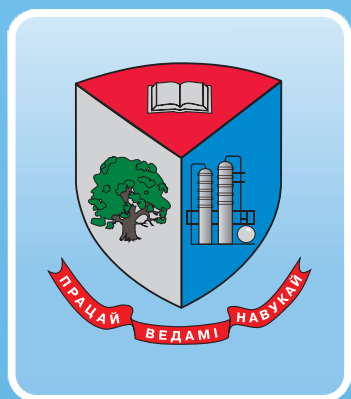


ISSN 2520-2669



ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал



Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 1 (241) 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**

№ 1 (241) 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;
Долгова Т. А., кандидат физико-математических наук, доцент, Республика Беларусь;
Торчик В. И., доктор биологических наук, Республика Беларусь;
Захарук Т., доктор педагогических наук, профессор, Республика Польша;
Пайвинен Ристо, доктор наук, профессор, Финляндская Республика;
Барчик Стэфан, доктор наук, профессор, Словацкая Республика;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Харша Ратнавир, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Рангелова Е. М., доктор педагогических наук, профессор, Республика Болгария;
Шкляр Б. Ш., профессор, Государство Израиль;
Хассель Л. Г., доктор наук, профессор, Королевство Швеция;
Флорик 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;
Скрипкюнас Г., доктор технических наук, профессор, Литовская Республика;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Харша Ратнавир, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Поткин В. И., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, Республика Беларусь;
Круль Л. П., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Решетников В. Н., академик НАН Беларуси, доктор биологических наук, профессор, Республика Беларусь;
Титок В. В., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук, Республика Беларусь;
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;
Флорик 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. 1 (241) 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;
Dolgova T. A., PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Republic of Belarus;
Torchik V. I., DSc (Biology), Republic of Belarus;
Zakharuk T., DSc (Pedagogics), Professor, Republic of Poland;
Paivinen Risto, DSc, Professor, Republic of Finland;
Barčík Štefan, DSc, Professor, Slovak Republic;
Zhantasov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;
Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;
Rangelova E. M., DSc (Pedagogics), Professor, Republic of Bulgaria;
Shklyar B. Sh., Professor, State of Israel;
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;
Krul’ L. P., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Reshetnikov V. N., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Professor, Republic of Belarus;
Titok V. V., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Republic of Belarus;
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 663.969+663.954

В. Н. Клинецвич, Н. В. Бушкевич, Е. А. Флюрик
Белорусский государственный технологический университет

ФИТОЧАЙ: СОСТАВ, СВОЙСТВА, ПРОИЗВОДСТВО (ОБЗОР)

Разработки, описанные в данном обзоре, относятся к пищевой промышленности, в частности к производству напитков, созданных на основе растений. В современном мире отмечена тенденция роста потребления ароматизированных чаев (с добавлением трав и фруктов), фиточаев. Основная причина интереса к таким продуктам заключается в стремлении населения к здоровому образу жизни. Количество старинных рецептов, а также современных композиций, выполненных в данном направлении, огромно. Однако каждый новый рецепт дополняет и обогащает линейку фиточаев на основе богатого различными биологически активными веществами растительного сырья. Фиточаи обладают антиоксидантной активностью, противовоспалительными свойствами, улучшают обмен веществ в организме, помогают корректировать вес, проявляют бактерицидную способность, обладают тонизирующим, антиульцерогенным, общеукрепляющим, адаптогенным, спазмолитическим, отхаркивающим, ранозаживляющим действием.

Каждая композиция имеет целый ряд индивидуальных особенностей. Однако можно отметить, что все разработки направлены на возобновление правильной культуры питания, а также на расширение ассортимента чайной продукции. Кроме того, в настоящее время большое внимание уделяется вопросам упрощения технологического процесса производства фиточаев, усовершенствованию способов переработки сырья, повышению выхода экстрактивных веществ в настой, а также разработке новых способов упаковки продукта.

Ключевые слова: фиточай, растительное сырье, компонентный состав, свойства, технология производства.

Для цитирования: Клинецвич В. Н., Бушкевич Н. В., Флюрик Е. А. Фиточай: состав, свойства, производство (обзор) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 5–23.

V. N. Klintsevich, N. V. Bushkevich, E. A. Flyurik
Belarusian State Technological University

PHYTOTEA: COMPOSITION, PROPERTIES, PRODUCTION (REVIEW)

The developments described in this review are related to the food industry, in particular to the production of plant-based beverages. In the modern world, there has been a growing trend towards the consumption of flavored teas, as well as flavored herbal and fruit teas. The main reason for this interest to phytotea is the population's striving for a healthy lifestyle. The number of old recipes, as well as modern compositions made in this segment is huge. However, each new recipe complements and enriches the line of phytotea, based on plant materials, rich in various biologically active substances. That is why phytotea has antioxidant activity, anti-inflammatory properties, improves the metabolism, helps to manage one's weight, shows bactericidal power, has tonic, anti-ulcerogenic, restorative, adaptogenic, anti-spasmodic, expectorative, wound healing effects, etc.

Each composition has a number of special properties. However, it can be noted that all developments are aimed at renewing the proper food culture, as well as expanding the range of tea products. In addition, much attention is currently being paid to simplifying the technological process for the production of phytotea, which is why a number of patents are devoted to describing various methods of processing raw materials, increasing the yield of extractives in the infusion, and also packaging the product.

Key words: phytotea, vegetable raw materials, component composition, properties, production technology.

For citation: Klintsevich V. N., Bushkevich N. V., Flyurik E. A. Phytotea: composition, properties, production (review). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 5–23 (In Russian).

Введение. Фиточай (лат. *phyton* – растение) – чайные напитки из растений, которые широко используются в качестве продуктов питания, а также обладают не только хорошими органолептическими, но и целебными свойствами, в зависимости от состава растительной композиции.

Одной из причин, по которой потребитель может отказаться от обычного традиционного чая в пользу фиточая, – это содержание в чайном листе большого количества алкалоидов, в том числе кофеина. Именно тогда для утоления жажды и ликвидации дефицита витаминов предложено вводить в рацион фиточай [1].

Ухудшение экологической обстановки, снижение качества и количества продуктов питания, использование сильнодействующих лекарственных средств также приводят к тому, что фиточай приобретают все большую популярность, так как они способствуют улучшению общего состояния человека.

Кроме того, необходимо отметить, что грамотно разработанный продукт (композиция фиточая) обладает еще целым рядом положительных черт, а именно: оптимальными органолептическими показателями, высокими потребительскими характеристиками, имеет удобную упаковку, длительный срок хранения и приемлемую стоимость.

В настоящее время на рынке не только Республики Беларусь, но и других стран ближнего зарубежья имеется довольно широкий выбор фиточаев, но ежегодно появляются новые композиции, поэтому разработка фиточаев является весьма актуальной и перспективной задачей. Хотя, как указано в работе [2], потребление фиточаев составляет только около 2% по отношению к общему объему потребляемого населением чая.

Весьма популярным способом разработки новых составов фиточаев является применение нетрадиционного для чайной культуры растительного сырья. Известны композиции, в состав которых входят тыква, свекла, морковь, петрушка, скорцонера, сельдерей, экзотические растения (ананас, папайя, матэ, хурма, персик) [1, 3–10], лишайник (пармелия блуждающая) [11], ламинария (морская капуста) [12, 13] и др. Кроме того, весьма перспективным является использование вторичных растительных ресурсов, а именно: листьев, цедры, трав и др. [14]. Необходимо отметить, что в композиции фиточаев включают как культивируемые, так и дикорастущие растения [15] (рис. 1).

Как было отмечено выше (рис. 1), растительные композиции могут обладать различными полезными свойствами, но очень часто имеют хорошо выраженного вкуса и аромата, именно по этой причине фиточай до сих пор не нашли повсеместного применения в качестве продуктов питания. В настоящее время для корректировки вкуса и аромата при производстве фиточаев используют различные искусственные и натуральные ароматизаторы, масла, экстракты. Однако, на наш взгляд, это приводит к обезличиванию чая.

Другой причиной, по которой фиточай не так широко применяются, как традиционные чай, является «сложность» в их приготовлении. Например, в [16] указано, что для приготовления разработанного авторами фиточая необходимо заваренный напиток настаивать на протяжении 15–24 ч в термосе и пить по 1 стакану в первой половине дня за 30 мин до еды. Эти условия ограничивают использование напитка в течение дня.

В настоящее время все больше научных исследований направлены на создание разнообразных лекарственных препаратов, продуктов питания на основе растительного сырья, богатого биологически активными веществами (БАВ), именно поэтому в жизни человека будет появляться все больше дополнительных продуктов растительного происхождения.

Основная часть. Первоначальной задачей нашего исследования, посвященного разработке новой композиции фиточая, был анализ данных по компонентному составу фиточаев, изучение способов производства фиточая, а также его свойств в зависимости от применяемого сырья.

Состав фиточая. Каждая композиция фиточая, которая появляется на рынке, отличается от предыдущих видовым составом растительных компонентов. Все фиточай можно разделить на моноосновные и поликомпонентные (рис. 1). Однако в настоящее время редко используют моноосновные чай [17–19] и даже 2–3-компонентные системы [1, 6, 16, 20–30] применяются не так часто. Поэтому, если напиток включает только один вид растительного сырья, то можно предположить, что сырье было подвергнуто обработке, которая позволяет получить дополнительный выход БАВ. Так, в [19] представлен способ производства чая только из листьев стевии, заключающийся в дополнительной ферментации сырья, которую осуществляют импульсным электрическим полем.



Рис. 1. Классификация фиточаев

Поликомпонентные составы [14, 31–34] находят все больше сторонников. Например, известен патент [35] на фиточай, состоящий из 77 трав. Однако необходимо отметить, что поликомпонентные композиции, помимо положительных черт, имеют ряд недостатков: длительное время заваривания, неравномерное распределение вкусоароматических и биологических веществ по порциям продукта (в результате транспортировки и хранения) [26]. Кроме того, слишком большое количество компонентов не позволяет в полной мере проявлять их полезные свойства, так как направленное действие одного компонента может нейтрализоваться действием другого [36].

Вместе с тем экспериментально установлено, что практически невозможно в экстракте получить то количество экстрактивных (полезных) веществ, которое теоретически содержится в исходном сырье. Поэтому очень ценятся грамотно составленные композиции, которые позволяют уменьшить ингибирование процесса высвобождения полезных веществ в экстракт сопутствующими веществами. И, как указано в изобретении [33], «оздоравливающая сила травяных сборов и лечебных чаев при точном их подборе возрастает не столько за счет количества

компонентов или их внушительных объемов, сколько за счет более активного взаимодействия лекарственных растений между собой».

В любом случае при разработке композиций фиточаев необходимо принимать во внимание дозировки действующих веществ растений для достижения заявленного эффекта.

В результате анализа научной литературы и патентов, посвященных разработке композиций фиточаев, была составлена таблица, отражающая используемое растительное сырье в существующих композициях фиточаев, и построен график частоты его встречаемости в рецептурах (рис. 2).

Проанализировав все собранные данные, можно отметить, что очень часто разработанные композиции травяных чаев имеют слабую окраску, поэтому их сочетают с растительным сырьем, дающим при заваривании насыщенный цвет, например, с черным байховым чаем [4, 7, 21, 27, 32, 34, 37].

Кроме того, как было указано выше, фиточаи очень часто не имеют ярко выраженного аромата, поэтому в качестве натуральных ароматизаторов применяют натуральные масла [5, 10]. Например, в [15] рекомендуется для получения чая с сильным ароматом использовать листья эвкалипта робуса или лимонного эвкалипта.

Используемое растительное сырье в композициях фиточая

Растительное сырье* в композиции фиточая	Ссылка на источник	Растительное сырье* в композиции фиточая	Ссылка на источник
Абельмош** (абельмосхус) <i>Abelmoschus</i>	[37]	Верблюжья колючка <i>Alhagi</i>	[48]
Абрикос <i>Prunus</i>	[3]	Вереск <i>Calluna</i>	[5]
Авокадо <i>Persea</i>	[37]	Вернония <i>Vernonia</i>	[37]
Ажгон <i>Trachyspermum</i>	[37]	Ветивер <i>Chrysopogon</i>	[37]
Аир <i>Acorus</i>	[3, 13, 29, 35, 38]	Виноград <i>Vitis</i>	[32, 37]
Акация <i>Acacia</i>	[37]	Витекс <i>Vitex</i>	[37]
Актинидия (киви) <i>Actinidia</i>	[35, 38]	Вишня <i>Cerasus</i>	[3, 21, 37, 39]
Алканна <i>Alkanna</i>	[37]	Володушка <i>Vupleurum</i>	[49]
Алоэ <i>Aloe</i>	[38]	Волчец (чертополох) <i>Cnicus</i>	[37]
Алтей <i>Althaea</i>	[37, 38]	Воронец <i>Actaea</i>	[37]
Альпиния <i>Alpinia</i>	[37]	Галангал (кра чай дам) <i>Alpinia</i>	[37]
Ананас <i>Ananas</i>	[3, 5]	Галезия <i>Halesia</i>	[32]
Анис <i>Pimpinella</i>	[3, 23, 37]	Гарциния <i>Garcinia</i>	[37]
Апельсин <i>Citrus</i>	[4, 5, 32, 37]	Гаультерия (горный чай) <i>Gaultheria</i>	[37]
Аралия <i>Aralia</i>	[3, 13, 35, 39]	Гвоздичное дерево <i>Syzygium</i>	[3, 37]
Арника <i>Arnica</i>	[37]	Герань <i>Pelargonium</i>	[37]
Арония (черноплодная рябина) <i>Aronia</i>	[3, 35, 39, 40]	Гибискус <i>Hibiscus</i>	[5, 6, 23, 24, 26, 28, 30, 37, 46, 47, 50–54]
Артишок <i>Cynara</i>	[37]	Гинкго <i>Ginkgo</i>	[37]
Архат <i>Siraitia</i>	[37]	Гиностемма (джиагулан) <i>Gynostemma</i>	[37]
Асаи <i>Euterpe</i>	[37]	Голубика <i>Vaccinium</i>	[37, 43]
Асафетида (ферула) <i>Ferula</i>	[37]	Гоног <i>Pseudowintera</i>	[37]
Астрагал <i>Astragalus</i>	[37]	Горец (спорыш) <i>Polygonum</i>	[3, 33–35, 37, 43]
Багульник <i>Ledum</i>	[35, 37]	Горечавка <i>Gentiana</i>	[37]
Бадан <i>Bergenia</i>	[20, 31, 35, 41, 42]	Гортензия <i>Hydrangea</i>	[37]
Бадьян <i>Illicium</i>	[37]	Горчица <i>Brassica</i>	[37]
Базилик <i>Ocimum</i>	[37, 38]	Гравилат (чистец) <i>Geum</i>	[35, 37]
Барбарис <i>Berberis</i>	[3, 37]	Гранат <i>Punica</i>	[3]
Бедренец <i>Pimpinella</i>	[35]	Гречиха <i>Fagopyrum</i>	[3, 18, 33, 43, 55, 56]
Бекхаусия (лимонный мирт) <i>Backhousia</i>	[37]	Груша <i>Pyrus</i>	[3, 38]
Бергамот <i>Citrus</i>	[37]	Гуава <i>Psidium</i>	[37]
Береза <i>Betula</i>	[8, 33, 38, 39]	Девясил <i>Inula</i>	[3, 12, 33, 35, 38, 39, 43]
Бессмертник (цмин песчаный) <i>Helichrysum</i>	[3, 27, 33, 37, 43]	Донник <i>Melilotus</i>	[20, 37]
Бетель <i>Piper</i>	[37]	Дуб <i>Quercus</i>	[13, 38]
Бикса <i>Bixa</i>	[37]	Дудник <i>Angelica</i>	[37]
Больдо <i>Peumus</i>	[37]	Душевник котовниковый (горная мята) <i>Calamintha</i>	[37]
Боровая матка <i>Orthilia</i>	[35]	Душица <i>Origanum</i>	[3, 4, 13, 21, 23, 32–35, 37–40, 42, 43]
Борщевик (дягиль, гольпар) <i>Heracleum</i>	[35, 37]	Дыня <i>Melo</i>	[37]
Боярышник <i>Crataegus</i>	[3, 13, 16, 34, 35, 37, 38, 44, 45]	Ежевика (ожина) <i>Rubus</i>	[34, 35, 57]
Брусника <i>Vaccinium</i>	[3, 13, 35, 46]	Ель <i>Picea</i>	[37]
Бузина <i>Sambucus</i>	[5, 33, 37, 43, 47]	Жасмин <i>Jasminum</i>	[35, 37]
Бунюм <i>Bunium</i>	[37]	Желтокорень <i>Hydrastis</i>	[37]
Бурачник (огуречник) <i>Borago</i>	[37]	Женьшень <i>Panax</i>	[5, 16, 25, 35, 37, 39]
Бэзенбергия <i>Boesenbergia</i>	[37]	Жерушник <i>Rorippa</i>	[37]
Валериана <i>Valeriana</i>	[3, 13, 33, 35, 37–39]	Живокость <i>Delphinium</i>	[35]
Ваниль <i>Vanilla</i>	[37]	Жимолость <i>Lonicera</i>	[35]
Василек <i>Centaurea</i>	[35]	Жостер <i>Rhamnus</i>	[13]
Вахта <i>Menyanthes</i>	[35]	Зверобой <i>Hypericum</i>	[3, 5, 13, 21, 33–35, 37, 39, 41, 43, 58]
Вербена (железница, святая трава) <i>Verbena</i>	[37]	Земляника (клубника) <i>Fragaria</i>	[3, 5, 7, 34, 35, 39, 46]

Продолжение таблицы

Растительное сырье* в композиции фиточая	Ссылка на источник	Растительное сырье* в композиции фиточая	Ссылка на источник
Зизифора <i>Ziziphora</i>	[41]	Ламинария (морская капуста) <i>Laminaria</i>	[12, 13, 33]
Золотарник <i>Solidago</i>	[35]	Лапачо (тахибо) <i>Handroanthus</i>	[37]
Ива <i>Salix</i>	[37, 38]	Лапчатка <i>Potentilla</i>	[4, 32, 35]
Имбирь <i>Zingiber</i>	[3, 5, 37]	Левизия <i>Lewisia</i>	[3, 13, 31, 49]
Ирис <i>Iris</i>	[37]	Лен <i>Linum</i>	[3, 33, 37]
Иссоп <i>Hyssopus</i>	[37]	Лептотес <i>Leptotes</i>	[37]
Кадило <i>Melittis</i>	[4, 32]	Лимнофила (рисовая трава) <i>Limnophila</i>	[37]
Калган <i>Alpinia</i>	[37]	Лимон <i>Citrus</i>	[37, 38]
Календула (ноготки) <i>Calendula</i>	[3, 11, 13, 29, 35, 37, 39, 45, 58]	Лимонник <i>Schizandra</i>	[35, 39]
Канна <i>Canna</i>	[37]	Липа <i>Tilia</i>	[13, 33, 35, 37, 39, 43, 61]
Капсикум <i>Capsicum</i>	[37]	Лобелия <i>Lobelia</i>	[37]
Кардамон <i>Elettaria</i>	[37]	Лопух (репей) <i>Arctium</i>	[3, 37]
Кассия (сенна, александрийский лист) <i>Cassia</i>	[12, 13, 23, 24, 30, 33, 37, 38, 43, 47, 50–54]	Лотос <i>Nelumbo</i>	[57]
Каштан конский <i>Aesculus</i>	[37]	Лук <i>Allium</i>	[37]
Квассия <i>Quassia</i>	[37]	Любисток <i>Levisticum</i>	[37]
Кервель <i>Anthriscus</i>	[37]	Люцерна <i>Medicago</i>	[37]
Кепаанга <i>Pangium</i>	[37]	Майоран <i>Majorana</i>	[37]
Кизил <i>Cornus</i>	[37]	Малина <i>Rubus</i>	[3, 33–35, 37–39, 43, 61]
Кипрей (иван-чай) <i>Epilobium</i>	[5, 35–37, 40, 43, 44, 49]	Мальва <i>Malva</i>	[37]
Кирказон <i>Aristolochia</i>	[35]	Манжетка <i>Alchemilla</i>	[43]
Клевер <i>Trifolium</i>	[35, 37]	Маранта (арпорут) <i>Maranta</i>	[37]
Клюква <i>Vaccinium</i>	[3, 37]	Мать-и-мачеха <i>Tussilago</i>	[3, 33–35, 39, 43]
Кмин (зира) <i>Cuminum</i>	[37]	Медуница <i>Pulmonaria</i>	[43]
Кокорыш <i>Aethusa</i>	[37]	Мелисса <i>Melissa</i>	[3–5, 8, 23, 32, 35, 37, 39, 44]
Копеечник <i>Hedysarum</i>	[42]	Миррис <i>Myrrhis</i>	[37]
Копытень <i>Asarum</i>	[35, 37]	Мирт <i>Myrtus</i>	[37]
Кориандр <i>Coriandrum</i>	[3, 13, 37]	Многоколосник <i>Agastache</i>	[4, 32]
Коричник (корица) <i>Cinnamotum</i>	[3, 37]	Можжевельник (верес) <i>Juniperus</i>	[37, 38]
Котовник (кошачья мята, шандра) <i>Nepeta</i>	[23, 37, 41]	Монарда <i>Abelmoschus</i>	[37]
Кофейное дерево (кофе) <i>Coffea</i>	[37]	Морковь <i>Daucus</i>	[3, 4, 32]
Кошачий коготь (ункария) <i>Uncaria</i>	[5, 37]	Мускатник <i>Myristica</i>	[3, 37]
Крапива <i>Urtica</i>	[3, 9, 12, 13, 21, 33, 35, 36, 39, 43, 59]	Мята <i>Mentha</i>	[3, 4, 11, 13, 21–23, 32–35, 37–39, 41, 43, 45, 48, 54, 57, 58]
Красавка (беладонна) <i>Atropa</i>	[37]	Нард <i>Nardostachy</i>	[37]
Краснокоренник <i>Ceanothus</i>	[37]	Настурция <i>Tropaeolum</i>	[37]
Кратом <i>Mitragyna</i>	[37]	Ним <i>Azadirachta</i>	[37]
Кровохлебка <i>Sanguisorba</i>	[35, 37]	Моринда (нони) <i>Morinda</i>	[37]
Крушина <i>Frangula</i>	[31, 35, 38, 50, 51, 60]	Облепиха <i>Hippophae</i>	[35, 39]
Крыжовник <i>Grossularia</i>	[38]	Овес <i>Avena</i>	[3, 35]
Ксилопия <i>Xylopia</i>	[37]	Одуванчик <i>Taraxacum</i>	[3, 4, 31, 35, 37, 39]
Кукуруза <i>Zea</i>	[3, 37, 53]	Окопник <i>Symphytum</i>	[37]
Кунжут (сезам) <i>Sesamum</i>	[33]	Омела <i>Viscum</i>	[33, 37]
Куркума <i>Curcuma</i>	[3, 37]	Ортосифон (почечный чай) <i>Orthosiphon</i>	[35]
Лабазник (таволга) <i>Filipendula</i>	[20, 22, 31, 35, 41, 42, 49]	Падуб (чай матэ) <i>Ilex</i>	[1, 5]
Лаванда <i>Lavandula</i>	[37]	Пажитник <i>Trigonella</i>	[37]
Лавр <i>Laurus</i>	[3, 37]	Пандан <i>Pandanus</i>	[37]
Лайм <i>Citrus</i>	[37, 38]	Папайя (хлебное дерево) <i>Carica</i>	[7, 37]
Лаконос <i>Phytolacca</i>	[35]		

Продолжение таблицы

Растительное сырье* в композиции фиточая	Ссылка на источник	Растительное сырье* в композиции фиточая	Ссылка на источник
Пармелия <i>Parmelia</i>	[11]	Сумах <i>Rhus</i>	[37]
Первоцвет <i>Primula</i>	[35]	Сушеница <i>Gnaphalium</i>	[13, 35, 37]
Перец <i>Capsicum</i>	[37]	Тимьян <i>Thymus</i>	[37]
Перилла <i>Perilla</i>	[37]	Тмин <i>Carum</i>	[3, 37]
Персик <i>Prunus</i>	[3]	Толокнянка <i>Arctostaphylos</i>	[3, 12, 13, 35]
Петрушка <i>Petroselinum</i>	[9, 37, 59]	Топинамбур <i>Helianthus</i>	[35, 62]
Пижма <i>Tanacetum</i>	[37, 58]	Триптеригиум <i>Tripterygium</i>	[37]
Пиретрум <i>Tanacetum</i>	[37]	Тыква <i>Cucurbita</i>	[3, 4, 32, 37]
Плаун <i>Lycopodium</i>	[35]	Тысячелистник <i>Achillea</i>	[5, 13, 21, 33–35, 37, 39, 43, 58]
Подмаренник <i>Galium</i>	[35, 37]	Укроп <i>Anethum</i>	[3, 13, 31, 37]
Подорожник <i>Plantago</i>	[13, 31, 35, 39, 53]	Фасоль <i>Phaseolus</i>	[13]
Подсолнечник <i>Helianthus</i>	[35]	Фейхоа <i>Acca</i>	[38]
Польнь <i>Artemisia</i>	[3, 37]	Фенхель <i>Foeniculum</i>	[37, 60]
Померанец <i>Citrus</i>	[37]	Фиалка <i>Viola</i>	[13, 33, 37, 43]
Поповник (нивяник) <i>Leucanthemum</i>	[5]	Фисташка <i>Pistacia</i>	[37]
Пустырник <i>Leonurus</i>	[3, 13, 34, 35, 45]	Хауттуйния <i>Houttuynia</i>	[37]
Пшеница <i>Triticum</i>	[37]	Хвощ <i>Equisetum</i>	[3, 13, 33, 37, 43, 53, 60]
Пятилистник (курильский чай) <i>Dasiphora</i>	[22, 33, 35]	Хинное дерево <i>Cinchona</i>	[37]
Расторопша <i>Silybum</i>	[37]	Хмель <i>Humulus</i>	[3, 35]
Ревень <i>Rheum</i>	[3]	Хрен <i>Armoracia</i>	[37]
Рис <i>Oryza</i>	[3, 37, 56]	Хризантема <i>Chrysanthemum</i>	[37]
Родиола (золотой корень) <i>Rhodiola</i>	[3, 35, 39]	Цетрария (исландский мох) <i>Cetraria</i>	[35]
Рожковое дерево <i>Ceratonia</i>	[37]	Цикорий <i>Cichorium</i>	[37]
Роза <i>Rosa</i>	[32, 37]	Цимбопегон <i>Cymbopogon</i>	[37]
Розмарин <i>Rosmarinus</i>	[37]	Цистанхе (заразиха) <i>Cistanche</i>	[48, 63]
Ройбос (ройбуш, красный чай) <i>Aspalathus</i>	[5, 37]	Чабер <i>Satureja</i>	[4, 37]
Ромашка <i>Chamomilla</i>	[3, 4, 11, 17, 31, 34, 37, 42, 44, 58, 61]	Чабрец (тимьян ползучий) <i>Thymus</i>	[3, 13, 21, 33–35, 38, 39, 49]
Рябина <i>Sorbus</i>	[38]	Чага (березовый гриб, трутовик) <i>Inonotus</i>	[35]
Сабельник <i>Comarum</i>	[35]	Чай зеленый байховый	[3, 4, 6, 11, 37, 48, 57, 58, 60]
Сассифраг <i>Sassafras</i>	[37]	Чай пуэр	[37]
Сафлор <i>Carthamus</i>	[37]	Чай улун (оолонг)	[37]
Свекла (бурак) <i>Beta</i>	[3, 4, 8, 9, 32]	Чай черный байховый	[4, 7, 21, 27, 32, 34, 37]
Сельдерей <i>Apium</i>	[3, 37]	Череда <i>Bidens</i>	[3, 12, 13, 33, 35, 43]
Синеголовник <i>Eryngium</i>	[37]	Черемуха <i>Padusavium</i>	[5, 35]
Сирень <i>Syringa</i>	[35]	Черемша (лук) <i>Allium</i>	[37]
Скорцонер <i>Scorzonera</i>	[9, 59]	Черника <i>Vaccinium</i>	[3, 35, 37, 46, 62]
Слива <i>Prunus</i>	[3]	Чернушка (нигелла, калинджи) <i>Nigella</i>	[37]
Смирния <i>Smyrnum</i>	[37]	Чеснок <i>Allium</i>	[37]
Смородина <i>Ribes</i>	[3, 16, 21, 34–36, 38, 39, 52, 60]	Чистотел (бородавочник) <i>Chelidonium</i>	[13, 35]
Сныть <i>Aegopodium</i>	[37]	Шалфей <i>Salvia</i>	[3, 21, 33, 35, 37, 39, 41, 43]
Солодка <i>Glycyrrhiza</i>	[3, 11, 13, 31, 33, 37, 43, 57]	Шафран <i>Crocus</i>	[3]
Солянка (перекати-поле) <i>Salsola</i>	[31]	Шелковица <i>Morus</i>	[38]
Сорго <i>Sorghum</i>	[1, 37]	Шиповник <i>Rosa</i>	[3, 5, 9, 12, 16, 25, 26, 28, 31, 33–39, 42, 43, 45–47, 49, 50, 53, 58, 59, 61]
Сосна <i>Pinus</i>	[33, 37, 38]		
Стевия <i>Stevia</i>	[19, 27, 37, 60]		
Страстоцвет (пассифлора) <i>Passiflora</i>	[37]		
Стюартия <i>Stewartia</i>	[17]		

Окончание таблицы

Растительное сырье* в композиции фиточая	Ссылка на источник	Растительное сырье* в композиции фиточая	Ссылка на источник
Шисо <i>Perilla</i>	[37]	Эрва <i>Aerva</i>	[33]
Шлемник <i>Scutellaria</i>	[37]	Эрингиум <i>Eryngium</i>	[37]
Щавель <i>Rumex</i>	[37]	Эстрагон (тархун) <i>Artemisia</i>	[35, 37, 39]
Щитолистник <i>Hydrocotyle</i>	[37]	Эхинацея <i>Echinacea</i>	[3, 25, 35, 37, 61]
Эвкалипт <i>Eucalyptus</i>	[33, 37, 43]	Яблоня <i>Malus</i>	[3, 5, 32, 38, 39, 50]
Эвтрема (васаби) <i>Eutrema</i>	[37]	Яртышник <i>Orchis</i>	[37]
Элеутерококк <i>Eleutherococcus</i>	[13, 35, 39]	Яснотка <i>Lamium</i>	[43]
Эльсгольция <i>Elsholtzia</i>	[37, 41]	Ячмень <i>Hordeum</i>	[37]
Энотера <i>Oenothera</i>	[37]		

* В таблице не указана часть растения, используемая для приготовления фиточая.

