' ot 22 avgusta 2016 № 664* [On approval of the Concept for the creation of capacities for the production of alternative fuel from solid municipal waste and its use: Resolution of the Council of Ministers of the Republic of Belarus, 22.08.2016, no. 664]. Available at: <http://government.by/ru/solutions/2598> (accessed 06.07.2021).

15. *Chislennost' naseleniya na 1 yanvarya 2020 goda po Respublike Belarus' v razreze oblastey, ray-onov, gorodov i poselkov gorodskogo tipa* [Population as of January 1, 2020 in the Republic of Belarus in the context of regions, districts, cities and urban-type settlements]. Available at: https://www.belstat.gov.by/ofitsialnaya-statistika/publications/izdania/public_bulletin/index_16754/ (accessed 06.07.2021).

16. *Obrazovaniye otkhodov za 2005–2020* [Waste generation for 2005–2020]. Available at: <https://www.belstat.gov.by/ofitsialnaya-statistika/makroekonomika-i-okruzhayushchaya-sreda/okruzhayushchaya-sreda/sovmestnaya-sistema-ekologicheskoi-informatsii2/i-othody/i-1-obrazovanie-othodov/> (acces-sed 06.07.2021).

17. Melekh D. V. Transition to the Tier 2 Methodology for Estimating Carbon Dioxide Emissions from Stationary Combustion of Natural Gas. *Prirodnyye resursy* [Natural Resources], 2020, no. 2, pp. 125–314 (In Russian).

18. *Rukovodyashchiye printsipy provedeniya natsional'nykh inventarizatsiy parnikovykh gazov MGEIK* [Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories IPCC], 2006, vol. 2. Energy, chapter 2. Stationary Combustion. Available at: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/2_Volume2/V2_2_Ch2_Stationary_Combustion.pdf#page=18 (accessed 15.02.2021).

19. *Gosudarstvennyy kadastr antropogennykh vybrosov iz istochnikov i absorptsii poglotitelyami par-nikovykh gazov Respubliki Belarus' 1990–2019* [The state cadastre of anthropogenic emissions from sources and absorption by sinks of greenhouse gases of the Republic of Belarus 1990–2019]. Available at: <https://un-fccc.int/documents/271557> (accessed 06.07.2021).

Информация об авторах

Мелех Дмитрий Владимирович – заместитель заведующего отделом международного научного сотрудничества. РУП «Бел НИЦ «Экология» (220095, г. Минск, ул. Якубова, 76, Республика Беларусь). E-mail: melekhdim@gmail.com

Михалевич Руслан Васильевич – директор. РУП «Бел НИЦ «Экология» (220095, г. Минск, ул. Якубова, 76, Республика Беларусь). E-mail: ecologyhelp2@gmail.com

Наркевич Иван Петрович – доктор технических наук, доцент, заведующий отделом международного научного сотрудничества. РУП «Бел НИЦ «Экология» (220095, г. Минск, ул. Якубова, 76, Республика Беларусь). E-mail: ivan.narkevitch@mail.ru

Information about the authors

Melekh Dzmitry Vladimirovich – Deputy Head of the Department of International Scientific Cooperation. RUE “BRC “Ecology” (76, Yakubova str., 220095, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: melekhdim@gmail.com

Mikhalevich Ruslan Vasil’evich – director. RUE “BRC “Ecology” (76, Yakubova str., 220095, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ecologyhelp2@gmail.com

Narkevitch Ivan Petrovich – DSc (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of International Scientific Cooperation. RUE “BRC “Ecology” (76, Yakubova str., 220095, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivan.narkevitch@mail.ru