** В таблице приведен только род растений.

Один из способов получения ароматизированного чая заключается в обработке частичек чая (размер не более 1,5 см) нейтральным маслом, высушенными ароматическими веществами (размер частиц не более 100 мкм). В разных странах, как указано в работе [15], в качестве ароматизатора отдают предпочтение разным добавкам, так, например, в Индии применяют шафран, а на Цейлоне – кардамон и т. д.

В качестве натурального подсластителя фиточая можно использовать листья стевии [64].

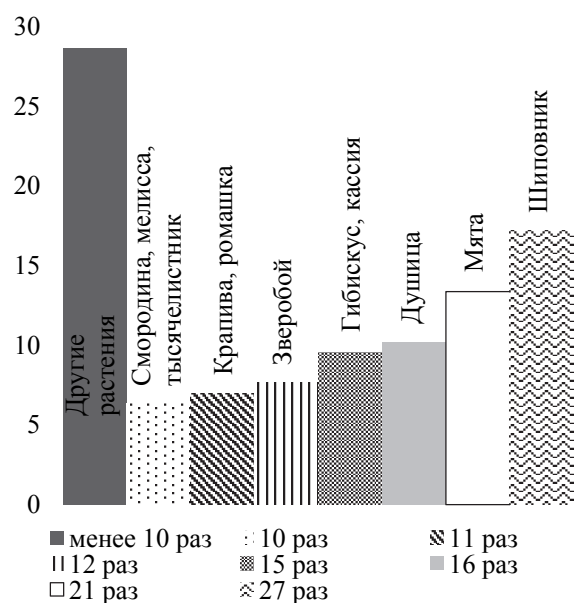


Рис. 2. Встречаемость (%) растительного сырья в рецептурах фиточаев

Из рис. 2 видно, что наиболее часто в композициях фиточаев встречаются следующие растения: шиповник, мята, душица, гибискус, кассия, зверобой, крапива и ромашка.

Шиповник является наиболее известным компонентом фиточаев. Он богат различными витаминами, минералами, БАВ. В плодах содержится витамин С (1200–1800 мг%), Р-активные

вещества (до 9000 мг%), каротин (0,7–9,6 мг%), присутствуют и другие витамины (К, В1, В2, Р, РР, Е), органические кислоты (яблочная, лимонная), в них содержатся пектиновые вещества (2–14%), флавоноиды, дубильные и красящие вещества. Кроме того, в плодах обнаружены различные элементы, например, магний, калий, фосфор, кальций, натрий, марганец, молибден, железо, цинк, медь [12, 39, 49, 59]. Необходимо отметить, что в зависимости от места произрастания химический состав плодов у разных видов шиповника может меняться довольно существенно.

Препараты из шиповника применяют как поливитаминное средство (антицинготное средство), при малокровии и общем истощении, при атеросклерозе, как иммуностимулирующее и общеукрепляющее средство, при заболеваниях глаз, холециститах, гепатитах, при камнях в почках и мочевом пузыре, при ожогах и дерматитах, трофических язвах и лучевых поражениях кожи. Чай на основе плодов шиповника обладает противовоспалительным (фитонцидным и бактерицидным) действием, нормализует работу нервной, сердечно-сосудистой систем организма, а также благотворно влияет на органы желудочно-кишечного тракта (ЖКТ), печени, обменные процессы, оказывает успокаивающее (седативное) и капилляроукрепляющее действие [12, 31, 39, 58, 59].

Мята содержит эфирное масло (ментол, ментон) (2,4–2,8%), эфиры ментола с уксусной и валериановой кислотами, метилцетат, терпеноиды (лимонен, цинеол, дипентен), рутин (0,014%), органические кислоты (аскорбиновая (0,0095%), хлорогеновая (0,7%), кофейная (0,5–2,0%), урсоловая (0,3%), олеаноловая (0,12%)). Кроме того, в листьях мяты содержатся флавоноиды (гесперидин, антоцианы, лейкоантоцианы и др.), каротин (до 40 мг%), азотосодержащие соединения (бетаин), триперпеноиды (урсоловая и олеаноловая кислоты), стеролы, дубильные вещества

(3–5% танинов), макро- и микроэлементы (калий, кальций, магний, железо, медь, цинк, селен, марганец и др.), горечи и другие вещества [11, 22, 39, 54, 57].

В медицине растение известно как противовоспалительное, противомикробное и сосудорасширяющее, спазмолитическое, успокаивающее средство, которое оказывает болеутоляющее действие, например, при зубной боли. Эфирное масло и ментол возбуждают секреторную функцию ЖКТ, увеличивают секрецию желчи [22, 39, 54, 57].

Гибискус (каркадэ, красная мальва, суданская роза, кенаф бамия, букум ямайский, красный щавель, американская мальва, розенелла) содержит различные органические кислоты (яблочная, винная, лимонная, гибисковая, галактуроновая), фитостеролы, каучукоподобные вещества, флавоноиды (кверцитин), антоцианы (госсипетин, антоцианин), глюкозид гибисцин, слизь и пектин, нейтральные и кислые полисахариды (арабиноза, рамноза, галактоза, ксилоза), витамин Р. В семенах содержится жирное масло (11,0–23,8%) [6, 23, 24, 30, 51]. Необходимо отметить, что, как указано в [51, 54], гибискус применяют в качестве заглушителя горьковатых вкусов других составляющих (например, кассии).

В качестве сырья можно использовать все части растения, так, в [30] отмечается, что плоды можно применять в качестве антицинготного средства, листья, плоды и зрелые чашечки сочетают в себе диуретические и антицинготные действия, а чашечки – это средство от тошноты. Таким образом, растение известно как противовоспалительное, жаропонижающее, тонизирующее, вяжущее, пищеварительное, седативное средство, которое обладает хорошими антибиотическими свойствами (например, в отношении золотистого стафилококка), используется в качестве мочегонного, желчегонного, кровоостанавливающего, противосудорожного средства, при кожных заболеваниях (при мокнущих экземах), а также способно ослабить климактерический синдром и др. [6, 23, 24, 30, 47, 51]. В народной медицине применяется для профилактики диспепсии, лихорадки, снижения последствий синдрома похмелья [30]. Побочные действия гибискуса неизвестны. Как отмечено в работе [51], в сочетании с кассией и крушиной гибискус проявляет новые свойства, не только компенсируя побочные негативные действия последних, но и создавая сверхсуммарный эффект чайных композиций.

Кассия (сенна, или александрийский лист) содержит в своем составе связанные и свободные антрахиноны. Листья кассии могут содержать различное количество антрагликозидов (аннозид А, сеннозид В) (до 3,7%), а также антропроизводные (реин, алоэмодин, эмодин), флавоноиды, органические кислоты (хризифрановая, пальмитиновая,

салициловая, стеариновая и др.), следы алколюидов, смолы. В кассии узколистной обнаружен мерциловый спирт [12, 23, 24, 30, 51, 54].

Используют листья кассии внутрь для улучшения аппетита, как слабительное при отеках, для уменьшения всасываемости кишечника, при глаукоме, олигоменорее, наружно – при конъюнктивите, пиодермии и др. Они обладают активным лекарственным действием в отношении запоров, геморроя и гипертонических кризов [12, 23, 24, 51, 54].

Зверобой содержит красящие вещества (гиперицин), флавоноиды (до 1%) (гиперозид, рутин), эфирное масло (более 1%), β -ситостерин, тритерпеновые сапонины, дубильные вещества (до 13%), макро- и микроэлементы, органические кислоты (изовалериановая и др.), витамины (С, Р и РР, Е), каротин, цериловый спирт, холин и следы алкалоидов [39].

Зверобой обладает общеукрепляющим, болеутоляющим и успокаивающим действием, используется как противовоспалительное, вяжущее, антисептическое и тонизирующее средство. Препараты из травы зверобоя употребляются при воспалениях слизистой носа, при заболеваниях сердца, легких, печени, пищеварительного тракта (гастрит, язвенная болезнь желудка и двенадцатиперстной кишки, энтероколит, понос, язвенный колит, геморрой и др.), при стоматитах, воспалениях во рту и в горле, способствуют быстрой регенерации поврежденных тканей (при обширных и глубоких ожогах, фурункулах, нарывах, язвах, маститах), оказывают капилляроукрепляющее и нормализующее обменные процессы действие [39, 43].

Крапива – ценное поливитаминное растение (витамины А (до 200 мг%), К, Е и В), богатое элементами (железо, магний, медь, кальций, кремний, марганец, алюминий, хром, ванадий, бор, никель и др.), содержащее танины, фитонциды, органические кислоты (муравьиная), хлорофилл (до 8%), гликозиды, дубильные и белковые вещества, флавоноиды, крахмал, кумарины, каротин (до 20 мг%) [12, 39, 59].

Крапиву используют как общеукрепляющее, стимулирующее, кровоостанавливающее (при маточных, легочных, почечных, кишечных и других кровотечениях), желчегонное и мочегонное средство. Она повышает сопротивляемость организма многим бактериям, токсинам, радиации, укрепляет иммунитет, улучшает углеводный и белковый обмен благодаря секретину, который стимулирует образование инсулина и ведет к снижению количества сахара в крови [12, 39, 59].

Ромашка содержит эфирные масла (до 1% ромашкового масла), флавоноиды (апигенин, лютеолин, кверцитрин и др.), кумарины (умбеллиферон, герниарин), тритерпеновые спирты (тараксатерол), фитостерин, холин, органические кислоты

(каприловая, антемисовая, изовалериановая, сапониновая), каротин, полисахариды, дубильные и слизистые вещества, горечи, витамины, камедь, каротин, белковые вещества [11, 31].

Ромашка обладает противовоспалительным, антисептическим, спазмолитическим, обезболивающим, желчесекреторным, успокаивающим (седативное) действием [31, 58].

Необходимо подчеркнуть, что растительное сырье богато различными БАВ, которые оказывают, как было отмечено выше, различное благотворное действие на организм. Так, например, катехины, флавоноиды и антоцианы способны предотвращать или снижать отрицательные последствия лучевых поражений [47]. Флавоноиды обладают антиоксидантными свойствами. Органические кислоты нормализуют работу ЖКТ. Дубильные вещества проявляют Р-витаминные, противовоспалительные свойства, нормализуют работу ЖКТ и т. д.

Свойства фиточая. Как известно, фиточай обладает различными положительными свойствами, основные из которых отражены в классификации фиточаев по назначению и направленности действия, представленной на рис. 1.

Данное деление фиточаев основано на том действии, которое оказывают основные растительные компоненты, входящие в рецептуру. Например, чай успокаивающего действия содержат травы, обладающие седативным действием (ромашка аптекарская, зверобой продырявленный, мята перечная и др.), фиточай, богатые микроэлементами и витаминами, содержат гречиху посевную, землянику лесную, крапиву двудомную и др. [10].

Таким образом, фиточай может обладать антиоксидантной [2, 17, 20–22, 35, 40, 48, 50] активностью, противовоспалительными [10, 22, 29, 41, 48, 52, 53] и антистрессовыми [1] свойствами, улучшают обмен веществ в организме [31, 60], помогают корректировать вес [12, 30, 31, 44, 47, 50–54, 57, 65], проявляют бактерицидную способность [47, 52, 53], обладают тонизирующим [21, 25, 49, 57] и антиульцерогенным [22] или общеукрепляющим [21, 25, 36, 57] и адаптогенным [25], спазмолитическим [48, 52, 53], отхаркивающим [29], ранозаживляющим [52, 53] действием. Кроме того, разрабатывают составы, обладающие терапевтическими [43], направленными профилактическими свойствами, например, позволяющие провести очищающее воздействие на печень человека [58, 60], а также способствующие очищению кишечника и обеспечивающие его нормальную работу [1, 33, 51–54, 58] или направленные на улучшение функционального состояния дыхательной системы [29], оказывающие нормализующее действие на нервную [52, 53] и иммунную [1, 11, 54] системы. Фиточай могут быть использованы для профилактики и/или лечения

различных систем организма, вызванных дефицитом макро- и микроэлементов, в частности, болезней сердечно-сосудистой системы [1, 11, 44, 45, 48, 56], лимфатической системы [60], а также употребляются для предотвращения отеков [60] или применяются в качестве профилактического напитка с гинекологическим профилем [42, 51] и даже помогают снижать потребность организма в никотине [50] и алкоголе [51, 65].

Таким образом, можно отметить, что одной из особенностей фиточаев является их способность повышать резистентность организма к воздействию неблагоприятных внешних факторов, таких как сложная экологическая обстановка, эпидемии и т. д.

Для обеспечения повышения биологической ценности и увеличения антиоксидантной активности фиточая растительное сырье можно обогащать различными веществами и элементами. Например, в [17, 20, 66–68] представлены композиции фиточаев, обогащенных органически связанным селеном, который помогает противодействовать процессам окисления, повышает иммунитет, предупреждает раковые заболевания. Однако необходимо учитывать, что все растения по-разному аккумулируют селен. Одним из наиболее эффективных природных концентраторов селена является донник лекарственный [20].

Еще одним примером обогащенного продукта является фиточай, описанный в патенте [11], позволяющий обеспечить организм суточной дозой йода.

Другой группой фиточаев являются композиции, обогащенные различными витаминами. В [5, 47, 69] представлены напитки с повышенным содержанием витамина С. Например, композиция [47] разработана таким образом, что биохимический состав каждого, входящего в нее компонента оказывает взаимное стимулирующее действие. Так, отличительной особенностью данной рецептуры является то, что входящий в состав БАВ сырья витамин С активизирует действие витамина Р.

Представлены на рынке другие интересные композиции, в состав которых введен наполнитель (сорбент – шелуха гречки и/или риса) [56], что позволяет осуществлять профилактику и лечение сердечно-сосудистых заболеваний за счет обеспечения магнием и/или кремнием в легко доступной для усвоения организмом форме.

Таким образом, можно улучшить физиологическую пользу фиточая, обогатив его различными добавками (витаминами, органическими кислотами, минералами, флавоноидами и др.).

Как отмечено в работе [56], фиточай – это хорошая альтернатива многим диетам. Поскольку

во время диеты человек ограничивает себя в приеме разнообразных продуктов питания, чем может нанести себе непоправимый вред, так как организм переживает «стресс», а при несбалансированной диете организм теряет необходимые макро- и микроэлементы. Что может привести и к инсульту, и к инфаркту.

На основании всего вышеизложенного можно заключить, что фиточаи оказывают различное положительное действие. Однако необходимо отметить, что для получения фиточая, содержащего витамины и другие полезные для здоровья человека вещества, необходимо грамотно подобрать компоненты, чтобы они не только сочетались друг с другом по вкусу и аромату, но и сохраняли при этом свои положительные свойства.

Производство фиточая. При производстве фиточая можно выделить несколько основных этапов: сбор, сортировка, измельчение растительного сырья, перемешивание (купажирование), сушка, упаковка.

Так, подготовка сырья включает обработку от пыли и других включений, обеззараживание и доведение до необходимой влажности.

Но далее в патентах можно встретить различные дополнительные стадии. Например, в патентах [20, 53] описан способ производства фиточая с предварительным раздельным завяливанием растительного сырья.

Другой способ [9] включает обработку растительного сырья острым водяным паром при температуре 103–105°C в течение нескольких минут. Затем сырье подсушивают до 55–65% влажности, режут и досушивают до влажности 6–4%. Кроме того, способ получения фиточая, описанный в данном патенте, включает еще дополнительное ферментирование растительного сырья (листья шиповника и корнеплоды скорцонерны или корнеплоды петрушки и листья крапивы) в ферментере на протяжении 2,5–3,0 ч при относительной влажности воздуха 88–90%, температуре 38–42 и 26–30°C соответственно. Данная обработка позволяет получить фиточай, обладающий приятными вкусовыми и ароматическими качествами и содержащий повышенное количество БАВ.

Некоторые способы получения конечного продукта включают предварительную ферментационную обработку сырья [19], которую проводят в электрическом поле импульсным электрическим полем наносекундной длительности при амплитуде выходного импульсного напряжения 5,0–6,0 кВ, длительности импульса 5–10 нс, частоте следования импульсов 450–500 МГц, времени обработки 1,0–1,5 мин с последующим временем покоя 3,0–3,5 мин в течение 30–35 мин. Данная обработка позволяет

сохранить БАВ и повысить качество готового продукта.

Но необходимо помнить, что в ходе ферментации происходят процессы, которые могут менять цвет, аромат и вкус продукта.

Смешивание и сушку сырья обычно проводят при 60–70°C в замкнутом пространстве в течение определенного времени до влажности 9–10% [20]. При таком способе происходит полусухая ферментация компонентов смеси.

Растительное сырье можно высушить с применением инфракрасной сушки при температуре 40–50°C на протяжении 60–90 мин с массовой долей влаги не более 14% [21].

Тепловая сушка позволяет процесс высушивания производить быстрее, кроме того, при данном способе сушки в растительном сырье образуются новые соединения, улучшающие свойства конечного продукта.

Смешение компонентов композиций сырья проводят в купажном барабане. Например, в патенте [21] предлагается загружать сырье с остаточным влагосодержанием до 19% и предварительно измельченное до размера частиц 0,3–7,5 мм во вращающийся со скоростью до 120 об/мин купажный барабан и осуществлять его вращение до 10 мин. Однако при таком измельчении сырья снижается точность его фазовки и получаемая смесь сильно «пылит», а также уменьшаются экстрактивные свойства фиточая, что в свою очередь приводит к ухудшению потребительских свойств продукта. Поэтому рекомендуется осуществлять смешение в купажном барабане со скоростью до 5 об/мин на протяжении 5–6 мин. При таком способе существенно сократится время производства продукта, упростится технологический процесс, а это в свою очередь приведет к снижению затрат на электроэнергию.

В патенте [30] предлагается вносить компоненты в купажированное устройство с отводом пылевидной фракции. Для этого процесс внесения компонентов начинают с сырья, имеющего наивысший показатель насыпной массы, а при использовании сырья с показателями остаточной влажности менее 5% удаляют частицы компонентов с размером до 0,6 мм.

Однако имеются разработки, в которых доказывается эффективность применения для производства фиточая сырья с большей степенью измельчения. Так, в патенте [54] указано, что дисперсность используемых частиц сырья находится от 0,3 до 1,0 мм и в композицию еще дополнительно вводится пыль мяты перечной, что, по мнению авторов, увеличивает седативный эффект разработанного продукта.

Как было отмечено выше, много композиций фиточая, в которых растительное сырье

обогащается селеном. Технология данной обработки заключается либо в опрыскивании водным раствором селенового соединения растений за 2–10 дней до сбора [17], либо в поливе водным раствором соли селена – селенита натрия в период вегетации и в фазе начала цветения под корень растения и последующем сборе растения через 11 дней [20].

В патентах [18, 55] описана технология получения восстановленного чая из цветков гречишной посевной путем последовательной экстракции жидкой двуокисью углерода и питьевой водой с получением CO₂-мисцеллы и водного экстракта. Данное изобретение позволяет полностью утилизировать чайные отходы в пищевых целях.

В настоящее время применяются различные варианты изготовления и фасовки разработанных композиций. Например, предлагается изготавливать чайные композиции в виде капсул [25], или в виде шипучей таблетки [25], или в виде гранул [3, 8, 25, 29, 50], или в таблетированном виде [38, 50, 70, 71], но в большинстве разработок продукт рекомендуется расфасовывать в бумажные или фильтр-пакеты [16, 30, 50, 53, 61, 63].

Так, гранулированный фиточай получают на основе CO₂-экстрактов растительного происхождения [29]. Экстракцию сырья проводят диоксидом углерода при температуре 30,5°C и давлении 70 атм до получения густого экстракта, так называемого докритического углекислотного экстракта, далее добавляют различные вспомогательные вещества, гранулируют и сушат при температуре 50°C в течение 1,5–2,0 ч. В качестве преимуществ именно такой формы фиточая по сравнению с другими формами авторы [29] выделяют: малый объем, возможность точного дозирования, а также удобство применения и лучшая биодоступность БАВ.

При производстве таблетированного фиточая [47, 50], который дольше и лучше сохраняет свойства растительного сырья, компоненты растительной основы смешивают посредством метода «слоеный пирог», т. е. из ряда дозаторов, в заданной пропорции дозируют компоненты композиции фиточая, налагая слой над слоем. Дозированная масса с транспортера попадает на измельчитель, куда дозируют ароматизатор, подсластитель, связующий компонент, для последующего таблетирования и подсушивания. Перед таблетированием высушенный материал обдают водяным паром. При такой обработке происходит набухание связующего компонента и создается адгезионный слой, который при сжатии частиц материала позволяет сформировать таблетку.

В качестве связующего агента при таблетировании можно использовать: производные полисахаридов – натрий карбоксиметил целлюлозу, и/или натрий карбоксиметил крахмал, и/или альгинат натрия или их смесь [3], а также декстриновый, мальтодекстриновый крахмал [50, 70], казеин, пектины и его производные, желатин и его производные [38].

Главным преимуществом применения декстринов по сравнению с крахмалом является то, что они растворимы в воде до концентрации, позволяющей распылять раствор в воздухе и создавать взвесь декстринов уровня тумана, что дает возможность быстро покрывать поверхность частицы растительного сырья пленкой [70].

В добавку, которая используется для таблетирования, можно дополнительно вносить витамины и минералы [38], экстракты растений [72]. При этом необходимо учесть, что закреплять витамины и минералы на растительном сырье необходимо таким образом, чтобы они полностью могли перейти в раствор при заваривании и не остались на использованном заварочном материале.

В патенте [37] представлен интересный способ интенсификации получения чайного напитка, не зависящий от внешних факторов и температуры. При этом получается напиток со стандартизованными характеристиками. Суть изобретения заключается в том, что композиция содержит слой из волокнистого продукта на основе растений и нанесенный на него растительный экстракт. Способ включает следующие стадии:

- экстрагирование компонентов из растения (растворимая часть) с помощью растворителя;
- отделение растительного экстракта от твердых растительных частиц (нерастворимая часть);
- измельчение нерастворимой части (необязательная стадия);
- получение из нерастворимой части продукта в форме листа;
- концентрирование растворимой части;
- нанесение растворимой части на лист;
- сушка продукта.

Необходимо отметить, что при большом количестве компонентов в чайной композиции технология изготовления фиточая усложняется.

Кроме того, важно убедиться, чтобы каждый из применяемых компонентов не был антагонистом для других составляющих композиции.

На наш взгляд, важно отметить, что при употреблении фиточаев хорошо себя зарекомендовали способы заваривания, когда часть растительного сырья может поступать в ЖКТ человека, так как в таком случае экстрагирование активных веществ

произойдет в ЖКТ и будет отличаться от искусственного экстрагирования вещества. Известно [70], что мелкие частицы гидролизуются в желудке, крупные не перевариваются в желудке, а подвергаются ферментативному гидролизу в кишечнике. Поэтому можно сказать, что усвоение активных веществ происходит по всему ЖКТ человека.

Нельзя не отметить тот факт, что в настоящее время большое внимание уделяется усовершенствованию способов и устройств для заваривания чая [37, 73–78], которые делают этот процесс более комфортным и эффективным.

Например, в [77, 78] представлен метод приготовления заварки, при котором улучшаются органолептические свойства приготовленного чая, сохраняется и усиливается его аромат, и, что самое важное, повышается рациональное использование сырья за счет дополнительного насыщения воды кислородом, что приводит к лучшей экстракции БАВ.

В патентах [7, 26–28, 46, 62] предложен способ обработки растительной композиции потоком неполярного газа (оксид азота или аргона) при надкритических параметрах температуры и давления, циркулирующим по замкнутой контуре со скоростью больше гидравлической крупности частиц смеси, после чего необходимо снизить температуру ниже критической и сбросить давление до атмосферного. В таких условиях происходит десорбция вкусоароматических и большинства БАВ из компонентов смеси. В результате фиточай быстрее заваривается и имеет более однородный состав.

Как отмечено в [61], обработка растительного сырья потоком неполярного газа позволяет

разрушить целостность клетки, но не снимает жировой защитный слой и не удаляет смолистые и воскоподобные вещества, следовательно, вещества, диспергированные внутри клеток, остаются недоступными.

Однако если провести предварительную подготовку сырья (диоксидом углерода при определенных температуре и давлении), то скорость извлечения водорастворимых БАВ в процессе заваривания фиточая увеличивается. Установлено, что диоксид углерода разрушает клеточную структуру, удаляет смолистые и воскообразные вещества и позволяет полнее извлечь диспергированные БАВ из клеток. Использование диоксида углерода объясняется тем, что данный растворитель является селективным и позволяет извлекать из клеток неомыляемые углеводы, токоферолы, каротиноиды, органические кислоты, кетоны, фенольные соединения, гликозиды и др.

Заключение. Проанализировав всю представленную в обзоре информацию, можно отметить, что при разработке новых композиций фиточаев необходимо придерживаться следующих основных рекомендаций:

- 1) стремиться создавать малокомпонентные составы;
- 2) выбирать растения с достаточной сырьевой базой, что обеспечит экономическую доступность продукта;
- 3) стремиться к получению композиций с хорошими органолептическими свойствами (вкус, запах, цвет);
- 4) расширять перечень используемых растений с целью получения композиций, содержащих разнообразные БАВ.

Список литературы

1. Травяной чай: пат. RU 2346452, МПК А23F 3/34; заявл. 20.09.2007; опублик. 20.02.2009. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/119/2346452/patent-2346452.pdf> (дата обращения: 03.05.2020).
2. Драчева Л. В., Зайцев Н. К., Жарикова О. А. Антиоксидантная активность травяных чаев // Инновационные продукты питания. 2011. № 1. С. 32–34.
3. Композиция для получения напитков моментального приготовления: пат. RU 2317731, МПК А23L 2/00, А23L 2/39; заявл. 20.01.2006; опублик. 27.02.2008. URL: https://patents.s3.yandex.net/RU2317731C2_20080227.pdf (дата обращения: 27.04.2020).
4. Композиция чайного напитка: пат. BY 10801, МПК А23F 3/00; заявл. 31.03.2006; опублик. 30.12.2007. URL: <http://bypatents.com/2-10801-kompoziciya-chajjnogo-napitka.html> (дата обращения: 27.04.2020).
5. Фиточай: пат. RU 2259055, МПК А23F 3/34, 3/40; заявл. 25.12.2001; опублик. 27.08.2005. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/209/2259055/patent-2259055.pdf> (дата обращения: 25.04.2020).
6. Состав для приготовления чайного напитка: пат. RU 2163448, МПК А23F 3/34, А23L 1/48; заявл. 07.08.2000; опублик. 27.02.2001. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2163448> (дата обращения: 25.04.2020).
7. Способ производства ароматизированного травяного чая: пат. RU 2273144, МПК А23F 3/34; заявл. 25.09.2003; опублик. 10.04.2006. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/195/2273144/patent-2273144.pdf> (дата обращения: 28.04.2020).
8. Травяной чай и способ его производства: пат. RU 2407350, МПК А23F3; заявл. 22.09.2009; опублик. 27.12.2010. URL: <https://findpatent.ru/patent/240/2407350.html> (дата обращения: 18.05.2020).

9. Способ производства фиточая: пат. RU 2440778, МПК А23L 2/38; А23F 3/34; заявл. 21.06.2010; опубл. 27.01.2012. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/18/2440778/patent-2440778.pdf> (дата обращения: 13.06.2020).
10. Дубодел Н. П. Тенденции развития безалкогольных напитков на основе растительного сырья // Пиво и напитки. 2014. № 3. С. 28–31.
11. Фиточай «Пармелин»: пат. RU 2366199, МПК А23F 3/34; заявл. 20.08.2007; опубл. 27.02.2009. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/98/2366199/patent-2366199.pdf> (дата обращения: 04.05.2020).
12. Чай «Неполнита-фито» из лекарственных растений для снижения избыточного веса: пат. RU 2259839, МПК А61К 35/78, А61P 43/00; заявл. 12.11.2003; опубл. 10.09.2005. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/209/2259839/patent-2259839.pdf> (дата обращения: 13.06.2020).
13. Композиция для получения напитка чайного (варианты) и способ ее употребления: пат. RU 2142235, МПК А23F 3/34; заявл. 12.01.1999; опубл. 10.12.1999. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2142235> (дата обращения: 20.06.2020).
14. Ефремова Ю. Е., Винницкая В. Ф. Органолептические показатели некоторых чайных композиций функциональной направленности из фруктов, фруктовых листьев и трав // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности. АПК-продукты здорового питания. 2016. № 4. С. 65–70.
15. Безкровная М. С., Татарченко И. А., Татарченко И. И. Способы ароматизации и оценка качества ароматизированных чаев // Известия вузов. Пищевая технология. 2012. № 4. С. 115–117.
16. Тонизирующий напиток: пат. RU 2534882, МПК А23F 3/34; заявл. 13.06.2012; опубл. 20.12.2013. URL: http://www.freepatent.ru/images/img_patents/2/2534/2534882/patent-2534882.pdf (дата обращения: 31.03.2020).
17. Selenium-enriched purple stem privet leaf tea: пат. CN 1484968; заявл. 26.02.2002; опубл. 31.03.2004. URL: <https://patents.google.com/patent/CN1484968A/en> (дата обращения: 31.03.2020).
18. Способ производства восстановленного чая: пат. RU 2363188, МПК А23F 3/40; заявл. 15.04.2008; опубл. 10.08.2009. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/101/2363188/patent-2363188.pdf> (дата обращения: 31.03.2020).
19. Способ производства чая из листьев стевии: пат. RU 2482691, МПК А23F 3/34, А23F 3/08; заявл. 02.11.2011; опубл. 27.05.2013. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/479/2482691/patent-2482691.pdf> (дата обращения: 28.04.2020).
20. Способ производства фиточая: пат. RU 2543143, МПК А23F 3/34; заявл. 24.10.2012; опубл. 27.04.2014. URL: https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/050515370/publication/RU2012145333A?called_by=epo.org&q=RU%202543143 (дата обращения: 26.04.2020).
21. Способ получения чая с добавками: пат. RU 2462873, МПК А23F 3/40; заявл. 10.05.2011; опубл. 10.10.2012. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/22/2462873/patent-2462873.pdf> (дата обращения: 26.04.2020).
22. Способ приготовления чайного напитка: пат. BY 18433, МПК А23F 3/34; заявл. 08.05.2012; опубл. 30.12.2013. URL: <http://bypatents.com/3-18433-sposob-prigotovleniya-chajjnogo-napitka.html> (дата обращения: 25.04.2020).
23. Фиточай: пат. RU 2178649, МПК А23F 3/34, А23L 1/30; заявл. 19.09.2000; опубл. 27.01.2002. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2178649> (дата обращения: 25.04.2020).
24. Способ производства фиточая, фиточай-БАД: пат. RU 2162644, МПК А23F 3/34, А23L 1/48; заявл. 16.06.2000; опубл. 10.02.2001. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2162644> (дата обращения: 25.04.2020).
25. Композиции «Гинрозин», обладающие общеукрепляющим и адаптогенным действием: пат. RU 2189243, МПК А61К 35/78, А61К 9/00; заявл. 07.08.2001; опубл. 20.09.2002. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2189243> (дата обращения: 25.04.2020).
26. Способ производства ароматизированного травяного чая: пат. RU 2250004, МПК А23L 1/30, А23F 3/34; заявл. 25.09.2003; опубл. 20.04.2005. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/218/2250004/patent-2250004.pdf> (дата обращения: 28.04.2020).
27. Способ производства ароматизированного чайного напитка: пат. RU 2273145, МПК А23F 3/34; заявл. 25.09.2003; опубл. 10.04.2006. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/195/2273145/patent-2273145.pdf> (дата обращения: 28.04.2020).
28. Способ производства травяного чая: пат. RU 2273146, МПК А23F 3/34; заявл. 25.09.2003; опубл. 27.03.2005. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/195/2273146/patent-2273146.pdf> (дата обращения: 28.04.2020).
29. Фиточай гранулированный, обладающий противовоспалительным и отхаркивающим действием: пат. KZ 30210, МПК А61К 36/28, А61К 36/882, А23F 3/00, А23F 3/34; заявл. 20.06.2014;

опубл. 17.08.2015. URL: <http://kzpatents.com/3-ip30210-fitochajj-granulirovannyj-obladayushhijj-protivovospalitelnyj-i-otharkivayushhim-dejstvjiem.html> (дата обращения: 03.05.2020).

30. Способ купажирования растительного сырья для фиточая и композиция растительного сырья для получения чайного напитка: пат. RU 2312510, МПК А23F 3/34; заявл. 27.03.2007; опубл. 20.12.2007. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/155/2312510/patent-2312510.pdf> (дата обращения: 04.05.2020).

31. Композиция фиточая «Похудей-ка»: пат. RU 2172589, МПК А23F 3/34; заявл. 01.07.1999; опубл. 27.08.2001. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2172589> (дата обращения: 03.04.2020).

32. Композиция чайного напитка: пат. BY 10802, МПК А23F 3/00; заявл. 31.03.2006; опубл. 30.12.2007. URL: <http://bypatents.com/2-10802-kompoziciya-chajjnogo-napitka.html> (дата обращения: 25.04.2020).

33. Композиция фитонапитка «Чай Б. Н. Камова»: пат. RU 2169479, МПК А23F 3/34, А23L 1/48; заявл. 30.03.2000; опубл. 27.06.2001. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2169479> (дата обращения: 03.04.2020).

34. Сбор лекарственных растений, обладающий успокоительным и гипотензивным действием: пат. RU 2019185, МПК А61К 35/78; заявл. 13.05.1992; опубл. 15.09.1994. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2019185> (дата обращения: 25.04.2020).

35. Фиточай из 77 трав: пат. RU 2664459, МПК А23F 3/34 (2006.01); заявл. 22.11.2016; опубл. 17.08.2018. URL: <https://findpatent.ru/patent/266/2664459.html> (дата обращения: 31.03.2020).

36. Фиточай «Есентайский»: пат. KZ 23840, МПК А61К 36/00, А23F 3/34; заявл. 13.04.2010; опубл. 15.04.2011. URL: <http://kzpatents.com/3-ip23840-fitochajj-esentajskijj.html> (дата обращения: 03.05.2020).

37. Композиция для получения чайного напитка или травяного и растительного отваров: пат. RU 2690651, МПК А23F 3/34, А23F 3/16; заявл. 27.02.2014; опубл. 04.06.2019. URL: https://patents.s3.yandex.net/RU2690651C2_20190604.pdf (дата обращения: 27.04.2020).

38. Способ получения прессованного чая или чайного напитка (варианты): пат. RU 2421010, МПК А23F3; заявл. 23.03.2010; опубл. 20.06.2011. URL: <https://findpatent.ru/patent/242/2421010.html> (дата обращения: 18.05.2020).

39. Фиточай «Аван»: пат. RU 2604787, МПК А23F 3/34; заявл. 04.04.2016; опубл. 10.12.2016. URL: https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/057776993/publication/RU2604787C1?called_by=ero.org&q=RU%202604787 (дата обращения: 26.04.2020).

40. Биологически активная добавка к пище (варианты): пат. BY 12249, МПК А23L 2/385; заявл. 31.07.2006; опубл. 30.04.2008. URL: <http://bypatents.com/4-12249-biologicheskii-aktivnaya-dobavka-k-pishhe-varianty.html> (дата обращения: 02.05.2020).

41. Композиция фиточая «Чаргинский»: пат. RU 2003256, МПК А23F 3/34; заявл. 15.05.1992; опубл. 30.11.1993. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2003256C1_19931130 (дата обращения: 26.04.2020).

42. Композиция фиточая: пат. RU 2169481, МПК А23F 3/34; заявл. 01.07.1999; опубл. 27.06.2001. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2169481> (дата обращения: 03.04.2020).

43. Композиция фитонапитка «Чай Б. Н. Камова» (варианты): пат. RU 2547410, МПК А23F 3/34, А23L 2/39; заявл. 14.03.2014; опубл. 10.04.2015. URL: <https://findpatent.ru/patent/254/2547410.html> (дата обращения: 22.04.2020).

44. Фиточай «Алматинский»: пат. KZ 23839, МПК А61К 36/00, А23F 3/34; заявл. 13.04.2010; опубл. 15.04.2011. URL: <http://kzpatents.com/3-ip23839-fitochajj-almatinskijj.html> (дата обращения: 03.05.2020).

45. Композиция фиточая: пат. RU 2166258, МПК А23F 3/34; заявл. 01.07.1999; опубл. 10.05.2001. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2166258> (дата обращения: 20.06.2020).

46. Способ производства ароматизированного травяного чая: пат. RU 2250005, МПК А23L 1/30, А23F 3/34; заявл. 25.09.2003; опубл. 20.04.2005. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/218/2250005/patent-2250005.pdf> (дата обращения: 28.04.2020).

47. Композиция фиточая: пат. RU 2312509, МПК А23F 3/34; заявл. 12.02.2007; опубл. 20.12.2007. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/155/2312509/patent-2312509.pdf> (дата обращения: 29.04.2020).

48. Фиточай на основе цистанхе: пат. KZ 27708, МПК А61К 36/64, А61К 9/14; заявл. 14.05.2013; опубл. 18.12.2013. URL: <http://kzpatents.com/2-ip27708-fitochajj-na-osnove-cistanhe.html> (дата обращения: 02.05.2020).

49. Композиция фиточая «Будь здоров»: пат. RU 2169482, МПК А23F 3/34; заявл. 01.07.1999; опубл. 27.06.2001. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2169482> (дата обращения: 25.04.2020).

50. Композиция фиточая: пат. RU 2415599, МПК A23F 3/34; заявл. 18.03.2010; опубл. 10.04.2011. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/45/2415599/patent-2415599.pdf> (дата обращения: 28.04.2020).
51. Фиточай для очищения организма и снижения веса: пат. RU 2215424, МПК A23F 3/34, A23L 1/30; заявл. 30.11.2001; опубл. 10.11.2003. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2215424> (дата обращения: 28.04.2020).
52. Фиточай для очищения организма и снижения веса: пат. KZ 29054, МПК A23F 3/00, A23F 3/34, A61K 36/00; заявл. 17.09.2012; опубл. 15.10.2014. URL: <http://kzpatents.com/4-29054-fitochajj-dlya-ochishheniya-organizma-i-snizheniya-vesa.html> (дата обращения: 03.05.2020).
53. Фиточай для очищения организма и снижения веса: пат. KZ 29053, МПК A23F 3/00, A23F 3/34, A61K 36/00; заявл. 17.09.2012; опубл. 15.10.2014. URL: <http://kzpatents.com/4-29053-fitochajj-dlya-ochishheniya-organizma-i-snizheniya-vesa.html> (дата обращения: 03.05.2020).
54. Фиточай: пат. RU 2367162, МПК A23F 3/34; заявл. 02.12.2005; опубл. 20.09.2009. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/96/2367162/patent-2367162.pdf> (дата обращения: 13.06.2020).
55. Способ выработки восстановленного ароматизированного чая: пат. RU 2363199, МПК A23F 3/40; заявл. 07.04.2008; опубл. 10.08.2009. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/101/2363199/patent-2363199.pdf> (дата обращения: 25.04.2020).
56. Фиточай (варианты): пат. RU 2397663, МПК A23F 3/34; заявл. 18.02.2009; опубл. 27.08.2010. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/65/2397663/patent-2397663.pdf> (дата обращения: 31.03.2020).
57. Фиточай: пат. RU 2417619, МПК A23F3; заявл. 11.01.2010; опубл. 10.05.2011. URL: <https://findpatent.ru/patent/241/2417619.html> (дата обращения: 18.05.2020).
58. Фиточай Волкова Ф. Н.: пат. RU 2612145, МПК A23F 3/34 (2006.01); заявл. 29.09.2015; опубл. 02.03.2017. URL: <https://findpatent.ru/patent/261/2612145.html> (дата обращения: 31.03.2020).
59. Фиточай: пат. RU 2429706, МПК A23F3; заявл. 11.06.2010; опубл. 27.09.2011. URL: <https://findpatent.ru/patent/242/2429706.html> (дата обращения: 19.05.2020).
60. Композиция биологически активной добавки «Стевия вэй»: пат. RU 2403812, МПК A23L 1/30, A23F 3/34, A23F 3/00; заявл. 02.03.2009; опубл. 20.11.2010. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/59/2403812/patent-2403812.pdf> (дата обращения: 28.04.2020).
61. Способ получения фиточая из сырья эхинацеи пурпурной: пат. RU 2360426, МПК A23F 3/34; заявл. 13.08.2007; опубл. 10.07.2009. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/104/2360426/patent-2360426.pdf> (дата обращения: 06.05.2020).
62. Способ производства травяного чая: пат. RU 2272417, МПК A23F 3/34; заявл. 25.09.2003; опубл. 27.03.2006. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/196/2272417/patent-2272417.pdf> (дата обращения: 28.04.2020).
63. Пакетированный фиточай: описание полезной модели к пат. KZ 1723, МПК A61K 36/64, A23F 3/00; заявл. 17.05.2016; опубл. 30.09.2016. URL: <http://kzpatents.com/2-u1723-paketirovannyj-fitochajj.html> (дата обращения: 02.05.2020).
64. Логвинчук Т. М., Добровольский В. Ф. Выбор фитосырья для обеспечения высоких органолептических показателей композиций кофейных и чайных напитков на основе комплексного применения цикория и стевии // Пищевая промышленность. 2018. № 7. С. 11–13.
65. Разработка рецептуры функционального напитка с использованием растительного экстракта *Hoodia gordonii* / Н. А. Матвеева [и др.] // Научный журнал НИУ ИТМО. Сер. Процессы и аппараты пищевых производств. 2019. № 1. С. 36–45.
66. Preparation of lycium leaf tea rich in selenium and superoxide dismutase: pat. CN 101401605; заявл. 06.11.2008; опубл. 24.08.2011. URL: <https://patents.google.com/patent/CN101401605A/en> (дата обращения: 18.05.2020).
67. Selenium-rich asparagus leaf tea: pat. CN 1810138; заявл. 25.01.2005; опубл. 02.08.2006. URL: <https://patents.google.com/patent/CN1810138A/en?q=Selenium-rich+asparagus+leaf+tea&oq=Selenium-rich+asparagus+leaf+tea> (дата обращения: 18.05.2020).
68. Selenium-rich amino-acid tea and its prepn. method: pat. CN 1785027; заявл. 24.11.2005; опубл. 14.06.2006. URL: <https://patents.google.com/patent/CN1785027A/en?q=Selenium-rich+amino-acid+tea+and+its+prepn.+method&oq=Selenium-rich+amino-acid+tea+and+its+prepn.+method> (дата обращения: 18.05.2020).
69. Vitamin C enriched coffee, cocoa, and tea, and process for its production: pat. WO 1997018720, IPC A23L 1/302, A23G 1/100, A23F 5/10, 3/06; заявл. 24.11.1995; опубл. 29.05.1997. URL: <https://patents.google.com/patent/WO1997018720A1/en?oq=WO+97%2f18720+> (дата обращения: 18.05.2020).
70. Способ таблетирования лечебной травы: пат. RU 2616905, МПК A61K 36/00, A61K 9/20, A61K 47/40; заявл. 20.10.2015; опубл. 18.04.2017. URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/94/26/a3/3df1401791c0b/RU2616905C1.pdf> (дата обращения: 03.05.2020).

71. Tea tablet and its preparing method: pat. CN 1820615, IPC A23F/14; заявл. 19.02.2005; опубл. 23.08.2006. URL: <https://patents.google.com/patent/CN1820615A/en> (дата обращения: 18.05.2020).

72. Способы таблетирования биологически активных веществ (варианты): пат. RU 2205630, МПК А61К 9/20; заявл. 17.06.2002; опубл. 10.06.2003. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2205630> (дата обращения: 20.06.2020).

73. Устройство для заваривания напитка, преимущественно чая: пат. RU 2656586, МПК А47J 31/06; заявл. 21.07.2016; опубл. 05.06.2018. URL: https://patents.s3.yandex.net/RU2656586C1_20180605.pdf (дата обращения: 27.04.2020).

74. Упаковка продуктов для заварки: пат. RU 2433940, МПК В65В 29/02; заявл. 30.12.2009; опубл. 20.11.2011. URL: https://patents.s3.yandex.net/RU2433940C2_20111120.pdf (дата обращения: 27.04.2020).

75. Infuser: pat. US 5623865A, IPC А47G 19/16; А47G 21/04; А47J 31/18; В65D 81/00; В65D 85/812; А47J 31/00; заявл. 02.12.1994; опубл. 08.06.1995. URL: https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/025644592/publication/US5623865A?called_by=epo.org&q=US%205623865 (дата обращения: 27.04.2020).

76. Экстракционный пакетик и лист упаковочного материала: пат. RU 2511497, МПК В65D 85/808; заявл. 17.06.2010; опубл. 10.04.2014. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/510/2511497/patent-2511497.pdf> (дата обращения: 27.04.2020).

77. Способ приготовления чая: пат. RU 2259757, МПК А23F 3/34; заявл. 04.03.2004; опубл. 10.09.2005. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/209/2259757/patent-2259757.pdf> (дата обращения: 28.04.2020).

78. Способ приготовления чая: пат. RU 2259756, МПК А23F 3/34; заявл. 04.03.2004; опубл. 10.09.2005. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/209/2259756/patent-2259756.pdf> (дата обращения: 28.04.2020).

References

1. Kas'yanenko S. V., Evnevich A. A., Sidorova O. E., Tsvetkova S. N. *Travyanoy chay* [Herbal tea]. Patent RU, no. 2346452, 2009.
2. Dracheva L. V., Zaytsev N. K., Zharikova O. A. Antioxidant activity of herbal teas. *Innovatsionnyye produkty pitaniya* [Innovative food products], 2011, no. 1, pp. 32–34 (In Russian).
3. Pilat T. L. *Kompozitsiya dlya polucheniya napitkov momental'nogo prigotovleniya* [Composition for preparing of instantaneous beverages]. Patent RU, no. 2317731, 2008.
4. Elyashevich A. V., Kosyak G. G. *Kompozitsiya chaynogo napitka* [Tea drink composition]. Patent BY, no. 10801, 2007.
5. Markku V. *Fitochay* [Plant tea]. Patent RU, no. 2259055, 2005.
6. Shcherbakov O. N. *Sostav dlya prigotovleniya chaynogo napitka* [Composition for preparing a tea drink]. Patent RU, no. 2163448, 2001.
7. Logvinchuk T. M., Dobrovol'skiy V. F., Kvasenkov O. I. *Sposob proizvodstva aromatizirovannogo travyanogo chaya* [Method for producing of aromatized tea beverage]. Patent RU, no. 2273144, 2006.
8. Shapovalenko T. G., Rakov A. Yu. *Travyanoy chay i sposob ego proizvodstva* [Herbal tea and method for its production]. Patent RU, no. 2407350, 2010.
9. Shapovalenko T. G., Kulintsev V. V., Telikov V. S. *Sposob proizvodstva fitochaya* [Phytotea production method]. Patent RU, no. 2440778, 2012.
10. Dubodel N. P. Market trends of non-alcoholic soft drinks based on the plant origin. *Pivo i napitki* [Beer and drinks], 2014, no. 3, pp. 28–31 (In Russian).
11. Zakutnov O. I., Zakutnova V. I. *Fitochay «Parmelin»* [Phytotea “Parmelin”]. Patent RU, no. 2366199, 2009.
12. Sadoyan V. A. *Chay «Nepolnita-fito» iz lekarstvennykh rasteniy dlya snizheniya izbytochnogo vesa* [“Nepolnita-phyto” tea out of medicinal plants for reducing excessive body weight]. Patent RU, no. 2259839, 2005.
13. Voinova I. I. *Kompozitsiya dlya polucheniya napitka chaynogo (varianty) i sposob ee upotrebleniya* [Composition for obtaining a tea drink (options) and method of its use]. Patent RU, no. 2142235, 1999.
14. Efremova Yu. E., Vinnitskaya V. F. Organoleptic characteristics of some tea compositions functional orientation of fruit, fruit leaves and herbs. *Tekhnologii pishchevoy i pererabatyvayushchey promyshlennosti. APK-produkty zdorovogo pitaniya* [Technologies of food and processing industry. AIC products of healthy nutrition], 2016, no. 4, pp. 65–70 (In Russian).
15. Bezkravnaya M. S., Tatarchenko I. A., Tatarchenko I. I. Ways of aromatization and quality assessment of aromatized teas. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya* [University News. Food technology], 2012, no. 4, pp. 115–117 (In Russian).

16. Golikov V. N. *Toniziruyushchiy napitok* [Tonic beverage]. Patent RU, no. 2534882, 2013.
17. Gang Qiang, Gang Shunkui, Hou Min. Selenium-enriched purple stem privet leaf tea. Patent CN, no. 1484968, 2004.
18. Kvasenkov O. I. *Sposob proizvodstva vosstanovlennogo chaya* [Production method of reconstituted tea]. Patent RU, no. 2363188, 2009.
19. Trukhachev V. I., Starodubtseva G. P., Bezgina J. A., Shapovalenko T. G., Lyubaya S. I., Avilov S. V. *Sposob proizvodstva chaya iz list'yev stevii* [Stevia leaves tea production method]. Patent RU, no. 2482691, 2013.
20. Shchipitsyna O. S. *Sposob proizvodstva fitochaya* [Phytotea production method]. Patent RU, no. 2543143, 2014.
21. Chugunova O. V., Pastushkova E. V., Belyakov A. D., Zavorokhina N. V. *Sposob polucheniya chaya s dobavkami* [Method for production of tea with additives]. Patent RU, no. 2462873, 2012.
22. Bashilov A. V., Velikiy S. V., Spiridovich E. V. *Sposob prigotovleniya chaynogo napitka* [Method of preparing a tea drink]. Patent BY, no. 18433, 2013.
23. Shcherbakov O. N. *Fitochay* [Herbal tea]. Patent RU, no. 2178649, 2002.
24. Shcherbakov O. N. *Sposob proizvodstva fitochaya, fitochay-BAD* [Method for the production of herbal tea, herbal tea-BAS]. Patent RU, no. 2162644, 2001.
25. Tsoy G. A. *Kompozitsii «Ginrozin», obladayushchiye obshchekreplyayushchim i adaptogennym deystviyem* [Compositions “Ginrozin” with a general strengthening and adaptogenic effect]. Patent RU, no. 2189243, 2002.
26. Logvinchuk T. M., Dobrovol'skiy V. F., Kvasenkov O. I. *Sposob proizvodstva aromatizirovannogo travyanogo chaya* [Method for manufacturing aromatized herbal tea]. Patent RU, no. 2250004, 2005.
27. Logvinchuk T. M., Dobrovol'skiy V. F., Kvasenkov O. I. *Sposob proizvodstva aromatizirovannogo chaynogo napitka* [Method for producing of aromatized tea beverage]. Patent RU, no. 2273145, 2006.
28. Logvinchuk T. M., Dobrovol'skiy V. F., Kvasenkov O. I. *Sposob proizvodstva travyanogo chaya* [Method for producing of grass tea]. Patent RU, no. 2273146, 2005.
29. Pichhadze Gyu M., Amantaeva M. E., Dilbarhan-ulyi R. D., Sakipova Z. B., Ibadullaeva G. S., Ayupova R. B., Ustenova G. O., Kozhanova K. K., Kapsalyamova E. N., Dathaev U. M., Bisenbaev E. M., Tunin V. A. *Fitochay granulirovanny, obladayushchiy protivovospalitel'nyim i otkharkivayushchim deystviyem* [Granulated herbal tea with anti-inflammatory and expectorant effects]. Patent KZ, no. 30210, 2015.
30. Il'in M. M., Voloshinov A. V. *Sposob kupazhirovaniya rastitel'nogo syr'ya dlya fitochaya i kompozitsiya rastitel'nogo syr'ya dlya polucheniya chaynogo napitka* [Method for blending of raw plant material and raw plant composition for producing of tea beverage]. Patent RU, no. 2312510, 2007.
31. Malyishev R. M., Tulupov A. V. *Kompozitsiya fitochaya «Pokhudey-ka»* [Herbal tea composition “Lose weight”]. Patent RU, no. 2172589, 2001.
32. Elyashevich A. V., Kosyak G. G. *Kompozitsiya chaynogo napitka* [Tea drink composition]. Patent BY, no. 10802, 2007.
33. Kamov B. N., Kamov S. B. *Kompozitsiya fitonapitka «Chay B. N. Kamova»* [The composition of herbal tea “Tea B.N. Kamov”]. Patent RU, no. 2169479, 2001.
34. Rusanov S. E., Rusanov E. V. *Sbor lekarstvennykh rasteniy, obladayushchiy uspokoitel'nyim i gipotenzivnym deystviyem* [Collection of medicinal plants with a sedative and hypotensive effect]. Patent RU, no. 2019185, 1994.
35. Potapov N. A. *Fitochay iz 77 trav* [77 herbs phytotea]. Patent RU, no. 2664459, 2018.
36. Mamonov L. K., Sarsenbaev B. A., Vasilev Yu. I., Ponomarev B. N., Mursalieva V. K. *Fitochay «Esentayskiy»* [Herbal tea “Esentai”]. Patent KZ, no. 23840, 2011.
37. Rago F., Mompon B., Russo S., Pons E., Pino K. *Kompozitsiya dlya polucheniya chaynogo napitka ili travyanogo i rastitel'nogo otvarov* [Composition for production of tea beverage or herb and vegetable decoctions]. Patent RU, no. 2690651, 2019.
38. Shcherbakov O. N. *Sposob polucheniya pressovannogo chaya ili chaynogo napitka (varianty)* [Method for production of compressed tea or tea beverage (versions)]. Patent RU, no. 2421010, 2011.
39. Potapov N. A. *Fitochay «Avan»* [Phytotea “Avan”]. Patent RU, no. 2604787, 2016.
40. Shurhay S. F., Puhayeva A. D., Dashkevich M. M., Sautyich L. N. *Biologicheskii aktivnyy dobavka k pishche (varianty)* [Biologically active food supplement (options)]. Patent BY, no. 12249, 2008.
41. Pushkaryov G. N. *Kompozitsiya fitochaya «Chargin'skiy»* [Herbal tea composition “Chargin'skiy”]. Patent RU, no. 2003256, 1993.
42. Malyishev R. M., Tulupov A. V. *Kompozitsiya fitochaya* [Herbal tea composition]. Patent RU, no. 2169481, 2001.