Поступила 10.07.2021

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, БИОТЕХНОЛОГИИ	5
Болтовский В. С. Применение метода автогидролиза-взрыва при переработке растительной биомассы.....	5
Болтовский В. С. Направления совершенствования процессов производства кормовых дрожжей переработкой гидролизатов, полученных кислотным гидролизом растительного сырья	13
Усс Е. П., Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., Кротова О. А., Шадыро О. И., Ксендзова Г. А. Технические свойства резин с новыми стабилизаторами фенольного типа	19
Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., Усс Е. П., Лешкевич А. В., Кротова О. А., Каюшников С. Н., Перфильева С. А., Карманова О. В., Тихомиров С. Г. Влияние добавок бутилового регенерата на свойства эластомерных композиций	25
Габрусь А. А., Каюшников С. Н., Люштык А. Ю., Шашок Ж. С., Усс Е. П. Влияние тепловых режимов вулканизации на свойства резин	33
Шашок Ж. С. Свойства эластомерных композиций на основе БНКС-18 с углеродными наноструктурными материалами и усиливающим техническим углеродом	39
Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Изучение направленности процесса поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином.....	48
Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Кинетические характеристики поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином.....	53
Сосновская А. А., Флейшер В. Л. Получение терпеновых кислородсодержащих соединений жидкофазным окислением α -пинена кислородом воздуха, катализируемым системой $Co^{2+} - H_2O_2$	60
Вайтехович П. Е., Мытько Д. Ю., Волк А. М. Влияние геометрических параметров регулярной структурированной насадки на гидродинамику и массообмен	67
Попов Р. Ю., Пантелеенко Ф. И., Шиманская А. Н., Дятлова Е. М., Подболотов К. Б. Влияние минерализующих добавок на процессы, протекающие при синтезе корундовой керамики	72
Клюев А. Ю. Исследование свойств термоотверждаемых композиций на основе эпоксидной и терпеномалеиновой смол.....	80
Ламоткин С. А., Ахрамович Т. И., Сакович А. В. Состав и свойства эфирного масла сосны обыкновенной <i>Pinus sylvestris</i> L. произрастающей в одинаковых экологических и почвенно-климатических условиях Республики Беларусь	86
Ламоткин С. А., Ахрамович Т. И., Сакович А. В., Будковская Д. А. Исследование состава и антимикробной активности эфирных масел ряда хвойных пород деревьев	94
Францкевич В. С., Поспелов А. В., Костюковец Д. А. Определение источника и механизма образования коррозии трубок подогревателя щелока в производстве КС1	100
Ленартович Л. А., Прокопчук Н. Р., Касперович О. М. Эффекты антагонизма при совместном использовании модифицирующих добавок в композициях ПЭНД.....	107
Игнатенко А. В. СВЧ-обезвоживание и детоксикация осадков сточных вод	115
Лукашевич С. О., Нестер О. В., Маркевич Р. М. Удаление соединений азота при очистке сточных вод гранулированным активным илом.....	121
Володин В. И. Рекуперативный воздухоподогреватель промышленной печи	126
Грушова Е. И., Жолнеркевич В. И. Сравнительный анализ экстрагирующей способности растворителей для очистки ароматических масел от полициклических ароматических углеводов	133
Степанович Ю. А., Твердова Е. А., Шрубок А. О. Применение нефтеполимерной смолы для регулирования прочностных свойств СБС-модифицированных битумов.....	138
Юсевич А. И., Цалко В. В., Осипенок Е. М., Куземкин Д. В. Синтез и свойства 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолинов.....	144

Шалухо Н. М., Лукаш Е. В., Коридорова А. С. Получение и исследование свойств алюмосиликатных связок для легковыбиваемых литейных форм.....	153
Пенкин А. А. Перспективы рециклинга трудноразволокняемой макулатуры, содержащей полиамидамин-эпихлоргидриновые смолы.....	159
Потапчик А. Н., Егорова А. Л., Гринюк Д. А. Прогнозирование долговечности полимерных покрытий аппаратов переработки калийных руд.....	166
Потапчик А. Н., Егорова А. Л. Разработка метода прогнозирования долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий.....	175
Шиманская А. Н., Попов Р. Ю., Пантелеенко Ф. И., Подсосонная А. Д., Байгазин Д. А., Пospelов А. В. Разработка составов масс на основе фосфатов кальция для 3D-печати керамических изделий.....	187
ГЕОЭКОЛОГИЯ.....	199
Василевский А. С., Войтов И. В. Извлечение фосфатов из сточных вод кальций-силикатсодержащими материалами.....	199
Мелех Д. В., Михалевич Р. В., Наркевич И. П. Использование твердых коммунальных отходов в качестве альтернативных видов топлива для сокращения выбросов парниковых газов в секторах «Энергетика» и «Отходы» Республики Беларусь.....	205