43. Kamov B. N. *Kompozitsiya fitonapitka «Chay B. N. Kamova» (varianty)* [“B. N. Kamov’s tea” phyto-beverage composition (versions)]. Patent RU, no. 2547410, 2015.
44. Mamonov L. K., Ponomarev B. N., Mursalieva V. K. *Fitochay «Almatinskiy»* [Phytotea “Almaty”]. Patent KZ, no. 23839, 2011.
45. Malyishev R. M., Tulupov A. V. *Kompozitsiya fitochaya* [Herbal tea composition]. Patent RU, no. 2166258, 2001.
46. Logvinchuk T. M., Dobrovol’skiy V. F., Kvasenkov O. I. *Sposob proizvodstva aromatizirovannogo travyanogo chaya* [Method for manufacturing aromatized herbal tea]. Patent RU, no. 2250005, 2005.
47. Il’in M. M., Voloshinov A. V. *Kompozitsiya fitochaya* [Phytotea composition]. Patent RU, no. 2312509, 2007.
48. Kyilyishbaev S. B. *Fitochay na osnove tsistankhe* [Herbal tea based on cistanche]. Patent KZ, no. 27708, 2013.
49. Malyishev R. M., Tulupov A. V. *Kompozitsiya fitochaya «Bud’ zdorov»* [Herbal tea composition “Be Healthy”]. Patent RU, no. 2169482, 2001.
50. Il’in M. M., Voloshinov A. V. *Kompozitsiya fitochaya* [Phytotea composition]. Patent RU, no. 2415599, 2011.
51. Kazachenko A. G. *Fitochay dlya ochishcheniya organizma i snizheniya vesa* [Herbal tea for cleansing the body and weight loss]. Patent RU, no. 2215424, 2003.
52. Tyumentsev E. R. *Fitochay dlya ochishcheniya organizma i snizheniya vesa* [Herbal tea for cleansing the body and weight loss]. Patent KZ, no. 29054, 2014.
53. Tyumentsev E. R. *Fitochay dlya ochishcheniya organizma i snizheniya vesa* [Herbal tea for cleansing the body and weight loss]. Patent KZ, no. 29053, 2014.
54. Kozachenko A. G. *Fitochay* [Phytotea]. Patent RU, no. 2367162, 2009.
55. Kvasenkov O. I., Tatarchenko I. I., Bezkrornaya M. S. *Sposob vyrabotki vosstanovlennogo aromatizirovannogo chaya* [Production method of reconstituted flavoured tea]. Patent RU, no. 2363199, 2009.
56. Mikhaylova N. S. *Fitochay (varianty)* [Phytotea (versions)]. Patent RU, no. 2397663, 2010.
57. Pilipenko T. A. *Fitochay* [Phytotea]. Patent RU, no. 2417619, 2011.
58. Volkov F. N. *Fitochay Volkova F. N.* [F. N. Volkov’s herbal tea]. Patent RU, no. 2612145, 2017.
59. Shapovalenko T. G., Kulintsev V. V., Telikov V. S. *Fitochay* [Phytotea]. Patent RU, no. 2429706, 2011.
60. Danilov L. J., Pavlova A. F. *Kompozitsiya biologicheskii aktivnoy dobavki «Steviya vey»* [Composition of “Stevia way” dietary food supplement]. Patent RU, no. 2403812, 2010.
61. Tarasov V. E., Mal’tseva V. A., Abakumov V. I., Savenko E. A., Rubleva K. A. *Sposob polucheniya fitochaya iz syr’ya ekhinatsei purpurnoy* [Herbal tea production method of purple coneflower]. Patent RU, no. 2360426, 2009.
62. Logvinchuk T. M., Dobrovol’skiy V. F., Kvasenkov O. I. *Sposob proizvodstva travyanogo chaya* [Method for producing of grass tea]. Patent RU, no. 2272417, 2006.
63. Pilat B. V. *Paketirovannyi fitochay* [Packaged herbal tea]. Patent KZ, no. 1723, 2016.
64. Logvinchuk T. M., Dobrovol’skiy V. F. The choice of vegetative raw materials to ensure high organoleptic characteristics of the compositions of coffee and tea drinks on the basis of complex use of chicory and stevia. *Pishchevaya promyshlennost’* [Food industry], 2018, no. 7, pp. 11–13 (In Russian).
65. Matveeva N. A., Khasanov A. R., Toropova A. V., Bozhko K. A., Eresko S. O., Ayrapetov M. I. The development of a functional beverage with the use of *Hoodia gordonii* plant extract. *Nauchnyy zhurnal NIU ITMO. Ser. Protessy i apparaty pishchevykh proizvodstv* [Scientific journal of NRU ITMO. Ser. “Processes and apparatuses of food production”], 2019, no. 1, pp. 36–45 (In Russian).
66. Gou Jinhong, Xu Shufen, Liu Tuanjie, Sun Liping, Jia Guoxing, Hao Dandong, Xu Li, Gou Jinhong. Preparation of lycium leaf tea rich in selenium and superoxide dismutase. Patent CN, no. 101401605, 2011.
67. Jinhong Gou. Selenium-rich asparagus leaf tea. Patent CN, no. 1810138, 2006.
68. Yuguang Z. Selenium-rich amino-acid tea and its prepn. method. Patent CN, no. 1785027, 2006.
69. Shepard T. R., Dibaggio A. Vitamin C enriched coffee, cocoa, and tea, and process for its production. Patent WO, no. 1997018720, 1997.
70. Kostin V. V. *Sposob tabletirovaniya lechebnoy travy* [Method of medicinal herb tableting]. Patent RU, no. 2616905, 2017.
71. Li Yanqiu. Tea tablet and its preparing method. Patent CN, no. 1820615, 2006.
72. Pilat T. L. *Sposoby tabletirovaniya biologicheskii aktivnykh veshchestv (varianty)* [Methods for tabling biologically active substances (options)]. Patent RU, no. 2205630, 2003.
73. Pavlyuk S. S. *Ustroystvo dlya zavarivaniya napitka, preimushchestvenno chaya* [Device for brewing beverages, preferably tea]. Patent RU, no. 2656586, 2018.

74. Panchekha S. J. *Upakovka produktov dlya zavarki* [Brewing pack]. Patent RU, no. 2433940, 2011.
75. Sidiropoulos P. Infuser. Patent US, no. 5623865A, 1995.
76. Sudzuki J. *Ekstraktsionnyy paketik i list upakovochnogo materiala* [Extraction sachet and packaging material sheet]. Patent RU, no. 2511497, 2014.
77. Baev M. L. *Sposob prigotovleniya chaya* [Method for making tea]. Patent RU, no. 2259757, 2005.
78. Baev M. L. *Sposob prigotovleniya chaya* [Method for making tea]. Patent RU, no. 2259756, 2005.

Информация об авторах

Клинецвич Вера Николаевна – магистр биологических наук, специалист отдела организации научно-технических мероприятий, научных изданий и научно-исследовательской работы студентов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vera.nikolaevna.k@mail.ru

Бушкевич Надежда Викторовна – аспирант кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nadya-valoven@mail.ru

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

Information about the authors

Klintsevich Vera Nikolaevna – Master of Biological Sciences, Specialist of the Department for the Organization of Scientific and Technical Events, Scientific Publications and Research Work of Students. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vera.nikolaevna.k@mail.ru

Bushkevich Nadezhda Viktorovna – PhD student, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nadya-valoven@mail.ru

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

Поступила 02.09.2020

УДК 546.05;661.8

О. С. Денисов, Е. Н. Корчуганова

Восточно-украинский национальный университет имени Владимира Даля

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СОЛЕЙ ЦИНКА

В статье представлена характеристика методов получения оксида цинка. Рассмотрены методы химического осаждения, золь-гель, осаждения из газовой фазы, магнетронное нанесение, а также приведена сравнительная характеристика. Выполнены расчеты равновесия в системе «раствор – осадок». Проведено осадительное потенциометрическое титрование солей цинка с несколькими осадителями. Построенные кривые в координатах соотношение концентраций осадитель/катион – pH были использованы для определения оптимальных соотношений реагентов.

Ключевые слова: оксид цинка, энергия Гиббса, гидролиз карбамида, потенциометрическое титрование.

Для цитирования: Денисов О. С., Корчуганова Е. Н. Потенциометрическое титрование солей цинка // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 24–29.

O. S. Denisov, E. N. Korchuganova

Volodymyr Dahl East Ukrainian National University

POTENTIOMETRIC TITRATION OF ZINC SALTS

This article describes the methods for producing zinc oxide. The methods of chemical precipitation, sol-gel, gas deposition, magnetron deposition, and a comparative characteristic are also considered. Calculations of the solution – precipitate equilibrium were performed. Precipitation potentiometric titration of zinc salts with several precipitants was carried out. The constructed curves in the coordinates of the concentration ratio of precipitant/cation – pH were used to determine the optimal ratios of the reagents.

Key words: zinc oxide, Gibbs energy, urea hydrolysis, potentiometric titration.

For citation: Denisov O. S., Korchuganova E. N. Potentiometric titration of zinc salts. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 24–29 (In Russian).

Введение. Цинк оксид обладает полупроводниковыми и каталитическими свойствами. Благодаря этому он нашел широкое применение в электронной и химической промышленности. Цинк оксид используется в химической промышленности как катализатор и фотокатализатор. В электронике он применяется в производстве транзисторов, светодиодов, MOSFET-транзисторов, диодов, а также в производстве солнечных панелей, при нанесении покрытия на кремний и стекло.

В электронной промышленности полупроводники оценивают по следующим показателям: ширина запрещенной зоны (эВ), толщина покрытия (мкм), сопротивление (Ом), КПД устройства (%). Часто для изменения сопротивления полученного изделия в компоненты покрытия вносят добавки (В, As и т. п.). Кроме того, используют многослойные покрытия, к примеру на подложку наносят алюминий оксид, а поверх него – цинк оксид [1].

Основными методами получения высокодисперсного оксида цинка являются: магнетронное напыление, химическое осаждение, в том числе из газовой фазы (CVD), золь-гель метод.

Магнетронное нанесение получило широкое распространение в промышленности, не только в области электроники, но и в стекольной

промышленности. Особенность процесса заключается в использовании электромагнитного поля в качестве движущей силы для нанесения сырья на поверхность подложки. Магнетрон представляет собой рабочую камеру, в которую помещают заготовку (рабочая зона находится под вакуумом и заполнена инертным газом, при необходимости к инертному газу добавляют кислород). Также в рабочей камере расположены «мишени» (электроды с нанесенным на них металлом). После подготовки к работе магнетрона на «мишени» подается питание, «мишень» выступает в качестве катода, а подложка – в качестве анода, и под действием электромагнитного поля происходит перенос металла с поверхности «мишени» на поверхность подложки. К преимуществам можно отнести равномерность нанесения, возможность непрерывной работы, многотоннажность процесса. Недостатком же можно назвать высокие энергозатраты (10 кВт и выше), работу под вакуумом, что увеличивает металлоемкость конструкции и затраты технологических газов (аргон, кислород, азот) [2].

Метод CVD обеспечивает нанесение оксида за счет термического разложения прекурсора (солепредшественник) в момент нанесения на подложку. В рабочую камеру устройства устанавливается

подложка, над подложкой находится форсунка, из которой будет подаваться прекурсор на поверхность подложки, камера разогревается до 300–500°C и на форсунку подается заданный расход прекурсора. В свою очередь прекурсор распыляется из форсунки над подложкой и в этот момент происходит его разложение за счет нагрева рабочей зоны камеры. Таким образом, на поверхность подложки наносится оксид металла.

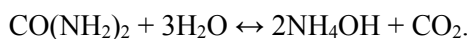
К достоинствам метода относятся работа при атмосферном давлении, возможность применения в промышленности из-за минимальной металлоконструкции. Недостатками метода являются энергетические затраты на разложение прекурсора, неравномерность покрытия оксида металла на подложке [3].

Химическое осаждение характеризуется тем, что при получении оксида сначала осаждают прекурсоры. Если речь идет об осаждении в жидкой фазе, то в качестве осадителя чаще всего используют гидроксиды или карбонаты щелочных металлов. Прекурсоры вначале растворяют, обычно в воде, но могут применяться и другие растворители – ацетон, диметиламин. Далее в раствор вносят нужные осадители и проводят процесс. После осаждения осадок фильтруют, а затем подвергают термообработке с получением оксида. При использовании в качестве осадителей растворов, содержащих карбонаты, чаще всего образуются гидрокарбонаты металлов.

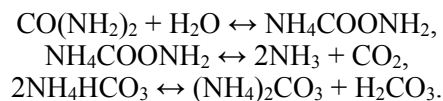
В частности, интерес представляет осаждение с получением цинк гидрокарбонатов, имеющих следующий состав: $Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot 2H_2O$, $Zn_4(OH)_6CO_3 \cdot nH_2O$, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, $Zn_3CO_3(OH)_4$, $Zn_3CO_3(OH)_4 \cdot 2H_2O$. Считается, что гидрокарбонаты – это соли, которые имеют переменный химический состав и кристаллическую структуру. А это в конечном итоге влияет на размер частиц получаемого из них цинк оксида [4].

Золь-гель метод – вид химического осаждения, связанный с использованием коллоидного раствора, в котором происходит образование золь, после чего золи в растворе переходят в гели. Существует также несколько методов нанесения на поверхность изделия золь-гель покрытия, основанных на испарении растворителя и использовании центробежной силы для нанесения. Преимуществами золь-гель метода являются небольшие энергетические и материальные затраты. Недостатками можно назвать токсичность некоторых растворителей, длительность процесса (иногда достигает 24 ч). Одним из популярных и экологичных осадителей в золь-гель процессе является карбамид [5].

Гидролиз карбамида в растворе протекает по суммарной реакции:



В процессе гидролиза в растворе возможно протекание реакций:

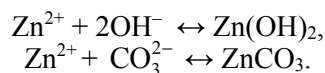


В результате реакций могут осаждаться как карбонаты, так и гидроксиды цинка.

В представленной работе выполнен сравнительный анализ взаимодействия растворов солей цинка с растворами натрий гидроксида, калий карбоната и раствором, содержащим продукты гидролиза карбамида, а также раствором углеаммонийных солей с целью определения необходимого количества осадителя для технологического процесса.

Основная часть. Исследования проводили путем прямого потенциометрического титрования растворов солей металлов растворами NaOH, K_2CO_3 , раствором, содержащим продукты гидролиза карбамида, раствором углеаммонийных солей. Растворы готовили 0,1 н. концентрацией. В экспериментах использовали следующие соли металлов реактивной квалификации «х.ч.»: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. После приготовления растворов солей из кристаллогидратов концентрация цинка в них уточнялась объемным комплексометрическим методом.

Ранее в [6] проводился расчет энергии Гиббса по реакциям:



Согласно расчетам, энергия Гиббса для реакции образования $Zn(OH)_2$ составляет $\Delta G_{298} = -163,36$ кДж. В то же время для реакции образования $ZnCO_3$ энергия Гиббса достигает $\Delta G_{298} = -610,82$ кДж. В обоих случаях отрицательные значения указывают на то, что реакции возможны [6].

Поскольку для осаждения немаловажную роль играет pH раствора, следует учитывать его влияние. Поэтому проводились расчеты равновесия в системе «раствор – осадок» по следующим формулам:

$$\begin{aligned} a &= \frac{K_1 / K_2}{[H^+] + (K_1 \cdot K_2) + K \cdot [H^+]}, \\ a &= \frac{K_a}{K_a + [H^+]}, \\ C &= \sqrt{\frac{K_{sp}}{a}}, \end{aligned}$$

где K_1 , K_2 – константа диссоциации угольной кислоты соответственно по 1-й и 2-й ступени; $[H^+]$ – концентрация ионов водорода, моль/л; K_a – константа диссоциации воды; C – равновесная концентрация соли, моль/л; K_{sp} – растворимость.

Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты расчета равновесия

Компонент осадка	K_{sp}	K_a	$[H^+]$, моль/л	a	C , моль/л
ZnCO ₃	$1,45 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	0,00001	$2,07 \cdot 10^{-7}$	0,0084
			0,000001	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,001
			0,0000001	0,0004	0,0002
			0,00000001	0,005	$5,6 \cdot 10^{-5}$
			0,000000001	0,05	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	0,00001	$1,0 \cdot 10^{-9}$	0,00011
			0,000001	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
			0,0000001	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
			0,00000001	$9,99 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
			0,000000001	$9,99 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$

Для проведения процессов осаждения с использованием карбамида вначале приготавливали раствор гидролизованного карбамида. В колбу емкостью 1 л наливали 1 л дистиллированной воды, после чего добавляли 60 г карбамида ДСТУ 7312:2013 [7]. Колбу ставили на электропечь. Раствор нагревали до 80–90°C и поддерживали температуру в течение часа. Таким образом, получали раствор, содержащий продукты гидролиза карбамида с концентрацией свободного аммиака 0,03 г-экв/л, концентрация CO₂ составляла 0,058 г-экв/л.

Потенциометрическое титрование проводилось по методике, описанной авторами работы [6]. Для измерения pH использовали pH-метр pH-101, оснащенный стеклянным электродом. Точность измерения составляла $\pm 0,01$, допустимый диапазон измерений pH варьировал в пределах 0–14.

Кривые прямого потенциометрического титрования были построены в координатах pH – соотношение эквивалентов осадитель/катион металла ($N_{oc}/N_{кат}$). Для определения точек эквивалентности использовался дифференциальный метод. Результаты расчетов по потенциометрическим кривым приведены в табл. 2.

На рис. 1 изображены кривые прямого титрования цинк нитрата разными осадителями. Из анализа кривых видно, что для осаждения цинк гидроксикарбонатов с разными осадителями требуется разное количество реагентов. Так, для натрий гидроксида – 1,429, калий карбоната – 1,719, карбамида – 1,44, углеаммонийных солей – 0,871. Наименьшее количество требуется для углеаммонийных солей. Карбамид является оптимальным выбором, осаждение с раствором продуктов гидролиза карбамида похоже с натрий гидроксидом, но процесс происходит более плавно, что свидетельствует о меньшем размере частиц полученного осадка.

Таблица 2

Соотношение осадитель/катион для солей цинка с разными реагентами

Раствор соли цинка	Осадитель	Начало осаждения		Точка перегиба		Конец перегиба	
		pH	$N_{oc}/N_{кат}$	pH	$N_{oc}/N_{кат}$	pH	$N_{oc}/N_{кат}$
Цинк ацетат	NaOH	7,10	0,893	8,43	1,403	9,01	1,531
	K ₂ CO ₃	7,33	1,046	8,31	1,378	9,53	1,658
	Гидролизированный карбамид	7,42	0,688	7,68	0,827	8,10	1,047
	(NH ₄) ₂ CO ₃	7,01	0,100	7,23	1,175	7,33	1,725
Цинк нитрат	NaOH	6,63	0,112	7,92	1,429	9,16	1,719
	K ₂ CO ₃	6,94	1,161	8,71	1,719	9,01	1,786
	Гидролизированный карбамид	6,13	0,050	7,20	1,440	8,10	2,610
	(NH ₄) ₂ CO ₃	6,21	0,847	6,23	0,871	8,01	1,647
Цинк сульфат	NaOH	5,98	0,088	8,07	1,050	10,46	1,310
	K ₂ CO ₃	6,52	0,400	8,14	1,300	8,94	1,440
	Гидролизированный карбамид	6,12	0,0141	7,23	1,860	7,89	2,350
	(NH ₄) ₂ CO ₃	7,27	0,540	7,54	0,800	7,93	1,040

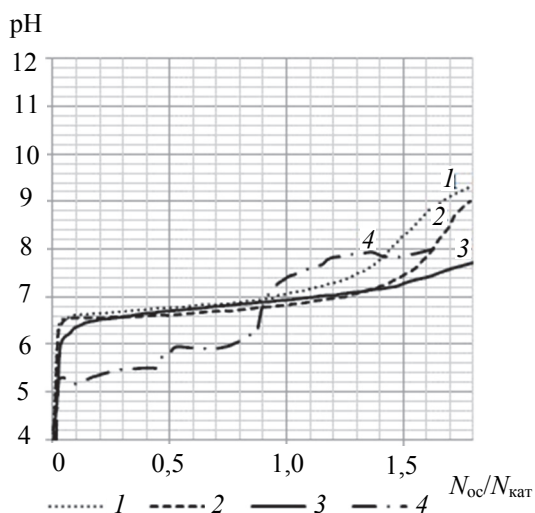


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования цинк нитрата:
 1 – натрий гидроксидом;
 2 – калий карбонатом;
 3 – продуктами гидролиза карбамида;
 4 – углеаммонийными солями

В работе [4] был описан состав осадка цинк гидроксокарбоната, получаемого из раствора цинк нитрата и карбамида. Он может быть охарактеризован химической формулой $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$. Также авторами [4] был описан внешний вид осадка в виде кристаллов, имеющих вид стержня размером 10 мкм.

На рис. 2 изображены графики прямого титрования цинк сульфата разными осадителями. По кривым осаждения из раствора цинк сульфата были определены такие соотношения реагентов $N_{ox}/N_{кат}$: натрий гидроксид – 1,05; калий карбонат – 1,3; карбамид – 1,86; углеаммонийные соли – 0,8. Из рис. 2 по кривым титрования соответствующими осадителями заметно, что при осаждении карбамидом процесс протекает более плавно, чем в других случаях, что говорит в пользу однородности состава осадка, хотя процесс и является более материалоемким. В работе [4] описан метод получения гидроксокарбоната цинка сферической формы и размером 60 нм из 0,003 М раствора цинк сульфата и 2 М раствора карбамида при температуре 363 К. Также в этой же работе указано, что при снижении температуры до 353 К полученный осадок имеет аморфный, «гелеобразный» вид.

На рис. 3 представлены кривые прямого титрования цинк ацетата разными осадителями.

Из анализа кривых видно, что для осаждения из раствора цинк ацетата требуются такие количества осадителей: натрий гидроксид – 1,403; калий карбонат – 1,378; карбамид – 0,827; углеаммонийные соли – 1,175. Следует

отметить, что осаждение карбамидом оптимально как с точки зрения ресурсозатрат, так и равномерности осаждения.

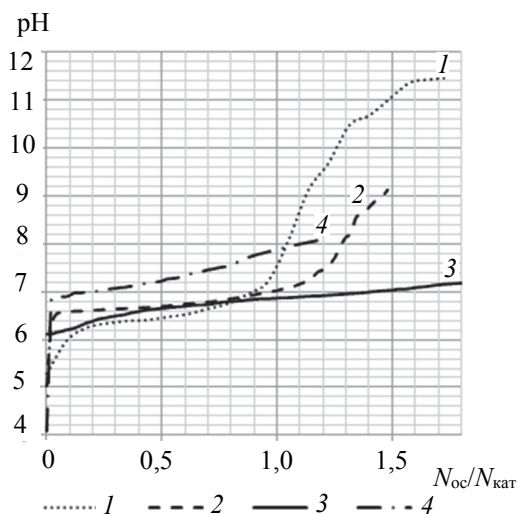


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования цинк сульфата:
 1 – натрий гидроксидом;
 2 – калий карбонатом;
 3 – продуктами гидролиза карбамида;
 4 – углеаммонийными солями

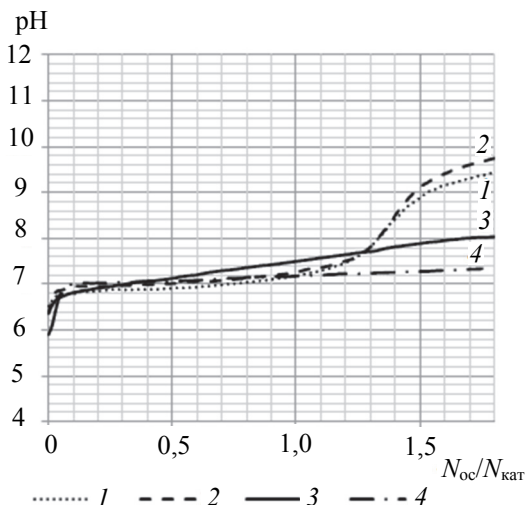


Рис. 3. Кривые потенциметрического титрования цинк ацетата:
 1 – натрий гидроксидом;
 2 – калий карбонатом;
 3 – продуктами гидролиза карбамида;
 4 – углеаммонийными солями

В работе [8] был проанализирован осадок, полученный осаждением 0,55 М цинк ацетата и 0,2 М калий карбоната. Возможно, что состав осадка, полученный потенциметрическим титрованием, соответствует или похож на описанный в работе [8]. Полученные кристаллиты были размером 4,2 нм [8], а также в этой же работе была определена формула осадка: $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$.

Стоит отметить, что при осаждении цинк гидроксида явно выделены две ступени рН-перехода. Это связано со ступенчатым образованием гидроксида цинка. На первом этапе происходит образование основной соли, а затем гидроксида.

Заключение. В результате расчетов равновесия определено, что осаждение цинка из раствора в виде цинк гидроксида более вероятно, так как расчетная равновесная концентрация этого соединения меньше.

При изучении системы методом потенциометрического титрования определено следующее:

– при использовании для осаждения натрий гидроксида образуется $Zn(OH)_2$. Полученные данные рН-перехода изменяются от 7,92 до 8,43, а соотношение составляет от 1,05 до 1,43 с разными осадителями. Из [9] известно, что цинк гидроксид начинает осаждаться при рН 6,4, рН полного осаждения равен 8,0. Практически все проведенные результаты исследований в этой работе соответствуют этому диапазону;

– при использовании калий карбоната получили значение рН-перехода от 8,14 до 8,71, а соотношение составило от 1,30 до 1,72 с разными солями цинка. Наименьшее значение (1,30) соответствует использованию цинк сульфата, а наибольшее (1,72) – цинк нитрату. С точки зрения уменьшения затрат ресурсов для этой системы целесообразнее применять цинк сульфат;

– при использовании карбамида в качестве осадителя получены рН от 7,20 до 7,68, а соотношение колеблется от 0,83 до 1,86 с разными

осадителями. Наименьшее значение (0,83) соответствует цинк ацетату, а наибольшее (1,86) – цинк сульфату. Из значения ресурсозатрат предпочтительнее в качестве соли для осаждения следует отдать цинк ацетату.

Также необходимо отметить поведение карбамида в качестве осадителя в сравнении с другими реагентами – осаждение во всех экспериментах протекало плавно, что позволит получить однородный осадок с небольшими размерами частиц.

Следует подчеркнуть, что при осаждении из раствора цинк сульфата возможно образование осадка основной соли. Эти анионы удаляются относительно трудно при дальнейшем прибавлении щелочи. Поэтому для осаждения лучше использовать растворы нитратов или ацетатов, которые меньше склонны к образованию основных солей, при нагревании легко разлагаются без остатка.

Таким образом, определены необходимые соотношения осадитель/ион металла для осаждения из растворов нитрата, сульфата и ацетата цинка при использовании натрий гидроксида, калий карбоната, продуктов гидролиза карбамида и углеаммонийных солей. При выборе осадителя в процессах получения основного карбоната цинка и далее из него оксида цинка следует учитывать не только особенности процесса осаждения, но и желаемые свойства осадков, такие как дисперсность, однородность химического и кристаллического состава. Очевидным преимуществом в качестве осадителя в этом случае обладает карбамид.

Список литературы

1. Bedia A., Bedia F. Z., Aillria M. Morphological and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell // *Energy Procedia*. 2015. № 74. P. 538.
2. Rashid A., Marco R. Effects of Residual Stress Distribution on Interfacial Adhesion of Magnetron Sputtered AlN and AlN/AlNanostructured Coatings on a (100) Silicon Substrate // *Nanomaterials*. 2018. № 8. P. 896.
3. Charles B. Vacuum Deposition onto Webs, Films, Foils. Oxford: Elsevier, 2016. 602 p.
4. Николаева Н. С., Иванов В., Шубин А. А. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2. 2010. № 3. P. 153–173.
5. Parametric study of sol gel technique for fabricating ZnO. Thin Films / Akshay Chava [et al.] // *Procedia Materials Science*. 2015. № 10. P. 270–278.
6. Потенциометрическое осадительное титрование растворов солей металлов / Е. Н. Корчуганова [и др.] // *Труды БГТУ*. 2015. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 48–55.
7. Мочевина (карбамид): ДСТУ 7312:2013. Киев: Минэкономразвития, 2013. 25 с.
8. Zhang S., Fortier H., Dahn J. Characterization of zinc carbonate hydroxides synthesized by precipitation from zinc acetate and potassium carbonate solutions // *Materials Research Bulletin*. 2004. № 39. P. 1939–1948.
9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 454 с.

References

1. Bedia A., Bedia F. Z., Aillria M. Morphological and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell. *Energy Procedia*, 2015, no. 74, p. 538.

2. Rashid A., Marco R. Effects of Residual Stress Distribution on Interfacial Adhesion of Magnetron Sputtered AlN and AlN/AlNanostructured Coatings on a (100) Silicon Substrate. *Nanomaterials*, 2018, no. 8, p. 896.

3. Charles B. Vacuum Deposition onto Webs, Films, Foils. Oxford, Elsevier, 2016. 602 p.

4. Nikolaeva N. S., Ivanov V., Shubin A. A. The chemical precipitation and thermal decomposition as the way for producing ultrafine zinc oxide forms. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2*, 2010, no. 3, pp. 153–173 (In Russian).

5. Akshay Chava, Shivaraj B. W., Narasimha H. N., Murthy Vivek A. Parametric study of sol gel technique for fabricating ZnO. Thin Films. *Procedia Materials Science*, 2015, no. 10, pp. 270–278.

6. Korchuganova E. N., Abuzarova K. R., Tantsyura E. V., Ovsienko O. L. The potentiometric precipitating titration of metals salts solutions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 48–55 (In Russian).

7. DSTU 7312:2013. Urea (carbamide). Kiev, Minekonomrazvitiya Publ., 2013. 25 p. (In Russian).

8. Zhang S., Fortier H., Dahn J. Characterization of zinc carbonate hydroxides synthesized by precipitation from zinc acetate and potassium carbonate solutions. *Materials Research Bulletin*, 2004, no. 39, pp. 1939–1948.

9. Lur'ye Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Guide to Analytical Chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 454 p.

Информация об авторах

Денисов Олег Сергеевич – аспирант кафедры химии и охраны труда. Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля (93400, г. Северодонецк, пр-т Центральный, 59а, Украина). E-mail: oleg.denisov65@gmail.com

Корчуганова Елена Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и охраны труда. Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля (93400, г. Северодонецк, пр-т Центральный, 59а, Украина). E-mail: korchuganova@snu.edu.ua

Information about the authors

Denisov Oleh Sergeevich – PhD student, the Department of Chemistry and Industrial Safety Measures. Volodymyr Dahl East Ukrainian National University (59a, Tsentral'nyy Ave., 93400, Severodonetsk, Ukraine). E-mail: oleg.denisov65@gmail.com

Korchuganova Elena Nikolaevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemistry and Industrial Safety Measures. Volodymyr Dahl East Ukrainian National University (59a, Tsentral'nyy Ave., 93400, Severodonetsk, Ukraine). E-mail: korchuganova@snu.edu.ua

Поступила 14.06.2020

УДК 636.087.7

М. А. Лойко, Д. Л. Лисовский, Ю. А. Пономаренко
ООО «Фермент»

**ПУШИЦЕВО-СФАГНОВЫЙ ТОРФ КАК СЫРЬЕ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЖИВОТНОВОДСТВЕ**

Данная работа направлена на экспериментальное исследование физико-химических показателей фрезерного торфа различных типов месторождений. В ходе проведения исследования определены следующие показатели торфа: внешний вид, влажность, зольность, содержание органических веществ и свободных гуминовых кислот, а также показатель концентрации ионов водорода водной суспензии торфа. На основании полученной информации сформулированы рекомендации по использованию пушицево-сфагнового торфа в качестве сырья для получения гуминовых препаратов, применяемых в животноводстве.

Ключевые слова: торф, гуминовые препараты, «Гуминобиотик кормовой».

Для цитирования: Лойко М. А., Лисовский Д. Л., Пономаренко Ю. А. Пушицево-сфагновый торф как сырье для получения гуминовых биологически активных препаратов, применяемых в животноводстве // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 30–34.

M. A. Loiko, D. L. Lisouski, Yu. A. Ponomarenko
LLC “Ferment”

**FLUFFY SPHAGNUM PEAT AS A RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION
OF HUMIC BIOLOGICALLY ACTIVE PREPARATIONS
USED IN ANIMAL HUSBANDRY**

This article describes physico-chemical properties of fluffy sphagnum peat such as appearance, humidity, ash content, the content of organic substances and free humic acids, the concentration of hydrogen ions in an aqueous suspension of peat. Based on the data obtained, recommendations are given on the use of fluffy sphagnum peat. High-moor peat is optimal raw material for the preparation of humic biologically active preparations used in animal husbandry.

Key words: peat, humic preparations, “Feed Guminobiotic”.

For citation: Loiko M. A., Lisouski D. L., Ponomarenko Yu. A. Fluffy sphagnum peat as a raw material for the production of humic biologically active preparations used in animal husbandry. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 30–34 (In Russian).

Введение. Торф представляет собой органическую горную породу, образовавшуюся в результате отмирания и неполного распада болотных растений в условиях повышенной влажности при недостатке кислорода. В его состав входит 50% и более органических компонентов, являющихся источником различных биологически активных веществ. Одной из групп биологически активных высокомолекулярных соединений торфа считаются гуминовые вещества.

Гуминовые вещества торфа представляют собой высокомолекулярные полифункциональные соединения алициклического, ароматического и гетероциклического строения, содержащие нормальные и изомерные алкильные заместители с предельными и непредельными связями с различными функциональными группами (карбоксильными, гидроксильными, амидными, аминогруппами). Способность гуминовых веществ к образованию как водорастворимых,

так и водонерастворимых комплексов с ионами и гидроксидами металлов позволяет использовать данные вещества как детоксиканты природного происхождения. Содержание гуминовых веществ может существенно различаться (до 50% органической массы торфа) в зависимости от месторождения и типа торфа [1].

Основная часть. Физико-химические показатели, определяющие технологию получения и применение продуктов переработки торфа, представлены в табл. 1 [2].

Анализ существующих способов извлечения гуминовых кислот из торфа [3] показал, что способы получения биологически активных веществ весьма многообразны: физические, химические, микробиологические, биохимические. Все они основываются на различном воздействии на гуминовый комплекс органического вещества. Наиболее широко применяются водные растворы щелочей для извлечения гуминовых

кислот торфа. Полученные таким образом гуминовые препараты повсеместно используются в растениеводстве и животноводстве.

Таблица 1
Характеристики разных типов торфа

Тип торфа	Внешний вид	Влажность, %	pH	Зольность, %	Содержание органического вещества, %
Низинный	Высокая влажность, пластичность, низкая пористость	Высокая (74–91)	6–7	6–18	82–94
Переходный	Занимает по свойствам промежуточное положение	Средняя	3,6–6,0	4–6	94–96
Верховой	Низкая влажность, высокая пористость и рыхлость	Более низкая	2,5–3,6	<4	>96

Применение 1 н. (4%) раствора гидроксида натрия обеспечивает высокий выход извлечения гуминовых кислот из торфа благодаря высокой концентрации щелочи. Данный метод вполне допустим при проведении лабораторных испытаний, однако недостатком этого способа в производственных масштабах является высокая концентрация раствора гидроксида натрия, которая обуславливает высокие значения реакции среды конечного продукта (показатель pH = 13). Такая сильнощелочная реакция в гуминовом препарате вызывает раздражение кожных покровов или же ожог семян и растений. Поэтому производственный способ щелочного гидролиза торфа зачастую заключается в применении 1,0–2,5% растворов гидроксида натрия и водного аммиака, что обеспечивает достижение выхода гуминовых кислот на уровне 80–85% от содержания общих гуминовых кислот [3].

Окисляя торф с высоким содержанием органической массы в водно-щелочной среде, получают гуминовые биологически активные препараты «Гуминобиотик кормовой» («Гумовет кормовой»), содержащие аммонийные соли гуминовых и фульвовых кислот. Данные препараты обеспечивают повышение продуктивности и резистентности всех видов сельскохозяйственных животных и птицы, а именно оказывают гепатопротекторное и общеметаболическое действие, проявляют антиоксидантную активность,

повышают адаптогенные свойства, обладают иммуностимулирующим эффектом. Изучение эффективности применения жидкой кормовой биологически активной добавки «Гумовет кормовой» в рационах сельскохозяйственной птицы широко освещено в статье [4].

Проведены следующие исследования физико-химических показателей торфа, полученного из месторождений «Корытино» (Брестская область, Барановичский район), «Туховичи» (Брестская область, Ляховичский район) и «Зеленоборское» (Минская область, Смолевичский район): внешний вид, влажность, зольность, содержание органических веществ и гуминовых кислот, показатель концентрации ионов водорода водной суспензии торфа.

Первым этапом испытаний была оценка внешнего вида образцов торфа. Исследуемые образцы тщательно перемешивались, из двух-трех мест на разной глубине отбирали некоторое количество торфа для получения усредненных образцов.

Влажность определяли по методике [5]. Для этого образцы торфа массой 5 г высушивали в сушильном шкафу в течение 4 ч при температуре 105°C с контрольным подсушиванием 30 мин при условии, что разница потерь массы не превышает 0,01 г. Если данное условие соблюдалось, то вычисляли потерю массы образцов торфа.

Перед определением показателя концентрации ионов водорода, зольности, содержания органических и гуминовых веществ осуществляли предварительную пробоподготовку по методике [6]. Образцы торфа, высыпаемые на поверхность ровным слоем толщиной 30 мм, подсушивали в сушильном шкафу при 50°C на протяжении 6 ч с перемешиванием каждые 2 ч. Подсушенные и охлажденные до комнатной температуры образцы измельчали на режущей мельнице и просеивали через сито с размером ячейки 1 мм. Влажность подготовленных проб не превышала 10–15%.

Показатель концентрации ионов водорода водной суспензии торфа (активную кислотность) определяли по методике [7] с помощью pH-метра. Для приготовления суспензии навеску торфа, отобранную по объему, смешивали с водой, взятой в количестве 2,5 объемов по отношению к взятому объему торфа. Суспензию тщательно перемешивали и оставляли на 5 ч, затем торф отфильтровывали, а в фильтрате определяли показатель концентрации ионов водорода.

В торфе и почвах различают активную и обменную формы кислотности. Обменная кислотность – это кислотность в солевой хлоркалиевой вытяжке. Содержание обменных катионов определяет емкость поглощения торфом, от которой

зависит эффективность удобрений на торфяной основе, а также урожайность торфяных почв. Обменную кислотность также определяли по методике [7].

Зольность и содержание органических веществ в образцах торфа устанавливали в соответствии с [5]. Предварительно взвешенные тигли с образцами торфа массой 6 г помещались в муфельную печь, где выдерживались при температуре 800°C в течение 3 ч до полного озоления и прокалывания зольного остатка.

После прокалывания образцы торфа охлаждались и взвешивались. Испытания проводили в двух навесках.

Выход свободных гуминовых кислот определяли по методике [8]. Перед определением выхода гуминовых кислот образцы торфа экстрагировали петролейным эфиром, осадок высушивали на воздухе в течение 24 ч. Затем определяли его влажность и зольность по методике [5]. Экстракцию гуминовых кислот из предварительно подготовленных образцов торфа (массой около 2 г в пересчете на сухую беззольную массу) осуществляли 1 н. (4%) раствором гидроксида натрия на протяжении 2 ч при нагрева-

нии. Последующее осаждение гуминовых кислот проводили соляной кислотой. При постоянном перемешивании добавляли кислоту в небольшом количестве (до 1 мл), обеспечивающим рН раствора 1,0. Для более полного выпадения гуминовых кислот раствор помещали на 24 ч в холодильную камеру с температурой около 10°C. После чего осадок отфильтровывали на воронке с бумажным фильтром. Осадок гуминовых кислот на фильтре промывали небольшим количеством дистиллированной воды до нейтральной реакции. Осадок сушили в сушильном шкафу при 90°C до постоянной массы. Определяли массу полученного осадка, его влажность и зольность в соответствии с [5].

Заключение. В ходе экспериментальных исследований образцов торфа различных месторождений Республики Беларусь были определены следующие физико-химические показатели: внешний вид, влажность, зольность, содержание органических веществ и свободных гуминовых кислот, а также показатель концентрации ионов водорода водной суспензии торфа. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытаний образцов торфа

Место-рождение	Номер образца	Внешний вид	Влажность, %	Активная кислотность	Обменная кислотность	Зольность, %	Содержание органического вещества, %	Общий выход гуминовых кислот, %	Заключение. Тип торфа
Зеленоборское	1	Черная пластичная масса неоднородного состава, комковатой структуры	51,9	6,1	5,2	8,76	91,24	7,1	Низинный тип
	2	Коричневая рыхлая масса, однородной структуры	62,6	3,5	2,0	3,98	96,02	17,1	Верховой тип
Корытино	3	Черная рыхлая масса неоднородного состава, комковатой структуры	50,8	6,2	5,3	7,87	92,13	7,1	Низинный тип
	4	Черная рыхлая масса однородного состава, комковатой структуры	37,0	6,4	5,6	6,95	93,05	8,8	Низинный тип

Окончание табл. 2

Место-рождение	Номер образца	Внешний вид	Влажность, %	Активная кислотность	Обменная кислотность	Зольность, %	Содержание органического вещества, %	Общий выход гуминовых кислот, %	Заключение. Тип торфа
Корытино	5	Темно-коричневая пластичная однородная масса	53,5	7,1	6,4	76,36	23,64	2,6	Торфосодержащая почва
Туховичи	6	Черная пластичная неоднородная масса, комковатой структуры	87,1	6,7	5,9	8,91	91,09	8,8	Низинный тип

Исходя из результатов определения показателей концентрации ионов водорода, зольности и содержания органических веществ сделаны выводы об отношении образца торфа к определенному типу. Образцы торфа № 1, 3, 4 и 6 относятся к низинному типу. Образец торфа № 2 относится к верховому типу. Образец № 5 не является торфом, он представляет собой органическую торфосодержащую почву. Из табл. 2 видно, что такие показатели, как внешний вид и влажность, не позволяют в полной мере судить ни о типовой принадлежности торфа, ни о природе образца. Данные показатели мало информативны, так как существенно зависят от расположения торфяного месторождения, от условий хранения образца.

Образец торфа № 2 месторождения «Зеленоборское» (Минская область, Смолевичский район) обладает достаточно низким показателем рН, низкой зольностью, высоким содержанием органических веществ, а также содержит около 17% гуминовых кислот. Комплексный анализ данных показателей позволяет сделать вывод о его пригодности в качестве сырья для

получения гуминового биологически активного препарата «Гуминобиотик кормовой» («Гумовет кормовой»).

Определив физико-химические показатели торфа, полученного из месторождений «Корытино» (Брестская область, Барановичский район), «Туховичи» (Брестская область, Ляховичский район) и «Зеленоборское» (Минская область, Смолевичский район) и проанализировав полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

1. Определение таких показателей, как зольность, содержание органических веществ, а также показателя концентрации ионов водорода (кислотности) водной суспензии торфа позволяет сделать заключение о принадлежности торфа к верховому, переходному или низинному типу.

2. Торф верхового типа содержит больше органического вещества и свободных гуминовых кислот в сравнении с другими типами, а значит, является наиболее перспективным сырьем для получения гуминовых биологически активных препаратов («Гуминобиотик кормовой», «Гумовет кормовой»), применяемых в животноводстве.

Список литературы

1. Попов А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. 248 с.
2. Практическое руководство по организации добычи фрезерного торфа: учеб. пособие / В. И. Смирнов [и др.]; под ред. В. И. Смирнова. Тверь: ТГТУ, 2007. 392 с.
3. Роганов В. Н., Касимова Л. В., Тельянова А. В. Исследование способов извлечения из низинного торфа гуминовых препаратов [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. URL: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16446> (дата обращения: 08.04.2020).
4. Капитонова Е. А., Пчельникова Ю. М., Чирвинский Ю. А. Эффективность использования гуминовых кислот при выращивании сельскохозяйственной птицы // Зоотехническая наука Беларуси. 2018. № 2 (53). С. 151–158.
5. Торф. Методы определения влаги и зольности: СТБ 2042-2010. Введ. 01.07.2010. Минск: Гос. комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 2010. 14 с.
6. Торф и продукты его переработки. Метод приготовления аналитических проб: ГОСТ 11303–2013. Введ. 01.02.2016. Минск: Гос. комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 2016. 8 с.

7. Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения обменной и активной кислотности: ГОСТ 11623–1989. Введ. 01.01.1991. Минск: Гос. комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 1991. 8 с.

8. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот: ГОСТ 9517–1994 (ИСО 5073-85). Введ. 01.07.1997. Минск: Гос. комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 1997. 12 с.

References

1. Popov A. I. *Guminovyye veshchestva: svoystva, stroeniye, obrazovaniye* [Humic substances: properties, structure, formation]. St. Petersburg, Izdatel'stvo Sankt-Peterburgskogo universiteta Publ., 2004. 248 p.

2. Smirnov V. I., Vasil'ev A. N., Afanas'ev A. E., Boltushkin A. N. *Prakticheskoye rukovodstvo po organizatsii dobychi frezernogo torfa* [A practical guide to milling peat mining]. Tver, TGTU Publ., 2007. 392 p.

3. Roganov V. N., Kasimova L. V., Tel'yanova A. V. Study of methods for extracting humic preparations from lowland peat. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education]. Available at: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16446> (accessed 08.04.2020).

4. Kapitonova E. A., Pchel'nikova Yu. M., Chirvinskiy A. Yu. The effectiveness of the use of humic acids in the cultivation of poultry. *Zootekhnicheskaya nauka Belarusi* [Zootechnic Science of Belarus], 2018, no. 2 (53), pp. 151–158 (In Russian).

5. STB 2042-2010. Peat. Methods for determining moisture and ash. Minsk, Gosudarstvennyy komitet po standartizatsii Respubliki Belarus' Publ., 2010. 14 p. (In Russian).

6. GOST 11303–2013. Peat and its processed products. Method for the preparation of analytical samples. Minsk, Gosudarstvennyy komitet po standartizatsii Respubliki Belarus' Publ., 2016. 8 p. (In Russian).

7. GOST 11623–1989. Peat and its processed products for agriculture. Methods for determination of metabolic and active acidity. Minsk, Gosudarstvennyy komitet po standartizatsii Respubliki Belarus' Publ., 1991. 8 p. (In Russian).

8. GOST 9517–1994 (ISO 5073-85). Solid fuel. Methods for determining the yield of humic acids. Minsk, Gosudarstvennyy komitet po standartizatsii Respubliki Belarus' Publ., 1997. 12 p. (In Russian).

Информация об авторах

Лойко Мария Антоновна – магистр химических наук, инженер-химик Управления исследований и инновационных разработок. ООО «Фермент» (220140, г. Минск, ул. Матусевича, 35, Республика Беларусь). E-mail: lma@ferment.by

Лисовский Дмитрий Леонидович – магистр химических наук, начальник Управления исследований и инновационных разработок. ООО «Фермент» (220140, г. Минск, ул. Матусевича, 35, Республика Беларусь). E-mail: ferment.sci@ferment.by

Пономаренко Юрий Александрович – доктор сельскохозяйственных наук, заместитель директора, начальник научно-консультационного управления. ООО «Фермент» (220140, г. Минск, ул. Матусевича, 35, Республика Беларусь). E-mail: consultant@ferment.by

Information about the authors

Loiko Mariya Antonovna – Master of Chemistry, Chemical Engineer of the Department of Research and Innovation. LLC “Ferment” (35, Matusevicha str., 220140, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lma@ferment.by

Lisouski Dmitriy Leonidovich – Master of Chemistry, Head of the Department of Research and Innovation. LLC “Ferment” (35, Matusevicha str., 220140, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ferment.sci@ferment.by

Ponomarenko Yuriy Aleksandrovich – DSc (Agriculture), Deputy Director, Head of the Research and Advisory Department. LLC “Ferment” (35, Matusevicha str., 220140, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: consultant@ferment.by

Поступила 14.05.2020

УДК 546.62:546.492:546.732

А. Е. Соколовский

Белорусский государственный технологический университет

ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$

Методами потенциометрического титрования и диализа изучен процесс гидролиза в системе $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ при концентрациях ионов металлов 0,01 моль/л, мольном отношении $Fe^{3+} : Co^{2+} = 1 : 1$, ионной силе 0,3 моль/л ($NaNO_3$), температуре $(25 \pm 0,1)^\circ C$ в интервале значений pH от 1,5 до 2,4. Рассчитано распределение различных аква- и гидроксокомплексов Fe (III) и Co (II) в зависимости от значения pH раствора в области, предшествующей выпадению гидроксидных осадков. Установлено, что ионы Fe (III) образуют гомополиядерные гидроксокомплексы, а гетерополиядерных гидроксокомплексов Fe (III) и Co (II) не обнаружено. Проведенные исследования могут быть использованы при разработке технологии очистки сточных вод.

Ключевые слова: железо, кобальт, потенциометрия, диализ, гидроксокомплексы.

Для цитирования: Соколовский А. Е. Гидроксокомплексобразование в системе $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 35–39.

A. E. Sokolovsky

Belarusian State Technological University

**STUDY OF HYDROXOCOMPLEXES FORMATION
IN $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ SYSTEM**

The hydrolysis processes in the system $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The experimental data have been obtained under following conditions: ions concentration – 0.01 mol/l, molar ratio $Fe^{3+} : Co^{2+} = 1 : 1$, ionic strength – 0.3 mol/l ($NaNO_3$), temperature – $(25 \pm 0.1)^\circ C$, pH-range – 1.5–2.4. The distribution of different Fe (III) and Co (II) forms upon pH value has been calculated upon experimental data. It has been established that Fe (III) and Co (II) not form heteronuclear hydroxocomplexes. The conducted research can be used in the development of wastewater treatment technology.

Key words: iron, cobalt, potentiometry, dialysis, hydroxocomplexes.

For citation: Sokolovsky A. E. Study of hydroxocomplexes formation in $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ system. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 35–39 (In Russian).

Введение. Растворы солей железа (III) используются в качестве коллектора при очистке воды от различных примесей, в том числе от ионов токсичных металлов. В частности, известно, что при гидролизе ионов Fe^{3+} осаждается ион Hg^{2+} [1]. Изучение гидролитического взаимодействия ионов Fe^{3+} с ионами Co^{2+} до настоящего времени не проводилось, поэтому целью данной работы является исследование гидролиза катионов в системе $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$.

Основная часть. Для приготовления исходных растворов использовались нитраты железа (III) и кобальта (II), полученные растворением карбонильного железа и нитрата кобальта (II) в азотной кислоте квалификации «х.ч.».

Определение содержания ионов железа (III) и кобальта (II) в секциях диализатора и исходных растворах проводили следующим образом. Сумму железа (III) и кобальта (II) определяли обратным комплексонометрическим титровани-

ем раствором меди (II) в присутствии ПАН [2]. Затем к другой порции раствора добавляли избыток NaF для маскировки ионов железа (III) и методом обратного титрования определяли концентрацию кобальта (II). Концентрацию железа (III) находили по разности.

Растворы для исследований готовили следующим образом. В мерные колбы вводили последовательно расчетные объемы растворов ионов металлов, добавляли раствор с концентрацией 1 моль/л $NaNO_3$ в количествах, необходимых для поддержания постоянной ионной силы, а затем – раствор $NaOH$ с концентрацией 0,2 моль/л в определенном отношении к количеству ионов металлов, находящихся в растворе. После термостатирования в течение 2 ч при температуре $25^\circ C$ к растворам добавляли дистиллированную воду до необходимого объема. Приготовленные растворы выдерживали в термостате при температуре $25^\circ C$ на протяжении 7 сут для установления

равновесия. Образование осадка в приготовленных растворах не происходило.

Условия проведения эксперимента поддерживали следующими: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ суммарная концентрация ионов металлов составляла 0,02 моль/л при мольном отношении $\text{Fe}^{3+} : \text{Co}^{2+} = 1 : 1$; ионная сила – 0,3 моль/л (NaNO_3); температура ($25 \pm 0,1$)°C поддерживалась с помощью воздушного термостата. Время выдерживания растворов в диализаторе составляло 7 сут. Определение pH растворов проводили на иономере И-150 через 7 сут после приготовления.

Для исследования гидролиза служили методы pH-метрического титрования и диализа. Для измерения pH использовали иономер И-160 с термостатируемой pH-метрической ячейкой. Интегральная и дифференциальная кривые потенциометрического титрования раствора $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+}$ представлены на рис. 1.

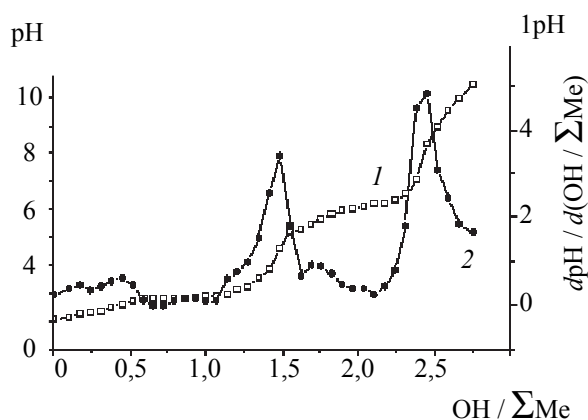


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$: 1 – интегральная; 2 – дифференциальная

Кривая титрования раствора $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+}$ (рис. 1) содержит две области. Первая область в интервале $\text{pH} = 1,0 - 2,5$ отвечает титрованию азотной кислоты. В связи с тем, что она не представляет интереса, эта часть кривой не рассматривается. Вторая область кривой титрования отвечает титрованию кислотных форм железа (III) и кобальта (II) и характеризуется наличием двух скачков. Первый из них при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} = 1,5$ соответствует нейтрализации железа (III). Следующий происходит при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} = 2,5$. Судя по величине pH, его можно отнести к нейтрализации ионов кобальта (II). Скачков, отвечающих нейтрализации каких-либо других гидроксоформ, не обнаружено.

Таким образом, метод потенциометрического титрования не позволил для систем $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ выявить взаимодействие

между ионами. Однако это не может быть доказательством отсутствия взаимодействия, так как дифференцированное потенциометрическое титрование различных гидроксоформ возможно только при достаточном различии в их константах диссоциации.

Исследования диализа индивидуальных ионов не проводились, так как состояние ионов железа (III) и кобальта (II) методом диализа изучалось ранее [3–5].

В таблице приведены коэффициенты диализа железа (III) и кобальта (II) в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, равновесные pH растворов.

pH растворов и коэффициенты диализа железа (III) и кобальта (II) в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

ОН / ΣMe	pH	<i>d</i> (железа)	<i>d</i> (кобальта)
1,0	1,51	1,0	1,0
0,5	1,62	1,0	1,0
0	1,80	0,68	1,0
0,25	1,96	0,50	1,0
0,5	1,98	0,36	1,0
0,75	2,02	0,16	1,0
1,0	2,15	0,07	1,0
1,25	2,40	0,05	1,0

Коэффициенты диализа были рассчитаны по формуле

$$d = \frac{c_{\text{ф}}}{c_{\text{р}}}, \quad (1)$$

где $c_{\text{ф}}$ и $c_{\text{р}}$ – концентрации иона металла.

Определяли концентрацию моноядерных ($c_{\text{м}}$) и полиядерных ($c_{\text{п}}$) форм.