CONTENTS

CHEMICAL ENGINEERING, BIOTECHNOLOGIES	5
Boltovskiy V. S. Application of the autohydrolysis-explosion method in the processing of plant biomass	5
Boltovskiy V. S. Directions for improving production processes of feed yeast by processing of hydrolysates, obtained by acid hydrolysis of vegetable raw materials	13
Uss E. P., Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R., Krotova O. A., Shadyro O. I., Ksendzova G. A. Technical properties of rubbers with new phenolic stabilizers	19
Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R., Uss E. P., Leshkevich A. V., Krotova O. A., Kayushnikov S. N., Perfilieva S. A., Karmanova O. V., Tikhomirov S. G. Influence of butyl regenerate additives on properties of elastomeric compositions	25
Habrus A. A., Kayushnikov S. N., Lyushtyk A. Yu., Shashok Zh. S., Uss E. P. Influence of thermal vulcanization modes on rubber properties	33
Shashok Zh. S. Properties of elastomeric compositions based on BNKS-18 with carbon nanostructural materials and reinforcing technical carbon	39
Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Study of the direction of the polycondensation of adipic acid with diethylenetriamine	48
Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Kinetic characteristics of polycondensation of the adipic acid with diethylenetriamine	53
Sosnovskaya A. A., Fleisher V. L. Obtaining terpene oxygen-containing compounds by liquid-phase oxidation of α -pinene with atmospheric oxygen catalyzed by the $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ system	60
Vaytsekhovich P. Ye., Mytsko D. Yu., Volk A. M. Influence of geometric parameters of regular structured packing on hydrodynamics and mass transfer	67
Popov R. Yu., Pantsialeynka F. I., Shymanskaya H. N., Dyatlova E. M., Podbolotov K. B. Effect of mineralizing additives on the synthesis of corundum ceramics	72
Klyuev A. Yu. Research of the properties of thermocuring compositions based on epoxy and terpenomaleine resins	80
Lamotkin S. A., Akhramovich T. I., Sakovich A. V. Composition and properties of Scots pine essential oil <i>Pinus sylvestris</i> L. growing in the same ecological and soil-climatic conditions of the Republic of Belarus	86
Lamotkin S. A., Akhramovich T. I., Sakovich A. V., Budkovskaya D. A. Study of composition and antimicrobial activity of essential oils of a series of coniferous trees	94
Frantskevich V. S., Paspelau A. U., Kostyukovets D. A. Determination of the source and mechanism of corrosion formation of the liquor heater tubes in the KCl production	100
Lenartovich L. A., Prokopchuk N. R., Kasperovich O. M. Antagonism effects which occur in HDPE compositions modifying additives	107
Ignatenko A. V. Microwave dewatering and detoxification of sewage sludge	115
Lukashevich S. O., Nester O. V., Markevich R. M. Removal of nitrogen compounds in wastewater treatment with granulated activated sludge	121
Volodin V. I. Recuperative air heater for industrial furnace	126
Grushova E. I., Zholnerkevich V. I. Comparative analysis of extractive capacity solvents for cleaning aromatic oils from polycyclic aromatic hydrocarbons	133
Stepanovich Yu. A., Tverdova E. A., Shrubok A. O. The use of petroleum polymer resin for regulation of strength properties of SBS-modified bitumens	138
Usevich A. I., Tsalko V. V., Asipionak K. M., Kuzemkin D. V. Synthesis and properties of 2-alkyl-1-(2-aminoethyl)-2-imidazolines	144
Shalukho N. M., Lukash E. V., Koridorova A. S. Preparation and research properties of aluminosilicate binders for easy-to-break casting molds	153
Penkin A. A. Future perspectives in recycling of wet-strength paper containing poliamidamine-epichlorohydrin resins	159

Potpachik A. N., Egorova A. L., Grinuk D. A. Prediction of the durability of polymer coatings in potassium ore processing machine conditions	166
Potpachik A. N., Egorova A. L. Development of a method for predicting the durability of anti-corrosive paint coatings	175
Shymanskaya H. N., Popov R. Yu., Pantsialeynka F. I., Podsosonnaya A. D., Baihazin D. A., Pospelov A. V. Development of calcium phosphate compositions for 3D printing of ceramics	187
GEOECOLOGY	199
Vasileuski A. S., Voitau I. V. Extraction of phosphates from waste water of calcium-silicate-containing materials	199
Melekh D. V., Mikhalevich R. V., Narkevitch I. P. Using solid municipal waste as alternative fuels for reducing greenhouse gas emissions in the energy and waste sectors of the Republic of Belarus	205

Редакторы: *Т. Е. Самсанович*
Компьютерная верстка: *Д. С. Жих, А. А. Селиванова*
Корректоры: *Т. Е. Самсанович*

Подписано в печать 13.08.2021. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 25,3. Уч.-изд. л. 27,2.
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.