Разделив числитель и знаменатель в этой формуле на общую концентрацию металла в системе, можно найти молярную долю данной формы в растворе ω . Поскольку $\omega_{\text{м}} + \omega_{\text{п}} = 1$, то доля полиядерных форм в растворе равна

$$\omega_{\text{п}} = \frac{1-d}{1+d}. \quad (2)$$

Молярные концентрации моноядерных ($c_{\text{м}}$) и полиядерных ($c_{\text{п}}$) форм рассчитывали по уравнению [3]:

$$d = \frac{0,5c_{\text{м}}}{c_{\text{п}} + 0,5c_{\text{м}}}, \quad (3)$$

где d – коэффициент диализа; $c_{\text{м}} + c_{\text{п}} = 0,01$ моль/л.

Как следует из приведенных данных, в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при увеличении отношения OH / Me коэффициенты диализа железа (III) при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} > 0$ снижаются.

Это свидетельствует об образовании в изученной области полиядерных гидроксокомплексов железа (III). Коэффициенты диализа кобальта (II) в изученном интервале рН постоянны и равны 1. Это указывает на присутствие в изученной области только полиядерных гидроксокомплексов железа (III).

Уравнения для ступенчатых констант моноядерного гидролиза

$$K_{1r} = \frac{C_{\text{MOH}^{(z-1)+}} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{M}^{z+}}}, \quad (4)$$

$$K_{2r} = \frac{C_{\text{MOH}^{(z-2)+}} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{M}^{(z-1)+}}}, \quad (5)$$

выраженные через доли гидроксоформ в растворе, принимают вид

$$K_{1r} = \frac{w_1 C_{\text{H}^+}}{w_0}, \quad (6)$$

$$K_{2r} = \frac{w_2 C_{\text{H}^+}}{w_1}, \quad (7)$$

где w_0 , w_1 и w_2 – доли акваионов моногидроксоформы и дигидроксоформы соответственно.

Сумма всех форм данного металла в растворе равна 1, т. е.

$$w_0 + w_1 + w_2 + w_{\text{II}} = 1. \quad (8)$$

Решение системы уравнений (4)–(8) позволяет найти доли различных форм в растворе в зависимости от равновесного значения рН. С учетом условий проведения эксперимента (величина ионной силы, фоновый электролит, температура) для расчетов взяты следующие константы гидролиза: $pK_1 = 2,2$, $pK_2 = 3,47$, $pK_3 = 6,33$ для железа (III) и $pK_1 = 9,4$, $pK_2 = 9,6$ для кобальта (II) [6]. Результаты представлены на рис. 2.

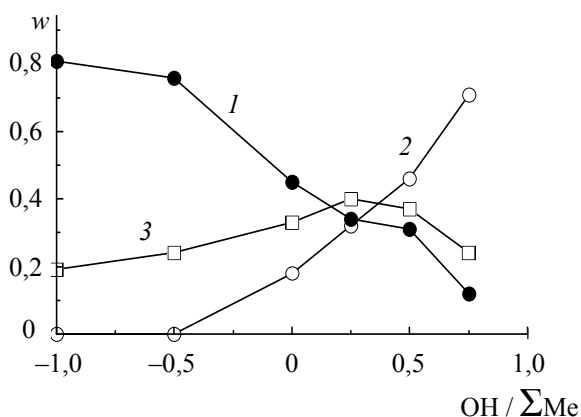


Рис. 2. Распределение комплексных форм в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$:

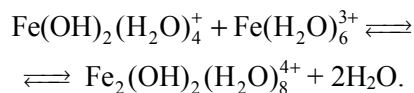
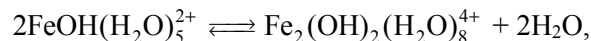
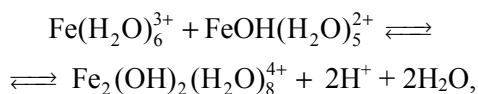
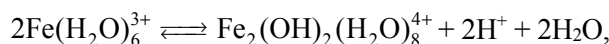
1 – $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; 2 – полиядерные комплексы Fe^{3+} ;
3 – $\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$

При расчете диаграммы принимались следующие допущения. Гидролиз железа по второй и третьей ступеням не учитывали. При таких значениях рН, когда гидролиз по второй и третьей ступеням еще не протекает, практически все железо, содержащееся в растворе, включается в состав гидроксокомплексов. Под полимерными формами подразумеваются все полимерные формы независимо от их ядерности, что, однако, не влияет на кривые распределения аквакомплексов и моноядерных гидроксокомплексов. Фазовый переход полиядерных форм в осадок не учитывали, так как этот процесс не влияет на распределение моноядерных гидроксокомплексов в состоянии равновесия.

При увеличении отношения $\text{OH} / \Sigma\text{Me}$ происходит постепенное снижение доли аквакомплексов железа (III). Доля моноядерных гидроксоформ вначале возрастает, а затем уменьшается. Доля полиядерных форм быстро увеличивается и доходит до 70%.

Таким образом, кривые распределения различных форм железа (III) соответствуют экспериментальным данным.

В [7] показано, что начальной стадией полимеризации является объединение моноядерных форм с образованием димеров. На кривой распределения полиядерных форм Fe (III) (рис. 2, кривая 3) при рН = 2,0 наблюдается излом, причем доля железа (III) в составе полимеров не превышает 20%. Очевидно, до этого значения рН протекает стадия полимеризации. Димеры имеют формулу $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. С учетом этого димеризация может идти по следующим уравнениям:



Рассмотрим данную систему при рН = 2,0, когда в растворе присутствуют моно-, дигидроксоформы и акваионы железа (III), причем доля полиядерных форм составляет 20%. Как уже указывалось, при этих условиях моноядерные формы объединяются в димеры. Однако объединение моноядерных форм в полимеры с одновременным отщеплением протона термодинамически, значительно менее выгодно, чем непосредственное образование полимерных форм из моноядерных гидроксокомплексов.

Приведенная схема хорошо согласуется с данными, полученными другими авторами. В работе [8] методами ЯМР и ЭПР было показано, что процесс полимеризации ионов железа (III) можно разделить на ряд стадий: образование димеров, формирование линейных полимеров из димеров, образование плоских полимеров, которые взаимодействуют между собой с образованием объемных частиц.

Расчеты показали, что в условиях эксперимента доля моноядерных комплексов кобальта (II) пренебрежимо мала по сравнению с долей аквакомплексов, поэтому на рис. 2 приведены только результаты расчетов для железа (III). При увеличении отношения $\text{OH}^- / \sum \text{Me}$ происходит постепенное снижение доли аквакомплексов железа (III). Доля моноядерных гидроксиоформ вначале возрастает, а затем уменьшается. Доля полиядерных форм быстро увеличивается и доходит до 70%, что совпадает с результатами работ [9–13].

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при гидролизе образуются только

полиядерные комплексы железа (III), а ионы Co^{2+} в реакцию с полиядерными комплексами железа (III) не вступают и гетерополиядерных гидроксиокомплексов не образуют.

Таким образом, в рамках одной методики изучено шесть систем, включающих ионы железа (III) с двухзарядными катионами. Это системы $\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [9], $\text{Fe}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [10], $\text{Fe}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [11], $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [12] и система $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [13]. В трех из них $\text{Fe}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ установлено образование гетерополиядерных гидроксиокомплексов. В трех других, напротив, в процессе гидролиза образовывались только полиядерные формы железа (III).

Заключение. Методами диализа и потенциометрического титрования установлено, что в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ образуются полиядерные гидроксиокомплексы железа (III), а гетерополиядерные гидроксиокомплексы железа (III) и кобальта (II) не образуются.

Список литературы

1. Бакеев Т. Б. Очистка воды от ионов ртути (II): автореф. дис. ... канд. хим. наук. Караганда, 1993. 24 с.
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
3. Копылович М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Схема процесса гетероядерного гидроксиокомплексообразования в системах $\text{Al}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{III}) - \text{Fe}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // ЖНХ. 1995. Т. 40, вып. 6. С. 1037–1041.
4. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // Вес. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 4. С. 5–8.
5. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование алюминия (III) с железом (III) // Вес. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 3. С. 9–14.
6. Давыдов Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск: Наука и техника, 1978. 223 с.
7. Бурков К. А., Лилич Л. С. Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. 134 с.
8. Криворученко О. П., Буянов Р. А., Федотов М. А. Особенности полимеризации аквакомплексов железа (III) // Термодинамика и структура гидроксиокомплексов в растворах: тезисы докл. II Всесоюз. совещания. Л., 1983. С. 18.
9. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксиокомплексообразование в системах $\text{Al}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2008. Вып. XVI. С. 14–16.
10. Соколовский А. Е., Радион Е. В., Рудаков Д. А. Гидроксиокомплексообразование в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // ЖПХ. 2002. Т. 75, вып. 11. С. 1780–1783.
11. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксиокомплексообразование в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // ЖПХ. 2003. Т. 76, вып. 3. С. 379–382.
12. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксиокомплексообразование в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2010. Вып. XVIII. С. 115–117.
13. Соколовский А. Е. Гидроксиокомплексообразование в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // Труды БГТУ. 2015. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 93–96.

References

1. Bakeev T. B. *Ochistka vody ot ionov rtuti (II). Avtoref. dis. kand. khim. nauk* [Water purification from mercury (II) ions. Abstract of thesis cand. of chem. sci.]. Karaganda, 1993. 24 p.
2. Shvartsenbakh G., Flashka G. *Kompleksonometricheskoye titrovaniye* [Complexometric titration]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 360 p.

3. Kopylovich M. N., Radion E. V., Bayev A. K. Scheme of the process of heteronuclear hydroxocomplex formation in the Al (III) – Cr (III) – NO₃⁻ – H₂O and Al (III) – Fe (III) – NO₃⁻ – H₂O. *ZhNKh* [Journal of Inorganic Chemistry], 1995, vol. 40, issue 6, pp. 1037–1041 (In Russian).
4. Radion E. V., Zalevskaya T. L., Bayev A. K. Heteronuclear hydroxyl complexation in the Fe (III) – Cr (III) – NO₃⁻ – H₂O system. *Vesti akademii nauk Belarusi. Ser. khim. nauk* [News from the Academy of Sciences of Belarus. Chemical Science Series], 1994, no. 4, pp. 5–8 (In Russian).
5. Radion E. V., Zalevskaya T. L., Bayev A. K. Heteronuclear hydroxyl complexation of aluminum (III) with iron (III). *Vesti akademii nauk Belarusi. Ser. khim. nauk* [News from the Academy of Sciences of Belarus. Chemical Science Series], 1994, no. 3, pp. 9–14 (In Russian).
6. Davydov Yu. P. *Sostoyaniye radionuklidov v rastvorakh* [The state of radionuclides in solutions]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1978. 223 p.
7. Burkov K. A., Lilich L. S. *Problemy sovremennoy khimii koordinatsionnykh soedineniy* [Problems of modern chemistry of coordination compounds]. Leningrad, Izdatel'stvo LGU Publ., 1968. 134 p.
8. Krivoruchenko O. P., Buyanov R. A., Fedotov M. A. Features of polymerization of iron (III) aqua complexes. *Tezisy dokladov II Vsesoyuznogo soveshchaniya "Termodinamika i struktura gidroksokompleksov v rastvore"* [Abstracts of reports of II All-union meeting "Thermodynamics and structure of hydroxocomplexes in solutions"]. Leningrad, 1983, p. 18 (In Russian).
9. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydroxocomplex formation in the Al³⁺ – Pb²⁺ – NO₃⁻ – H₂O and Fe³⁺ – Pb²⁺ – NO₃⁻ – H₂O systems. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2008, issue XVI, pp. 14–16 (In Russian).
10. Sokolovsky A. E., Radion E. V., Rudakov D. A. Hydroxocomplex formation in the Fe³⁺ – Hg²⁺ – NO₃⁻ – H₂O system. *ZhPKh* [Journal of Applied Chemistry], 2002, vol. 75, issue 11, pp. 1780–1783 (In Russian).
11. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydroxocomplex formation in the Fe³⁺ – Cd²⁺ – NO₃⁻ – H₂O system. *ZhPKh* [Journal of Applied Chemistry], 2003, vol. 76, issue 3, pp. 379–382 (In Russian).
12. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydroxocomplex formation in the Fe³⁺ – Zn²⁺ – NO₃⁻ – H₂O system. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2010, issue XVIII, pp. 115–117 (In Russian).
13. Sokolovsky A. E. Hydroxocomplex formation in the Fe³⁺ – Cu²⁺ – NO₃⁻ – H₂O. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 93–96 (In Russian).

Информация об авторе

Соколовский Александр Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vecfmme@tut.by

Information about the author

Sokolovsky Aleksandr Evgen'yevich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vecfmme@tut.by

Поступила 05.11.2020

УДК 630*863

В. С. Болтовский

Белорусский государственный технологический университет

**СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ
МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (ОБЗОР)**

В статье приведен обзор литературы по способам получения наиболее широко используемого порошкового целлюлозного материала – микрокристаллической целлюлозы – из различных видов целлюлозы (хлопковой, древесной и др.), лигноцеллюлозных материалов (однолетних растений, древесных полуфабрикатов и древесины, отходов производств по переработке растительного сырья).

Микрокристаллическая целлюлоза вследствие своих свойств – предельной степени полимеризации, высокой степени кристалличности и др. – в настоящее время находит широкое применение в фармацевтической, медицинской, пищевой, химической и других отраслях промышленности.

Наиболее распространенным способом получения микрокристаллической целлюлозы является гидролиз целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов с использованием в качестве катализаторов водных растворов различных преимущественно минеральных кислот (серной, соляной, азотной и их смесей).

В настоящее время опубликованы наряду с традиционными методами различные новые способы получения микрокристаллической целлюлозы, в частности с использованием парового взрыва (автогидролиза-взрыва) и ультразвуковой обработки, обеспечивающие повышение эффективности процессов ее получения.

В данной статье выполнен обзор наиболее распространенных и новых способов получения микрокристаллической целлюлозы на основе анализа публикаций в научной литературе и патентных источников.

Ключевые слова: целлюлоза, растительное сырье, лигноцеллюлозные материалы, способы гидролиза, микрокристаллическая целлюлоза.

Для цитирования: Болтовский В. С. Способы получения микрокристаллической целлюлозы // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 40–50.

V. S. Boltovskiy

Belarusian State Technological University

**PRODUCTION METHOD
MICROCRYSTALLINE CELLULOSE (REVIEW)**

The article provides a review of the literature on methods for obtaining the most widely used powdered cellulose material – microcrystalline cellulose from various types of cellulose (cotton, wood, and others), chemical and thermomechanical mass, and lignocellulose plant raw materials (mainly annual plants and agricultural waste).

Microcrystalline cellulose due to its properties: the extreme degree of polymerization, high degree of crystallinity and others, is currently widely used in pharmaceutical, medical, food, chemical and other industries.

The most common method for producing microcrystalline cellulose is hydrolysis of cellulose and lignocellulose materials using as catalysts aqueous solutions of various acids (sulfuric, hydrochloric and their mixtures, nitric, phosphoric and others).

Currently, various methods for obtaining microcrystalline cellulose have been published, in particular, using steam explosion (autohydrolysis-explosion) and ultrasonic processing, and others that provide an increase in the efficiency of its production processes.

This article reviews the most common and new methods for producing microcrystalline cellulose based on the analysis of publications in the scientific literature and patent sources.

Key words: cellulose, vegetable raw materials, lignocellulose materials, hydrolysis methods, microcrystalline cellulose.

For citation: Boltovskiy V. S. Production method microcrystalline cellulose (review). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 40–50 (In Russian).

Введение. В настоящее время все большее внимание уделяется глубокой переработке постоянно возобновляемого растительного сырья.

Основным по количественному содержанию полисахаридным компонентом растительной биомассы является целлюлоза, получение которой, как и разнообразных продуктов ее переработки, имеет важное значение для различных отраслей промышленности.

Во многих странах организовано крупнотоннажное производство различных видов целлюлозы, что обеспечивает возможность ее применения для производства бумаги, картона и других видов продукции.

В то же время целлюлоза, волокнистые целлюлозосодержащие полуфабрикаты и лигноцеллюлозные материалы (ЛЦМ) являются ценным источником сырья для получения других продуктов их глубокой переработки с высокой добавленной стоимостью, в частности порошкообразных целлюлозных материалов, к которым относят порошок (ПЦ) и микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ), нанокристаллическую, микро- и нанокристаллическую целлюлозу [1, 2].

Уникальные свойства микрокристаллической целлюлозы (высокие показатели твердости спрессованного материала, гелеобразующей, водоудерживающей и сорбционной способности, теплопроводности, низкая токсичность, увеличенная удельная поверхность и др.) [3, 4] обусловили ее широкое применение в различных отраслях промышленности: фармацевтической (в качестве вспомогательных веществ при изготовлении сыпучих и таблетированных лекарственных средств, суспензий, мазей, кремов [5]), косметической (при получении кремов, пудр или суспензий и других косметических продуктов), пищевой (при производстве майонеза, паст, кремов, мясных и рыбных консервов, молочных продуктов и др.), химической (в качестве сырья для дальнейшей переработки, в том числе для получения нанокристаллической целлюлозы, нанокомпозитов, эфиров, сополимеров [3]) и многих других направлениях.

МКЦ, в отличие от других целлюлозных материалов, имеет предельную степень полимеризации (СП), максимальную степень кристаллическости (СК) и плотности, является наиболее чистой не волокнистой формой природной целлюлозы [4]. Порошковая целлюлоза по сравнению с микрокристаллической имеет большее содержание лигнина (и возможно гемицеллюлоз), обладает меньшей степенью кристаллическости.

Структура и свойства МКЦ существенно зависят от исходного сырья и способов получения.

В данном обзоре выполнен анализ наиболее широко применяемых и перспективных способов получения МКЦ, обеспечивающих максимальное удаление примесей (главным образом гемицеллюлоз и лигнина), предельную степень полимеризации и высокий индекс кристаллическости.

Основная часть. Для получения МКЦ используются различные виды целлюлозы (хлопковая [6–9], а также льняная [6], древесная, выделенная из хвойных и лиственных пород древесины сульфатной или сульфитной варкой [6, 10], древесины [6, 11–14], целлюлоза, полученная из стеблей и листьев тростника [15] и др.). В последние годы наблюдается тенденция к применению более дешевых видов ЛЦМ в виде вторичных ресурсов – растительных отходов сельскохозяйственного производства (соломы злаковых культур [6, 16, 17], стержней кукурузных початков [18, 19] и кукурузной шелухи [20]) и отходов различных производств по переработке растительного сырья (хлопчатобумажного и переработки хлопка [21, 22], хлопкоочистительной и текстильной промышленности [23] и др.).

Из различных способов получения микрокристаллической целлюлозы (механический, химический, термомеханический, высаживание целлюлозы в виде порошка из ее растворов) наиболее распространенным является кислотный гидролиз целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов с использованием в качестве гидролизующих агентов водных растворов преимущественно минеральных кислот (главным образом соляной, серной, азотной и др., а также без внесения катализаторов (см. в таблице). При условиях кислотного гидролиза, необходимых для получения МКЦ, происходит деструкция химических связей преимущественно в аморфных участках волокон целлюлозы (а в ЛЦМ и гидролиз гемицеллюлоз).

Впервые кислотный гидролиз для получения МКЦ предложил Баттиста [24].

Эти способы являются наиболее часто применяемыми до настоящего времени. В то же время появились работы по получению МКЦ ферментативным гидролизом с использованием ферментных препаратов [18, 25].

Качество и выход МКЦ зависят от вида исходного сырья и условий его гидролиза – природы и концентрации кислоты, температуры и продолжительности процесса.

В таблице приведены некоторые наиболее характерные и новые способы получения МКЦ из различных видов целлюлозы и лигноцеллюлозной биомассы (последовательность изложения источников – по видам гидролизующих материалов).

Характеристика некоторых способов получения МКЦ из целлюлозы и лигноцеллюлозных материалов

Сырье	Сущность метода	Преимущества	Недостатки	Ссылка на источник
Целлюлоза	Гидролиз при кипячении в среде 2 н. раствора минеральной кислоты в течение 20–40 мин, гидромодуль (ГМ) – 1 : 20	Высокая чистота продукта	Невысокая интенсивность процесса, большой расход реактивов	[26]
Гидратная целлюлоза	Гидролиз 2,5 н. соляной кислотой при 105°C на протяжении 15 мин	Высокая чистота продукта	Жесткие условия процесса, большой расход кислоты на единицу продукта	[27]
Беленая целлюлоза	Обработка целлюлозы гидролизующей смесью, включающей растворы гетерополиоксидов (например, фосфорвольфрамовой гетерополиоксиды $H_3PW_{12}O_{40}$), или водными смесями карбоновых кислот без добавления минеральных при температуре 100–120°C в течение 15–120 мин при концентрации гетерополиоксидов 0,1–15,0 мол. %. Продукт отделяют, промывают раствором карбоната натрия или иным водным раствором с щелочной реакцией, водой и сушат любым известным способом. СП МКЦ – 200, СК – 89	Высокая чистота продукта	Дорогостоящее сырье, многостадийность	[28]
Хлопковая целлюлоза	Полное вымачивание сырья в растворе (например, в воде или растворе кислоты с массовой долей не более 15 мас. %), замораживание после замачивания и измельчения в гомогенизаторе при помощи жидкого азота до температуры –10°C. Обработанную суспензию нейтрализуют, промывают, высушивают и измельчают для получения МКЦ	Отсутствие высокотемпературной обработки, низкое потребление энергии, простота и экологичность процесса	Многостадийность	[9]
Чистая целлюлоза	Растворение 0,01–0,10 г/мл целлюлозы в 5–10 М водном растворе метансульфокислоты с последующей электрохимической очисткой при плотностях анодного тока 0,005–0,010 А/см, фильтрование, высушивание и измельчение конечного продукта – МКЦ	Экологическая безопасность, биоразлагаемые реактивы, сокращение числа стадий	Дорогостоящее сырье	[29]
Различные целлюлозные материалы	Обработка реакционной смеси, состоящей из целлюлозы, пероксида водорода (или другого реагента, содержащего активный кислород) и воды, в экстрадере при повышенном давлении от 137,9 до 10 342,1 кПа в течение времени, эффективного для деполимеризации целлюлозного материала до средней СП 400 и при значении рН реакционной смеси в процессе экстракции в интервале от 8 до 2	Повышение технологической эффективности и снижение стоимости продукта	Применение специального оборудования, высоких температур и давления	[30]
Чистая целлюлоза, лигноцеллюлозные материалы	Кислотный гидролиз сырья в экстрадере при температуре 80–200°C. Экстракционное воздействие в сочетании с повышенной температурой обеспечивает более тесный контакт целлюлозы и кислоты. После нейтрализации и промывки продукт подвергается отбеливанию гипохлоритом натрия или пероксидом водорода	Снижение количества кислотного раствора, необходимого для гидролиза, уменьшение экологической нагрузки	Большое количество стадий, использование специального оборудования	[31]
Низкосортное тонковолокнистое хлопковое сырье (линт)	Обработка линта в растворе хлористого водорода (концентрация 2,5 М) при ГМ 5 в течение 90 мин при температуре кипения раствора. Отжим целлюлозной массы, промывка обессоленной водой до нейтральной реакции и отрицательной реакции на хлорид-ионы, сушка. Примерный выход МКЦ – 90%	Дешевое сырье	Многостадийная очистка	[32]

Продолжение таблицы

Сырье	Сущность метода	Преимущества	Недостатки	Ссылка на источник
Хлопковое волокно	Обработка щелочным раствором при температуре от 20 до 100°C, добавление пероксида водорода или раствора пероксида другого типа для снижения вязкости щелочной суспензии, отделение МКЦ от филътрата, доведение рН МКЦ до 7, отделение МКЦ от раствора. МКЦ может быть высушена и измельчена в порошок	Не требуется специальное оборудование	Большой расход реагентов, многостадийность	[33]
Сульфатная или сульфитная целлюлоза	Обработка целлюлозы из хвойного или лиственного сырья, измельченной до размера частиц не более 50×50×6 мм, с влажностью 5–20% газовоздушной смесью хлористого водорода с воздухом в трубчатом реакторе на протяжении 15–60 мин, противоточной подачей в количестве 3–7% от массы сухой целлюлозы с температурой 20–50°C в количестве, обеспечивающем концентрацию в газовоздушной смеси 10–50 об. %, выгрузка гидролизованной целлюлозы и ее отбелка раствором гипохлорита натрия при рН 2–4 в течение 1–3 ч при соотношении целлюлоза : раствор гипохлорита натрия, равном 1 : (8–12)	Непрерывный процесс, высокая производительность	Применение агрессивного реагента	[10]
Хлопковая целлюлоза	Обработка 4–6%-ным водным раствором азотной кислоты при ГМ 1 : 16 под действием СВЧ-излучения (частота 2450 МГц, мощность 1300 Вт) на протяжении 30 мин. Промывка от кислоты до нейтральной реакции, сушка и диспергирование на мельнице (при 25°C, 1 мин). Для получения МКЦ с размерами частиц, приближенных к наноразмерам на примере 10%-ной водной дисперсии МКЦ, полученной традиционным способом, исследовали процессы ультразвукового (УЗ) диспергирования с последующей СВЧ-сушкой и механическим измельчением, а также сочетанием УЗ-диспергирования и СВЧ-сушки	Показана возможность получения образцов МКЦ со средним размером частиц 3–5 мкм с использованием СВЧ-излучения и УЗ-диспергирования	Применение специального оборудования, многостадийность	[7]
Хлопок, хлопковая целлюлоза	Гидролиз хлопковой целлюлозы при температуре 100°C в присутствии 4%-ного раствора азотной кислоты (ГМ 1 : 10) в течение 30 мин. Обработка хлопка и хлопковой целлюлозы под действием СВЧ-энергии частотой 2450 МГц в водном растворе азотной кислоты концентрацией 20–100 г/л при ГМ 1 : 10 на протяжении 5–60 мин. СП МКЦ – 190–260, СК – 72%	Ресурсосберегающая и экологически безопасная технология. Помимо МКЦ разработан процесс получения нанокристаллической целлюлозы	Применение кислоты и специального оборудования	[8]
Волокнистый целлюлозный материал	Гидролиз материала серной кислотой при ГМ от 0,2 до 10,0 при температуре 100–185°C (или подкисление с последующим промыванием водой и гидролизом при 100–185°C), отделение микроцеллюлозы от гидролизата и нейтрализация гидроксидом натрия, карбоната натрия или бикарбоната натрия	Использование реактивов, применяемых на заводе по производству целлюлозы	Многостадийность	[34]
Целлюлоза, выделенная из древесины хвойных и лиственных пород, льна, соломы и хлопка	Гидролиз целлюлозы в 10%-ном растворе серной кислоты при 100°C в течение 2 ч, промывка, сушка продукта. Содержание в ПЦ α-целлюлозы, полученной из хвойной и лиственной древесины, – 82,2 и 79,5 мас. % соответственно (лигнина 7,5–7,9%), из льняной и соломенной целлюлозы – 88,5 и 92,9% соответственно (лигнина 8,8 и 2,2%), из хлопковой целлюлозы (МКЦ) – 99,8% (лигнина около 0,05%)	Простота обработки	Получение порошковой целлюлозы, а МКЦ – только из хлопковой целлюлозы	[6]

Продолжение таблицы

Сырье	Сущность метода	Преимущества	Недостатки	Ссылка на источник
Овсяная солома	Обработка предварительно размолотой на протяжении 9 мин на вибрационной мельнице воздушно-сухой соломы с размером частиц около 0,25 мм раствором серной и перексимонсерной (ПМС) кислот (после смешения компонентов при перемешивании суспензии соломы концентратия реагентов эквивалентна 10%-ной серной кислоте и 1% пероксида водорода (эквивалентна 3% ПМС)) при атмосферном давлении и температуре кипения смеси (180–240°C) в течение 0,5–2,0 ч, охлаждение до комнатной температуры и отделение гидролизата. Промывка МКЦ водой до нейтральной реакции, высушивание при температуре 60°C. Выход МКЦ – 41,0%; СП – 210 (кадоксен); лигнин Комарова – 20,3%	Нетрадиционное и дешевое сырье	Высокое содержание в полученной МКЦ лигнина Комарова, большое количество стадий	[16]
Рисовая солома	Выделение из рисовой соломы неочищенной целлюлозы, предварительная обработка щелочными или кислотными растворами для удаления лигнина и кремнезема и частичный гидролиз в растворе разбавленной кислоты под действием микроволнового излучения для удаления остатка гемицеллюлоз. Содержание целлюлозы в МКЦ 93,6%	Высокая чистота МКЦ, энергосбережение	Многостадийность	[35]
Целлюлоза, полученная из активированной ЛЦМ (отходов древесины хвойных пород)	Получение активированной ЛЦМ паровзрывной обработкой при температуре 180–240°C и продолжительности обработки 5 мин с последующей делигнификацией при 160–175°C в течение 45 мин, расходе гидроксида натрия 25 г/л, 50 г Na ₂ S/л щелока с добавлением 2% пероксида водорода. Гидролиз целлюлозы при 90–140°C на протяжении 2 ч в присутствии 10%-ной серной кислоты в количестве 10 ГМ	Ускорение процесса гидролиза целлюлозы из активированной ЛЦМ, снижение СП целлюлозы	Применение различных химических реагентов, многостадийность, сложность аппаратурного оформления	[13]
Волокна обертки початков кукурузы	Обработка сырья 10%-ным раствором щелочи при 120°C в течение 1 ч с последующей обработкой анаэробными ферментами на протяжении 3 дней. Отбелка полученной массы раствором пероксида водорода, промывка и гидролиз 4 М раствором соляной кислоты. Установлено, что свойства МКЦ из волокон обертки початков кукурузы сопоставимы со свойствами коммерческой МКЦ, и она может конкурировать с коммерческой МКЦ	Использование дешевого сырья, сочетание кислотного и ферментативного гидролиза	Многостадийность, большая продолжительность процесса на стадии ферментативного гидролиза	[36]
Волокнистые отходы хлопкоочистительной и текстильной промышленности	Обработка водным раствором 3,5%-ной соляной и 0,6%-ной азотной кислот в присутствии катализатора (10%-ной фосформолибденовой кислоты) при ГМ 1 : 10, температуре 80°C и нормальном давлении в течение 1 ч. Продукт фильтруют, промывают раствором карбоната натрия, затем водой, обрабатывают алифатическими спиртами и высушивают. Выход МКЦ – 88%, средняя СП – 130	Более однородная по молекулярной массе МКЦ	Появление дополнительных нежелательных функциональных карбонильных групп	[23]

Окончание таблицы

Сырье	Сущность метода	Преимущества	Недостатки	Ссылка на источник
Древесная щепка	Выдерживание сырья под давлением при температуре 170°C в течение не продолжительного периода с последующим быстрым сбросом давления (паровой взрыв). Волокнистые аморфные части полимерных цепей целлюлозы гидролизуются, оставая в неизменном состоянии кристаллические, которые характеризуют продукт как МКЦ со СП в интервале от 100 до 400	Не применяются кислотные катализаторы, возможно более эффективное проведение последующей экстракции гемицеллюлоз и лигнина	Требуется специальное оборудование, трудность контроля параметров процесса	[11]
Автогидролизованная древесина	Автогидролиз древесины водяным паром при 180–240°C на протяжении 2–3 мин. Автогидролизованную древесину обрабатывают кипящей водой при ГМ 50 в течение 3 ч, затем делигнифицируют, отбеливают и гидролизуют в одну стадию раствором, содержащим 20–30% уксусной, 20–30% серной кислот и 4,2–10,2% пероксида водорода при температуре 100–110°C на протяжении 2,5–3,0 ч	Совмещение всех стадий получения МКЦ, сокращение расхода реагентов и воды, снижение экологического ущерба	Использование специального оборудования	[14]
Древесина осины и сосны	Обработка древесных опилок размером 0,315–0,630 мм и влажностью 5% растворами надукусусной кислоты (15%-ной концентрации) с содержанием пероксида водорода 3 моль/дм ³ , уксусной кислоты 4 моль/дм ³ и серной – 0,06–0,70 моль/дм ³ под действием микроволнового излучения (МВИ) частотой 2450 МГц и мощностью 700 Вт при ГМ 50 в течение 1–2 ч. Отделение остатка после обработки фильтрованием, промывка горячей (70–80°C) водой. Выход продукта из древесины осины – 47,2–49,4%, средняя СП – 400–440, СК – 0,64–0,68, из древесины сосны – 47,5–48,6%, 400–440 и 0,63 соответственно	Выявлено разупорядывающее действие МВИ на кристаллы целлюлозы	Большие значения вязкости ГМ раствора кислот и продолжительности воздействия МВИ	[12]
Солома травянистых растений семейства злаковых	Предварительное выделение из соломы целлюлозы Кюршнера или делигнификация щелочным раствором гидроксида натрия и последующий гидролиз раствором, содержащим ПМС. После смешения компонентов при перемешивании суспензии соломы концентрация реагентов эквивалентна 10%-ной серной кислоте и 1% пероксида водорода. ГМ 1 : 50. Содержимое нагревают до температуры кипения и выдерживают на протяжении 120 мин, затем охлаждают до комнатной температуры и на воронке отделяют гидролизат. МКЦ промывают водой до нейтральной реакции, высушивают	Использование дешевого сырья, отсутствие лигнина Комарова	Многостадийный длительный по времени процесс, применение большого числа реагентов	[17]
БХТММ из древесины ели и осины, небеленая ХТММ и ТММ из древесины ели	Обработка промысленных образцов древесной массы: беленой химико-термомеханической массы (БХТММ), небеленой химико-механической массы (ХТММ) и термо-механической массы (ТММ) механическим способом на мельнице и химическим способом 11%-ной и 34%-ной серной кислотой при температуре 45 и 100°C, а также химико-механическим способом при 45°C с последующим размолом, промывкой и сушкой ПЦ	Получение ПЦ из различных древесных полуфабрикатов	Получение ПЦ, а не МКЦ	[37]

Помимо традиционных способов кислотного гидролиза для повышения эффективности процесса и улучшения ее качества разработаны различные способы получения МКЦ, например паровый взрыв [11], автогидролиз [14], выделение целлюлозы паровзрывной обработкой древесных отходов с последующей делигнификацией и гидролизом [13], химически активная экструзия [30, 31], ферментативный гидролиз [18, 25] или сочетание кислотного и ферментативного гидролиза [36], с использованием СВЧ-энергии [7, 8, 12, 35].

При получении целлюлозы и МКЦ, особенно из ЛЦМ, перспективно применение парового взрыва [11], при котором исходный материал (например, древесная щепа) обрабатывается под давлением, создаваемым паром, при температуре 170–200°C в течение непродолжительного времени с последующим быстрым сбросом давления до атмосферного (эффект парового взрыва). В таких условиях происходит гидролиз гемицеллюлоз, волокнистые аморфные части полимерных цепей целлюлозы гидролизуются, оставляя в неизменном состоянии кристаллические сегменты цепей. После гидролиза степень деполимеризации целлюлозы снижается от свыше 1000 для исходной целлюлозы до СП 100–400 для МКЦ, полученной способом парового взрыва. Быстрая декомпрессия материала при такой обработке способствует разделению целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина в исходном целлюлозном материале, что позволяет более эффективно проводить последующую экстракцию гемицеллюлоз и лигнина. Важным преимуществом этого способа является также осуществление процесса без внесения катализаторов. Основные недостатки – сложность аппаратного оформления и трудность контроля технологических условий для оптимизации выхода и качества МКЦ. Полученная МКЦ может затем подвергаться отбеливанию пероксидом водорода или другим реагентом.

В способе химически активной экструзии [31] кислотный гидролиз целлюлозы осуществляется в экструдере при температуре 80–200°C. При этом снижается продолжительность процесса и уменьшается количество кислотного раствора, необходимого для гидролиза (от гидромодуля 5 : 1 до 8 : 1 до примерно 1 : 1), что приводит к снижению количества сточных вод. Однако остаточная кислота должна вымываться из продукта и подвергаться нейтрализации. После нейтрализации и промывки продукт также может отбеливаться указанными реагентами.

Необходимо отметить, что МКЦ, полученная с использованием физических методов воздействия, обладает неоднородной химической

структурой и в ней значительно больше карбоксильных, карбонильных групп.

Применение пероксимоносерной кислоты для получения МКЦ при гидролизе целлюлозы [16, 17] обеспечивает гидролизирующее воздействие на целлюлозу и уменьшение степени полимеризации практически до предельной, способствует окислению остаточного лигнина в целлюлозе. Уменьшение содержания лигнина и отбеливание достигается также добавлением пероксида водорода в раствор ПМС и серной кислоты при гидролизе [16] или предварительной щелочной обработкой перед гидролизом с последующей отбелкой МКЦ пероксидом водорода.

Повышение эффективности и интенсификация процессов получения МКЦ обеспечиваются использованием СВЧ-энергии (микроволнового излучения) [8, 12, 35] и сочетанием СВЧ- и ультразвуковой обработки [7]. При микроволновом нагреве осуществляется интенсивный нагрев в массе материала, а применение ультразвука обеспечивает диспергирование продукта, что при их сочетании оказывает значительное влияние на состав, структуру и свойства МКЦ.

Анализ научной литературы и патентных источников показывает, что выбор способов получения МКЦ существенно зависит от вида исходного сырья, а многие из них не являются в достаточной степени эффективными и экономически целесообразными и характеризуются следующими недостатками: необходимостью очистки или технологической предобработки исходной целлюлозы и лигноцеллюлозного материала; большой продолжительностью и многостадийностью процесса; значительным количеством растворов реагентов и необходимостью их отделения, очистки и/или регенерации, что снижает эффективность процессов и качество продукта.

После получения МКЦ проводят операции отбелки (при необходимости и если в качестве исходного сырья применялась небеленая целлюлоза или ЛЦМ), сушки и измельчения, которые также влияют на свойства и качество получаемого продукта.

Заключение. Анализ литературных источников и патентной литературы позволил выявить основные направления получения МКЦ из различных видов целлюлозы и ЛЦМ. Наиболее распространенными при использовании в качестве сырья целлюлозы, травянистых растений и отходов при их переработке являются различные варианты кислотного гидролиза. При получении МКЦ непосредственно из древесины перспективным направлением считается способ парового взрыва и УЗ-воздействия, а также под действием СВЧ-энергии.

Список литературы

1. Miller J. Nanocellulose Producers, Products and Applications: A Guide for End Users. Atlanta: TAPPI Press, 2017. 160 p.
2. Miller J. Nanocellulose Challenges and Opportunities: End Users Perspectives. Atlanta: TAPPI Press, 2018. 75 p.
3. Петропавловский Г. А., Котельникова Н. Е. Микрокристаллическая целлюлоза (обзор) // Химия древесины. 1976. № 6. С. 3–21.
4. Аутлов С. А., Базарнова Н. Г., Кушнир Е. Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 33–41.
5. Современные вспомогательные вещества в производстве различных лекарственных форм / Т. А. Сокольская [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. 2010. № 10. С. 22–28.
6. Щербакова Т. П., Котельникова Н. Е., Быховцева Ю. В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики // Химия растительного сырья. 2011. № 3. С. 33–42.
7. Диспергированная микрокристаллическая целлюлоза и гидрогели на ее основе / А. А. Сарымсаков [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 2. С. 11–16.
8. Атаханов А. А. Получение, структура, свойства и технология производства хлопковой, микрокристаллической и наноцеллюлозы: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 02.00.12. Ташкент, 2016. 31 с.
9. Method for preparing microcrystalline cellulose: pat. CN 103726378, IPC C08B 15/02. № CN201310729640; publ. date 29.04.2015. URL: <https://patents.google.com/patent/CN104558211A/102808347> (date of access: 03.03.2019).
10. Способ непрерывного гидролиза для получения микрокристаллической целлюлозы: пат. RU 2669845, МПК C08B 15/02. № 2018102867; заявл. 25.01.2018; опубл. 16.10.2018. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2669845C1_20181016 (дата обращения: 03.03.2019).
11. Method for producing microcrystalline cellulose: pat. US 5769934. № 5769934; publ. date 23.06.1998. URL: <https://patents.google.com/patent/US5769934A> (date of access: 03.03.2019).
12. Кушнир Е. Ю., Аутлов С. А., Базарнова Н. Г. Получение микрокристаллической целлюлозы непосредственно из древесины под воздействием микроволнового излучения // Химия растительного сырья. 2014. № 2. С. 41–50.
13. Ахметшин И. Р. Получение микрокристаллической целлюлозы из лигноцеллюлозного материала, активированного паровзрывной обработкой: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. Казань, 2003. 133 с.
14. Способ получения микрокристаллической целлюлозы из автогидролизованной древесины: пат. RU 2395636, МПК D21B 1/36, D21C 1/04, C08B 1/00, C08B 15/02. № 2009126875; заявл. 13.07.2009; опубл. 27.07.2010. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2395636C1_20100727 (дата обращения: 03.03.2019).
15. Al-muaikel N. S. The contribution of biopolymers to pharmaceutical industry: Evaluation of cellulose processed from the hollow stems and leaves of common reed // Eur. Sci. J. 2012. № 8. P. 58–65.
16. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: пат. RU 2147057, МПК D21C 9/00, C08B 1/02. № RU99117051A; заявл. 04.08.1999; опубл. 27.03.2000. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2147057C1/ru> (дата обращения: 03.03.2019).
17. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: пат. RU 2178033, МПК D21C 1/04, C08B 15/00. № 2006126226; заявл. 04.08.1999; опубл. 10.01.2002. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2312110C1_20071210 (дата обращения: 03.03.2019).
18. Agblevor F. A., Ibrahim M. M., El-Zawawy W. K. Coupled acid and enzyme mediated production of microcrystalline cellulose from corn cob and cotton gin waste // Cellulose. 2007. № 14. P. 247–256.
19. Suvachittanont S., Ratanapan P. Optimization of microcrystalline cellulose production from corn cob for pharmaceutical industry investment // J. Chem. Chem. Eng. 2013. № 7. P. 1136–1141.
20. Suesat J., Suwanruji P. Preparation and properties of microcrystalline cellulose from corn residues // Adv. Mater. Res. 2011. Vol. 3, № 1. P. 1781–1784.
21. Chauhan H., Foresti M. L., Vázquez A. Nanocellulose patents trends: A comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose // Recent. Pat. Nanotechnol. 2013. № 7. P. 56–80.
22. Preparation of microcrystalline cellulose from waste-cotton fabric for biodegradability enhancement of natural rubber sheets / S. Chuayjuljit [et al.] // J. Reinf. Plast. Compos. 2009. № 28. P. 1245–1254.
23. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: пат. RU 2155192, МПК C08B 15/02. № 99116394/04; заявл. 04.08.1999; опубл. 27.08. 2000. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2155192C1_20000827 (дата обращения: 03.03.2019).

24. Battista O. A., Smith P. A. Microcrystalline cellulose // *Industr. Tng. Chem.* 1962. Vol. 54. P. 20–29.
25. Stupińska H., Iller E., Zimek E. An environment-friendly method to prepare microcrystalline cellulose // *East. Eur.* 2007. № 15. P. 167–172.
26. Steige H., Philipp B. Charakterisierung und Anwendung mikrokristalliner Zellulose // *Zellstoff und Papier.* 1974. Tom 23, № 3. S. 68–73.
27. Level-off d.p. cellulose products: pat. US 2978446. Publ. date 04.04.1961. URL: <https://patents.google.com/patent/US2978446A/en?q=2978446> (date of access: 03.03.2019).
28. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: пат. RU 2528261, МПК C08B 15/00, D21C 9/00. № 2013112914/05; заявл. 22.03.2013; опубл. 10.09.2014. URL: http://yandex.ru/patents/doc/RU2528261C1_20140910 (дата обращения: 03.03.2019).
29. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: пат. RU 2620797, МПК C21C 9/00, C08B 15/00, C08B 1/00. № 2011611732A; заявл. 04.05.2016; опубл. 29.05.2017. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2528261C1_20140910 (дата обращения: 03.03.2019).
30. Способ получения микрокристаллической целлюлозы: пат. RU 2343160, МПК C08B 15/00, C08B 15/00. № RU2005101358/04A; заявл. 27.07.2003; опубл. 10.01.2009. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2343160C2/ru> (дата обращения: 03.03.2019).
31. Production of microcrystalline cellulose by reactive extrusion: pat. US 6228213. № US09/154,376; publ. date 08.05.2001. URL: <https://patents.google.com/patent/US6228213B1/en?q=6228213> (date of access: 03.03.2019).
32. Ульмасова Б. Т. Физико-химические аспекты переработки низкосортных волокнистых отходов тонковолокнистого хлопка: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / Акад. наук Респ. Таджикистан, Ин-т химии. Душанбе, 1998. 90 с.
33. Microcrystalline cellulose: pat. US 6392034. № US09/728,419; publ. date 21.05.2002. URL: <https://patents.google.com/patent/US6392034B1/en?q=6392034> (date of access: 03.03.2019).
34. Способ получения микроцеллюлозы: пат. RU 2579395, МПК C08B 15/02 (2006.01). № 2012155798/05; заявл. 07.06.2011; опубл. 10.04.2016. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2579395> (дата обращения: 03.03.2019).
35. Preparation of microcrystalline cellulose from rice straw under microwave irradiation / Fan Guo-Zhi [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. № 22. P. 134.
36. Synthesis and characterization of microcrystalline cellulose powder from corn husk fibres using biochemical route / N. D. Kambli [et al.] // *Cellulose.* 2017. Vol. 24, № 12. P. 5355–5369.
37. Сунайт В. Н. Получение порошковой целлюлозы из древесной массы: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. СПб., 2019. 134 с.

References

1. Miller J. *Nanocellulose Producers, Products and Applications: A Guide for End Users.* Atlanta, TAPPI Press, 2017. 160 p.
2. Miller J. *Nanocellulose Challenges and Opportunities: End Users Perspectives.* Atlanta, TAPPI Press, 2018. 75 p.
3. Petropavlovskiy G. A., Kotel'nikova N. E. Microcrystalline cellulose (review). *Khimiya drevesiny* [Wood chemistry], 1976, no. 6, pp. 3–21 (In Russian).
4. Autlov S. A., Bazarnova N. G., Kushnir E. Yu. Microcrystalline cellulose: structure, properties and applications (review). *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Plant chemistry], 2013, no. 3, pp. 33–41 (In Russian).
5. Sokol'skaya T. A., Tyulyaev I. I., Bagirova V. L., Kolkhir V. K., Sakovich G. S., Voskoboynikova I. V., Avakyan S. B. Modern excipients in the production of various dosage forms. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal* [Pharmaceutical Chemistry Journal], 2010, no. 10, pp. 22–28 (In Russian).
6. Shcherbakova T. P., Kotel'nikova N. E., Bykhovtseva Yu. V. Comparative study of samples of powder and microcrystalline cellulose of various natural origin. Physical and chemical characteristics. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Plant chemistry], 2011, no. 3, pp. 33–42 (In Russian).
7. Sarymsakov A. A., Baltava M. M., Nabiev D. S., Rashidova S. Sh., Yugay S. M. Dispersed microcrystalline cellulose and hydrogels based on it. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Plant chemistry], 2014, no. 2, pp. 11–16 (In Russian).
8. Atakhanov A. A. *Polucheniye, struktura, svoystva i tekhnologiya proizvodstva khlopkovoy, mikrokrystallicheskoj i nanotsellyulozy. Avtoref. dis. dokt. tekhn. nauk* [Obtaining, structure, properties and production technology of cotton, microcrystalline and nanocellulose. Abstract of thesis doct. of techn. sci.]. Tashkent, 2016. 31 p.
9. Jian V., Mingen L. Method for preparing microcrystalline cellulose. Patent CN, no. 103726378, 2015.

10. Laptev A. Yu., Laptev Yu. A., Sizov A. I., Pimenov S. D. *Sposob nepreryvnogo gidroliza dlya polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy* [Continuous hydrolysis method for obtaining microcrystalline cellulose]. Patent RU, no. 2018102867, 2018.
11. Manfred J., Bergfeld J. Method for producing microcrystalline cellulose. Patent US, no. 5769934, 1998.
12. Kushnir E. Yu., Autlov S. A., Bazarnova N. G. By obtaining microcrystalline cellulose directly from wood under the influence of microwave radiation. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Plant chemistry], 2014, no. 2, pp. 41–50 (In Russian).
13. Akhmetshin I. R. *Polucheniye mikrokrystallicheskoj 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.
14. Kuznetsov B. N., Danilov V. G., Yatsenkova O. V., Ibragimova E. F. *Sposob polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy iz avtogidrolizovannoy drevesiny* [Method of obtaining microcrystalline cellulose from autohydrolyzed wood]. Patent RU, no. 2395636, 2010.
15. Al-muaikel N. S. The contribution of biopolymers to pharmaceutical industry: Evaluation of cellulose processed from the hollow stems and leaves of common reed. *Eur. Sci. J.*, 2012, no. 8, pp. 58–65.
16. Karmanov A. P., Kocheva L. S., Kiseleva A. A. *Sposob polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy* [Method for producing microcrystalline cellulose]. Patent RU, no. 2147057, 2000.
17. Kocheva L. S., Karmanov A. P., Danilova L. I., Popova M. F. *Sposob polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy* [Method for producing microcrystalline cellulose]. Patent RU, no. 2178033, 2002.
18. Agblevor F. A., Ibrahim M. M., El-Zawawy W. K. Coupled acid and enzyme mediated production of microcrystalline cellulose from corn cob and cotton gin waste. *Cellulose*, 2007, no. 14, pp. 247–256.
19. Suvachittanont S., Ratanapan P. Optimization of microcrystalline cellulose production from corn cob for pharmaceutical industry investment. *J. Chem. Chem. Eng.*, 2013, no. 7, pp. 1136–1141.
20. Suesat J., Suwanruji P. Preparation and properties of microcrystalline cellulose from corn residues. *Adv. Mater. Res.*, 2011, vol. 3, no. 1, pp. 1781–1784.
21. Chauhan H., Foresti M. L., Vázquez A. Nanocellulose patents trends: A comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose. *Recent. Pat. Nanotechnol.*, 2013, no. 7, pp. 56–80.
22. Chuayjuljit S., Su-Uthai S., Tunwattanaseree C., Charuchinda S. Preparation of microcrystalline cellulose from waste-cotton fabric for biodegradability enhancement of natural rubber sheets. *J. Reinf. Plast. Compos.*, 2009, no. 28, pp. 1245–1254.
23. Tikhomirov A. V., Bulanov R. A. *Sposob polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy* [Method for producing microcrystalline cellulose]. Patent RU, no. 2155192, 2000.
24. Battista O. A., Smith P. A. Microcrystalline cellulose. *Industr. Tng. Chem.*, 1962, vol. 54, pp. 20–29.
25. Stupińska H., Iller E., Zimek E. An environment-friendly method to prepare microcrystalline cellulose. *East. Eur.*, 2007, no. 15, pp. 167–172.
26. Steige H., Philipp B. Charakterisierung und Anwendung mikrokrystalliner Zellulose. *Zellstoff und Papier*, 1974, tom 23, № 3, ss. 68–73.
27. Battista O., Smith P. Level-off d.p. cellulose products. Patent US, no. 2978446, 1961.
28. Torlopov M. A., Kuchin A. V., Udoratina E. V. *Sposob polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy* [Method for producing microcrystalline cellulose]. Patent RU, no. 2528261, 2014.
29. Akhmedov M. A., Khidirov Sh. Sh., Rabadanov M. Kh., Kaparova M. Yu. *Sposob polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy* [Method for producing microcrystalline cellulose]. Patent RU, no. 2620797, 2017.
30. Kopeski R., Tsay A. D., Ruzskay T. A. *Sposob polucheniya mikrokrystallicheskoj tsellyulozy* [Method for producing microcrystalline cellulose]. Patent RU, no. 2343160, 2009.
31. Hanna M., Biby G., Miladinov V. Production of microcrystalline cellulose by reactive extrusion. Patent US, no. 6228213, 2001.
32. Ul'masova B. T. *Fiziko-khimicheskiye aspekty pererabotki nizkosortnykh voloknistykh otkhodov tonkovochnistogo khlopka. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Physicochemical aspects of processing low-grade fibrous waste of fine-fiber cotton. Abstract of thesis cand. of techn. sci.]. Dushanbe, 1998. 90 p.
33. Trusovs S. Microcrystalline cellulose. Patent US, no. 6392034, 2002.
34. Olli D., Kari V. *Sposob polucheniya mikrotsellyulozy* [Method for producing microcellulose]. Patent RU, no. 2579395, 2016.
35. Guo-Zhi F., Yue-Xin W., Guang-Sen S., Jun-Tao Y., Jian-Fen L. Preparation of microcrystalline cellulose from rice straw under microwave irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, no. 22, p. 134.

36. Kambli N. D., Mageshwaran V., Patil P. G., Saxena S., Deshmukh R. R. Synthesis and characterization of microcrystalline cellulose powder from corn husk fibres using bio-chemical route. *Cellulose*, 2017, vol. 24, no. 12, pp. 5355–5369.

37. Sunayt V. N. *Polucheniye poroshkovoy tsellyulozy iz drevesnoy massy. Dis. kand. tekhn. nauk* [Getting powdered cellulose from wood pulp. Cand. Diss.]. St. Petersburg, 2019. 134 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 08.10.2020

УДК 665.6

Е. И. Грушова, А. А. Аль-Разуки

Белорусский государственный технологический университет

НОВЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ МАСЛЯНЫХ РАФИНАТОВ

Исследовано влияние нового полярного компонента растворителя на процесс депарафинизации масляных рафинатов методом экстрактивной кристаллизации с применением в качестве растворителя композиции циклогексанон – толуол. Установлено, что при использовании нового растворителя разделение масляного рафината на депарафинизат и гач проходит селективнее в сравнении с промышленным растворителем ацетон – толуол. В результате увеличивается выход депарафинизата, а в гаче возрастает содержание твердых парафиновых углеводородов.

Ключевые слова: масляный рафинат, депарафинизация, растворитель, циклогексанон, толуол, парафин, парафиновый концентрат.

Для цитирования: Грушова Е. И., Аль-Разуки А. А. Новый растворитель для низкотемпературной депарафинизации масляных рафинатов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 51–56.

E. I. Grushova, A. A. Al-Razoqi

Belarusian State Technological University

NEW SOLVENT FOR LOW TEMPERATURE DEPARAFFINIZATION OF OIL RAFFINATES

The influence of the solvent's new polar component on the dewaxing process of oil raffinates by the method of extractive crystallization using a cyclohexanone – toluene composition as a solvent was studied. It has been found that when using a new solvent, the separation of the oil raffinate into dewaxed and slack wax is more selective in comparison with the industrial solvent acetone – toluene. As a result, the yield of dewaxing product increases, and the content of solid paraffinic hydrocarbons in the gache increases.

Key words: oil raffinate, dewaxing, solvent, cyclohexanone, toluene, paraffin, paraffin concentrate.

For citation: Grushova E. I., Al-Razoqi A. A. New solvent for low temperature deparaffinization of oil raffinates. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 51–56 (In Russian).

Введение. Низкотемпературные свойства базовых минеральных масел определяются в основном присутствием в прямогонных масляных дистиллятах парафиновых углеводородов нормального и слаборазветвленного строения, которые обладают высокими значениями температуры кристаллизации. Поэтому при понижении температуры нефтяного масла быстро уменьшается его подвижность, а парафиновые углеводороды кристаллизуются и выпадают в осадок.

Существует ряд способов понижения температуры застывания нефтяного масла [1–4]. Это снижение температуры конца кипения масляного дистиллята, смешение с более легким дистиллятом, введение депрессорных присадок, выделение парафиновых углеводородов из масляных фракций или изменение их состава.

В настоящее время наиболее эффективным методом получения низкозастывающих минеральных масел являются процессы каталитической гидродепарафинизации, которые не связаны с потерей нефтепродуктов [5–10]. В этих процессах в присутствии водорода на специальных

металлосодержащих цеолитных катализаторах при повышенных давлении и температуре происходят химические преобразования углеводородов масляных фракций за счет протекания в основном реакций гидрокрекинга, изомеризации, гидрирования, гидроциклизации. В результате снижается температура потери текучести масляного сырья. Однако в этом случае существенно сокращается сырьевая база для получения очень важного нефтепродукта – твердого парафина. Поэтому в промышленности используются и традиционные процессы сольвентной депарафинизации, где удаление твердых парафинов из масляных фракций осуществляется при их охлаждении в смеси с избирательными растворителями [2, 11–13]. Наиболее широко в качестве последних применяют кетон-ароматические смеси (метилэтилкетон – толуол, ацетон – толуол). Получает распространение кетонный растворитель – смесь метилэтилкетона с метилизобутилкетонам [11]. Эффективность выделения твердых углеводородов из масляных фракций зависит от типа используемого кетона

и его содержания в растворителе [13]. С увеличением молекулярной массы кетона и степени его разветвления выход депарафинированного масла возрастает, снижается температура застывания масла, быстрее осуществляется фильтрация, так как улучшается структура образующихся кристаллов твердых углеводородов. Варьируя соотношение компонентов в растворителе, можно подвергать депарафинизации масла любой вязкости и фракционного состава при различных температурах процесса от -10 до -15°C (обычная депарафинизация) или от -30°C и ниже (глубокая депарафинизация). Однако чем ниже температура депарафинизации, тем большее количество ценных компонентов масел будет выделяться вместе с парафиновыми углеводородами и, соответственно, тем меньше будет выход базового масла.


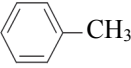
В связи с вышеизложенным для регулирования степени очистки масла от парафиновых углеводородов учитывают и варьируют ряд факторов процесса депарафинизации: пределы выкипания сырья, природу и состав растворителя, соотношение растворителя к сырью, температуру фильтрации, скорость охлаждения, способ ввода растворителя [14]. Однако в основном перечисленные приемы могут или усложнить технологию депарафинизации, или существенно увеличить затраты на это производство. По-видимому, более рациональным способом повышения селективности выделения твердых парафинов из масляных фракций является использование в процессе низкотемпературной депарафинизации нового, эффективного, относительно доступного с точки зрения стоимости и масштабов производства растворителя или модифицирующей добавки.

В данной работе в качестве полярного компонента растворителя процесса депарафинизации был исследован циклогексанон, который получают в промышленности окислением циклогексана при производстве капролактама.

Основная часть. Депарафинизации подвергали рафинаты, полученные при селективной очистке N-метилпирролидоном вакуумных дистиллятов ВД-1, ВД-2, ВД-3 и ВД-4, выделенных в ОАО «Нафтан» (Новополоцк) при вакуумной перегонке мазута. Депарафинизацию проводили на лабораторной установке периодического действия при температуре -15°C и соотношении растворитель : масляный рафинат, равном 3 : 1 мас. ч. В качестве растворителя использовали смесь циклогексанона с толуолом и смесь ацетона с толуолом, в которых содержание толуола было одинаковым и составляло 40 об. ч. Это позволило обеспечить оптимальный режим процесса депарафинизации [1–4], а также сопоставлять эффективность воздействия растворителей на процесс депарафинизации при равных условиях.

Таблица 1

Свойства растворителей процесса депарафинизации [15, 16]

Показатель	Ацетон	Циклогексанон	Толуол
Структурная формула	$\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ \parallel O		
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	56,24	155,60	110,626
Плотность ρ_4^{20}	0,7908	0,9478	0,8669
Показатель преломления n_D^{20}	1,3591	1,4507	1,4969
Дипольный момент D	2,84	2,90	0,37
Температура вспышки, $^\circ\text{C}$	-18	40	4
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	-94,6	-40,2	-95,0

В табл. 1 и 2 приведены основные свойства применяемых растворителей [12, 13] и результаты депарафинизации рафинатов ($R_{ВД-1}$, $R_{ВД-2}$, $R_{ВД-3}$, $R_{ВД-4}$).

Таблица 2

Результаты депарафинизации масляных рафинатов

Показатель	Сырье для депарафинизации							
	$R_{ВД-1}$		$R_{ВД-2}$		$R_{ВД-3}$		$R_{ВД-4}$	
	Ацетон – толуол	Циклогексанон – толуол	Ацетон – толуол	Циклогексанон – толуол	Ацетон – толуол	Циклогексанон – толуол	Ацетон – толуол	Циклогексанон – толуол
Номер опыта	1.1	1.2	2.1	2.2	3.1	3.2	4.1	4.2
Выход депарафинизата, мас. %	90,26	91,17	92,88	92,95	91,22	92,32	92,00	93,19
Показатель преломления депарафинизата n_D^{50}	1,4705	1,4699	1,4728	1,4722	1,4760	1,4755	1,4786	1,4774
Вязкостно-температурная характеристика депарафинизата v_{50}/v_{60} (v_{50}/v_{70}^*)	1,87	1,73	2,11	2,07	1,38	1,31	1,36*	1,29*

Окончание табл. 2

Показатель	Сырье для депарафинизации							
	РВД-1		РВД-2		РВД-3		РВД-4	
	Ацетон – толуол	Циклогексанон – толуол	Ацетон – толуол	Циклогексанон – толуол	Ацетон – толуол	Циклогексанон – толуол	Ацетон – толуол	Циклогексанон – толуол
Температура плавления гача, °С	51	52	55	56	60	62	61	64
Соотношение <i>n</i> -парафины : <i>i</i> -парафины в гаче	2,55	2,95	1,61	2,62	0,87	1,36	0,47	0,86

Согласно данным, представленным в табл. 2, использование циклогексанона в составе растворителя позволяет повысить селективность выделения твердых углеводородов из рафинатов. Это подтверждается более высокими температурой плавления гачей и соотношением *n*-парафинов к *i*-парафинам в гаче, определяемым по данным хроматографического анализа [17]. В результате увеличивается выход депарафинизата, снижаются его показатель преломления и вязкостно-температурная характеристика.

Для оценки эффективности замены ацетона на циклогексанон в составе растворителя для экстрактивной кристаллизации был также исследован структурно-групповой состав депарафинированного масла методом ИК-спектроскопии [18, 19].

В табл. 3 представлен структурно-групповой состав полученных образцов базового масла. Интерпретацию полос поглощения проводили в соответствии с данными работ [20, 21]. Использование в составе растворителя низкотемпературной депарафинизации циклогексанона вместо ацетона позволяет снизить содержание в депарафинизате парафиновых структур как линейного, так и разветвленного строения. Несколько сокращается содержание в масле и ароматических структур, но при этом практически не меняется степень их замещенности.

Таблица 3

Спектральные коэффициенты

Спектральный коэффициент	Образец депарафинизата							
	1.1	1.2	2.1	2.2	3.1	3.2	4.1	4.2
$C_{A_1} = \frac{D_{1600}}{D_{1460}}$	1,7	1,6	1,8	1,6	1,6	1,6	1,7	1,3
$C_{A_2} = \frac{D_{810}}{D_{1600}}$	0,9	0,9	0,9	1,0	0,9	1,0	0,9	0,9
$C_{II} = \frac{D_{720}}{D_{1600}}$	1,3	1,1	1,4	1,3	1,3	1,2	1,3	1,0
$C_p = \frac{D_{1380}}{D_{1460}}$	1,2	1,1	1,2	1,1	1,6	1,1	1,6	0,9

Для определения различия между гачем и парафином нормального строения и для ориентировочной оценки состава гача рассчитывали число симметрии S_w [22] по формуле

$$S_w = 2 \cdot 10^3 \cdot (n_D^{90} - 1,4000) - 0,84 \cdot t_{пл},$$

а также содержание парафинов нормального строения в гаче по следующей формуле [23]:

$$100 \cdot S_w = S_{wп} \cdot x + (100 - x) \cdot S_{wн},$$

где S_w – число симметрии для гача; $S_{wп}$ – число симметрии для парафиновых углеводородов нормального строения ($S_{wп} = 5$) [24]; x – содержание парафинов нормального строения в гаче, мас. %; $S_{wн}$ – число симметрии для изо- и циклопарафиновых углеводородов ($S_{wн} = 30$) [24].

Результаты определений представлены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика образцов гачей

Номер опыта	n_D^{90}	S_w	x
1.1	1,4240	5,2	99,2
1.2	1,4244	5,1	99,6
2.1	1,4258	5,4	98,4
2.2	1,4262	5,4	98,4
3.1	1,4280	5,6	97,6
3.2	1,4289	5,7	97,2
4.1	1,4285	5,8	96,8
4.2	1,4268	5,8	96,8

В соответствии с данными, приведенными в табл. 4, структура выделенных из рафинатов гачей в основном представлена парафиновыми углеводородами нормального строения. С увеличением молекулярной массы перерабатываемых рафинатов наблюдается незначительное снижение количества этих структур за счет увеличения содержания парафиновых структур изостроения. Согласно работам [25, 26], обусловлено это тем, что при увеличении молекулярной массы углеводородов уменьшается влияние разветвления на их свойства.

Закключение. В результате проведенных исследований установлено, что замена ацетона на

доступный реагент – циклогексанон в составе растворителя для низкотемпературной депарафинизации масляных рафинатов позволяет повысить эффективность процесса за счет увеличения выхода депарафинированного масла и улучшения

качества выделяемого гача – сырья для получения твердых парафинов, так как повышается содержание в нем твердых углеводородов и их температура плавления, а также содержание в них парафиновых структур нормального строения.

Список литературы

1. Разработка эффективной технологии производства зимнего дизельного топлива / И. П. Афанасьев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 4. С. 22–26.
2. As'ad A. M., Yeneneh A. M., Obanijesu E. O. Solvent dewaxing of heavy crude oil with methyl ethyl ketone // J. Pet. Environ. Biotechnol. 2015. Vol. 6, issue 2. P. 2–5.
3. Получение низкозастывающих нефтепродуктов методами депарафинизации / Р. Р. Гайнуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 10. С. 257–265.
4. Способы интенсификации процесса сольвентной депарафинизации масляного сырья / С. А. Антонов [и др.] // Нефтяное хозяйство. 2017. № 10. С. 70–72.
5. Lee S. W., Ihm S.-K. Hydroisomerization and hydrocracking over platinum loaded ZSM-23 catalysts in the presence of sulfur and nitrogen compounds for the dewaxing of diesel // Fuel. 2014. Vol. 134. P. 237–243.
6. El Naggar A. M. A., Mostafa M. S., Zaky M. T. New trend for the pour point depression of a waxy petroleum fraction with in-situ desulphurization using (O_2H & OH) radicals coupled with nanoparticles of titanium compounds // Fuel. 2016. Vol. 180. P. 218–227.
7. Герасимов Д. Н. Изодепарафинизация нефтяного сырья на платиновых цеолитсодержащих катализаторах: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Объединенный центр исследований и разработок. М., 2014. 134 л.
8. Исследование масляных фракций из нефти месторождения Апшерон и их переработка / Ф. И. Самедова [и др.] // Нефтегазовые технологии. 2015. № 7. С. 51–54.
9. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы / Р. Р. Алиев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 2016. № 1. С. 3–8.
10. Получение базовых масел III группы качества по классификации API из тяжелого углеводородного сырья с применением гидрокаталитических процессов / Р. Р. Закиева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 18. С. 209–212.
11. Гиматдинов Р. Р., Фахрутдинов Р. З. Состояние производства базовых масел в России // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19, № 11. С. 58–63.
12. Совершенствование процесса депарафинизации рафинатов на масляном производстве / И. О. Шавалиев [и др.] // Башкирский химический журнал. 2016. Т. 23, № 2. С. 66–70.
13. Низкотемпературная депарафинизация масел в присутствии индивидуального растворителя / М. В. Курбатова [и др.] // Вестник АНГТУ. 2018. Т. 1, № 12. С. 69–72.
14. Капустин В. М., Тонконогов Б. П., Фукс И. Г. Технология переработки нефти. В 4 ч. Ч. 3. Производство нефтяных смазочных масел. М.: Химия, 2014. 328 с.
15. ChemPort.Ru. URL: <http://www.chemport.ru/> (дата обращения: 23.10.2020).
16. Дипольные моменты некоторых веществ. URL: http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/12_obshchie_svedeniya/6106 (дата обращения: 24.10.2020).
17. Карпенко О. В., Грушова Е. И. Интенсификация процесса выделения твердого парафина из нефтяного сырья методом статической кристаллизации // Труды БГТУ. 2016. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 54–58.
18. Растворитель для депарафинизации рафинатов, выделенных из масляных дистиллятов нефти / Е. И. Грушова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Хим. технологии, биотехнологии, геоэкология. 2017. № 2. С. 60–63.
19. Иванова П. В., Сафиева Р. З., Камелев В. Н. ИК-спектметрия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13, № 4. С. 869–874.
20. Изучение состава и свойств нефти месторождения Апшерон и ее остаточных фракций / Ф. И. Самедова [и др.] // АвтоГазоЗаправочный комплекс + альтернативное топливо. 2015. № 4 (97). С. 14–16.
21. Grushova E. I., Al-Razoqi A. A., Alrashedi A. R. The effect of cyclohexanol in extraction processes in the production of mineral oils // International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering (IJPE). 2017. Vol. 3, issue 4. P. 78–80.
22. Грушова Е. И., Ушева О. А., Аль-Разуки А. А. Использование метил-трет-бутилового эфира в экстракционных процессах переработки масляных фракций нефти // Труды БГТУ. Сер. 2, Хим. технологии, биотехнологии, геоэкология. 2019. № 1. С. 32–36.

23. Гольдберг Д. О. Контроль производства масел и парафинов. М.: Химия, 1964. 120 с.
24. Нигматуллин В. Р. Совершенствование процессов производства парафинов и церезинов и разработка математической модели растворимости твердых углеводородов в кетон-ароматических растворителях: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.2007 / Уфимский государственный нефтехимический университет. Уфа, 2000. 128 л.
25. Переверзев А. А., Богданов П. Ф., Рошин Ю. А. Производство парафинов. М.: Химия, 1973. 224 с.
26. Нуруллаев А. А., Мурадов М. Н., Сатторов М. О. Исследования зависимости свойств нефтяных масел от их состава // Наука и образование сегодня. 2016. № 4 (5). С. 7–8.

References

1. Afanas'yev I. P., Lebedev B. P., Talalayev S. Yu., Ishmurzin A. V. Development of an effective technology for the production of winter diesel fuel. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2014, no. 4, pp. 22–26 (In Russian).
2. As'ad A. M., Yeneneh A. M., Obanijesu E. O. Solvent dewaxing of heavy crude oil with methyl ethyl ketone. *J. Pet. Environ. Biotechnol.*, 2015, vol. 6, issue 2, pp. 2–5.
3. Gaynullin R. R., Gizyatullin E. T., Solodova N. P., Abdullin A. I. Obtaining low-solidifying oil products by dewaxing methods. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013, vol. 16, no. 10, pp. 257–265 (In Russian).
4. Antonov S. A., Kosareva O. A., Zaglyadova S. V., Rudyak K. A., Dogadin O. B. Methods for intensifying the process of solvent dewaxing of oil raw materials. *Neftyanoye khozyaystvo* [Oil industry], 2017, no. 10, pp. 70–72 (In Russian).
5. Lee S. W., Ihm S.-K. Hydroisomerization and hydrocracking over platinum loaded ZSM-23 catalysts in the presence of sulfur and nitrogen compounds for the dewaxing of diesel. *Fuel*, 2014, vol. 134, pp. 237–243.
6. El Naggar A. M. A., Mostafa M. S., Zaky M. T. New trend for the pour point depression of a waxy petroleum fraction with in-situ desulphurization using (O₂H & OH) radicals coupled with nanoparticles of titanium compounds. *Fuel*, 2016, vol. 180, pp. 218–227.
7. Gerasimov D. N. *Izodeparafinizatsiya neftyanogo syr'ya na platinovykh tseolitsoderzhashchikh katalizatorakh. Dis. kand. tekhn. nauk* [Isodewaxing of petroleum feedstock on platinum zeolite-containing catalysts. Cand. Diss.]. Moscow, 2014. 134 p.
8. Samedova F. I., Gasanova R. Z., Logmanova S. B., Aliev B. M., Abdullaeva Yu. A., Shakhverdiyeva A. F. Study oil fractions from oil from the Absheron field and their processing. *Neftegazovyye tekhnologii* [Oil and gas technologies], 2015, no. 7, pp. 51–54 (In Russian).
9. Aliyev R. R., Kiseleva T. P., Posokhova O. M., Tselyutina M. I. Catalytic dewaxing: state and prospects. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2016, no. 1, pp. 3–8 (In Russian).
10. Zakiyeva R. R., Petrov S. M., Kayukova G. P., Bashkirtseva N. Yu. Obtaining base oils of III quality group according to API classification from heavy hydrocarbon feedstock using hydrocatalytic processes. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2014, vol. 17, no. 18, pp. 209–212 (In Russian).
11. Gimatdinov R. R., Fakhruddinov R. Z. The state of production of base oils in Russia. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2016, vol. 19, no. 11, pp. 58–63 (In Russian).
12. Shavaliyev I. O., Belousova O. Yu., Kutepov B. I., Yapayev R. Sh. Improving the process of dewaxing raffinates on the oil industry. *Bashkirskiy khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2016, vol. 23, no. 2, pp. 66–70 (In Russian).
13. Kurbatova M. V., Cherentsova M. I., Raskulova T. V., Fereferof M. Yu., Ryabtsov A. Yu. Low temperature dewaxing of oils in presence individual solvent. *Vestnik AnGTU* [AnSTU Bulletin], 2018, vol. 1, no. 12, pp. 69–72 (In Russian).
14. Kapustin V. M., Tonkonogov B. P., Fuks I. G. *Tekhnologiya pererabotki nefti. V 4 chastyakh. Ch. 3. Proizvodstvo neftnykh smazochnykh masel* [Oil refining technology. Part 3. Production of petroleum lubricating oils]. Moscow, Khimiya Publ., 2014. 328 p.
15. ChemPort.Ru. Available at: <http://www.chemport.ru/> (accessed 23.10.2020).
16. *Dipol'nyye momenty nekotorykh veshchestv* [Dipole moments of some substances]. Available at: http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/12_obshchie_svedeniya/6106 (accessed 24.10.2020).
17. Karpenko O. V., Grushova E. I. Intensification of the process of separating paraffin wax from crude oil by the method of static crystallization. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 54–58 (In Russian).

18. Grushova E. I., Al-Razoqi A. A., Karpenko O. V., Alrashedi A. R., Poleshko A. V. Solvent for dewaxing raffinate extracted from distillate oil. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2017, no. 2, pp. 60–63 (In Russian).

19. Ivanova P. V., Safiyeva R. Z., Kamelev V. N. IR spectrometry in the analysis of oil and oil products. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2008, vol. 13, no. 4, pp. 869–874 (In Russian).

20. Samedova F. I., Nadzhafova M. A., Akhmedbekova S. F., Abdullayeva Yu. A., Shakhverdiyeva A. F. Study of the compositions and properties of Absheron oil field and its residuals fractions. *AvtoGazoZapravochnyy kompleks + al'ternativnoye toplivo* [Autogas filling complex + alternative fuel], 2015, no. 4 (97), pp. 14–16 (In Russian).

21. Grushova E. I., Al-Razoqi A. A., Alrashedi A. R. The effect of cyclohexanol in extraction processes in the production of mineral oils. *International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering (IJPPE)*, 2017, vol. 3, issue 4, pp. 78–80.

22. Grushova E. I., Usheva O. A., Al-Razoqi A. A. The use of methyl tert-butyl ether in the extraction processes of refining oil fractions of oil. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2019, no. 1, pp. 32–36 (In Russian).

23. Gol'dberg D. O. *Kontrol' proizvodstva masel i parafinov* [Control over the production of oils and paraffins]. Moscow, Khimiya Publ., 1964. 120 p.

24. Nigmatullin V. R. *Sovershenstvovaniye protsessov proizvodstva parafinov i tserezinov i razrabotka matematicheskoy modeli rastvorimosti tverdykh uglevodorodov v keton-aromaticheskikh rastvoritelyakh. Dis. kand. tekhn. nauk* [Improving Paraffin and Ceresin Production Processes and Developing a Mathematical Model for Solubility of Solid Hydrocarbons in Ketone-Aromatic Solvents. Cand. Diss.]. Ufa, 2000. 128 p.

25. Pereverzev A. A., Bogdanov P. F., Roshchin Yu. A. *Proizvodstvo parafinov* [Paraffin production]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 224 p.

26. Nurullayev A. A., Murodov M. N., Sattorov M. O. Studies of the dependence of the properties of petroleum oils on their composition. *Nauka i obrazovaniye segodnya* [Science and education today], 2016, no. 4 (5), pp. 7–8 (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

Аль-Разуки Ахмед Аднан – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ahmed_adnan19@yahoo.com

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

Al-Razoqi Ahmed Adnan – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ahmed_adnan19@yahoo.com

Поступила 28.10.2020

УДК 665.65

Е. И. Грушова, М. В. Станько, И. Н. Хатько
Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО ГУДРОНА

Приводятся результаты исследования процесса окисления нефтяного гудрона в присутствии добавки модификатора. В качестве последней использовали побочный продукт пиролиза легких углеводородов – тяжелую смолу пиролиза в количестве 10 мас. % от окисляемого гудрона. Битум получали окислением гудрона кислородом воздуха при 200°C в течение 6 ч. Анализ продуктов окисления позволил установить, что на их качество (температуру размягчения, пенетрацию), структурно-групповой состав, исследованный методом ИК-спектроскопии, воздействует добавка тяжелой смолы пиролиза. Наличие в смоле соединений с ненасыщенными связями даже при отсутствии инициаторов (или катализаторов) и относительно мягких условиях окисления способствует структурированию окисляемого гудрона.

Обработка исходной сырьевой смеси СВЧ-излучением несколько усиливает этот эффект, по-видимому, за счет изменения дисперсионного состояния исходного сырья.

Ключевые слова: гудрон, модификатор, тяжелая смола пиролиза, окисление, СВЧ-излучение, битум.

Для цитирования: Грушова Е. И., Станько М. В., Хатько И. Н. Влияние тяжелой смолы пиролиза на процесс окисления нефтяного гудрона // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 57–62.

E. I. Grushova, M. V. Stan'ko, I. N. Khat'ko
Belarusian State Technological University

INFLUENCE OF HEAVY PYROLYSIS RESIN ON THE PROCESS OF OIL TAR OXIDATION

The results of the study of the process of oil tar oxidation in the presence of a modifier additive are presented. The latter was used as a by – product of pyrolysis of light hydrocarbons-heavy pyrolysis resin in the amount of 10 wt. % of the oxidized tar. Bitumen was obtained by oxidation of tar with air oxygen at 200°C for 6 hours. Analysis of the oxidation products allowed us to establish that their quality (softening temperature, penetration), structural and group composition, studied by IR spectrometry, is affected by the addition of heavy pyrolysis resin. The presence of compounds with unsaturated bonds in the resin, even in the absence of initiators (or catalysts) and relatively soft oxidation conditions, contributes to the structuring of the oxidized tar.

Treatment of the initial raw material mixture with microwave radiation somewhat enhances this effect, apparently due to changes in the dispersion state of the raw material.

Key words: tar, modifier, heavy pyrolysis resin, oxidation, microwave radiation, bitumen.

For citation: Grushova E. I., Stan'ko M. V., Khat'ko I. N. Influence of heavy pyrolysis resin on the process of oil tar oxidation. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 57–62 (In Russian).

Введение. Повышение эффективности переработки нефти и качества выпускаемых нефтепродуктов, к которым относятся и нефтяные битумы, – это основные задачи, которые стоят перед современной нефтепереработкой. В связи с этим важное значение имеют исследования, направленные на разработку рациональных методов совершенствования технологии производства нефтяного битума как одного из наиболее распространенных инженерно-строительных материалов.

В настоящее время для регулирования качества битума используют различные технологические приемы, среди которых можно выделить следующие [1–17]:

– применение в качестве компонентов сырья или добавок к сырью продуктов, содержащих в большом количестве смолисто-асфальтеновые вещества, полициклические ароматические углеводороды (асфальты деасфальтизации, экстракты селективной очистки масел, гудроны, тяжелые остатки каталитического крекинга, остатки висбрекинга);

– использование веществ, катализирующих или инициирующих процесс окисления гудрона и, соответственно, не только ускоряющих процесс, но и влияющих на свойства получаемого продукта (хлорид железа, катализаторный шлам производства капролактама, циклогексанон);

– введение добавок функционализированных соединений, обеспечивающих структурирование нефтяной дисперсной системы за счет образования новых химических связей (многоатомные спирты, диизоцианаты);

– активация исходного нефтехимического сырья воздействием энергетических, электромагнитных, акустических полей;

– модификация битумов полимерами, адгезионными добавками для коррекции физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик товарной продукции;

– совершенствование аппаратурного оформления технологического процесса получения битума.

Для улучшения качества окисленного битума чаще всего используются методы компаундирования товарного битума с полимерами [3–5]. Оценка этого направления с технической и экономической точек зрения приводит к выводу, что полимерные добавки (компоненты) должны быть доступны и рентабельны в применении, не разрушаться и хорошо совмещаться с битумом при смешении на обычном оборудовании при температурах, традиционных для приготовления асфальтобетонных смесей, а также в реальных условиях эксплуатации дорожных покрытий.

Кроме того, использование в составе битумных вяжущих полимеров существенно повышает их себестоимость как за счет высокой стоимости вводимого в битум компонента, так и за счет более энергоемкой технологии совмещения битума с полимером [1, 2]. Однако полимерные компоненты вяжущего в преобладающем большинстве случаев не взаимодействуют химически с молекулами битума и, соответственно, не оказывают влияние на процесс окисления, а только модифицируют свойства конечного продукта. Чтобы обеспечить совместимость тех или иных составляющих битума с полимером, требуется специальная научная проработка, оптимизация условий и т. п.

В связи с вышеизложенным интерес, по-видимому, представляет направление технологии получения окисленного битума, основанное на окислении сырья совместно с модифицирующими добавками, которые влияют на дисперсное состояние и реакционную способность сырья [6, 7, 12, 13].

Основная часть. В данной работе стояла задача исследовать в роли аддитива-модификатора окисляемого гудрона тяжелую смолу пиролиза (ТСП). Для совместного окисления с гудроном использовали образец ТСП, полученной на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» (Новополоцк), основные показатели которой представлены в табл. 1.

ТСП легких углеводородов составляет около 20% жидких продуктов пиролиза. Относительно высокое содержание в ТСП ароматических углеводородов, особенно полициклических,

и достаточно высокое значение йодного числа, указывающее на значительное содержание непредельных углеводородов, свидетельствует о склонности ТСП к реакциям конденсации, полимеризации с образованием продуктов, обладающих высокими связующими свойствами [7].

Таблица 1

Основные показатели тяжелой смолы пиролиза

Показатель	Значение показателя
Плотность при 20°C, г/см ³	1,045
Кинематическая вязкость при 50°C, мм ² /с	15,6
Температура перегонки 3% объема, °C	195
Доля отгона при 340°C, мас. %	56,5
Массовая доля воды, %	0,12
Массовая доля механических примесей, %	0,0089
Содержание серы, мас. %	0,037
Йодное число, г I ₂ /100 г	58,8

Смесь гудрона с ТСП получали путем перемешивания компонентов при температуре 70°C. Полученную смесь подвергали окислению по известной методике [12, 13] при 200°C, т. е. в относительно мягких условиях, или перед окислением обрабатывали ее СВЧ-полем частотой 2450 МГц в микроволновой печи в течение 7 мин с целью деструкции надмолекулярных образований.

Как известно [18, 19], адгезия (прилипаемость) битума к минеральному материалу зависит от полярности его компонентов. В процессе окисления гудрона наибольшее накопление кислородсодержащих соединений (карбоновых кислот, эфиров), т. е. полярных соединений, наблюдается при температурах до 230°C. При дальнейшем повышении температуры окисления возрастает доля кислорода, участвующего в образовании воды. Повысить степень структурирования продукта при окислении возможно, если в процессе используются функционализированные аддитивы-модификаторы, способные вступать в реакции с компонентами продукта окисления, например многоатомные спирты [12]. Исходя из химического состава, ТСП может обладать такой способностью.

Основные результаты исследования гудрона с добавкой представлены на рис. 1, 2.

Согласно графическим данным, введение в окисляемый гудрон добавки ТСП в количестве 10 мас. % позволяет интенсифицировать процесс. При окислении в течение 6 ч получаем продукт, который по значениям температуры размягчения и пенетрации при 25°C соответствует требованиям EN 12591 (температура размягчения 43–51°C, пенетрация 70–100). СВЧ-активация окисляемого сырья на протяжении 7 мин позволяет несколько повысить температуру размягчения, по-видимому, за счет изменения дисперсности окисляемой системы.

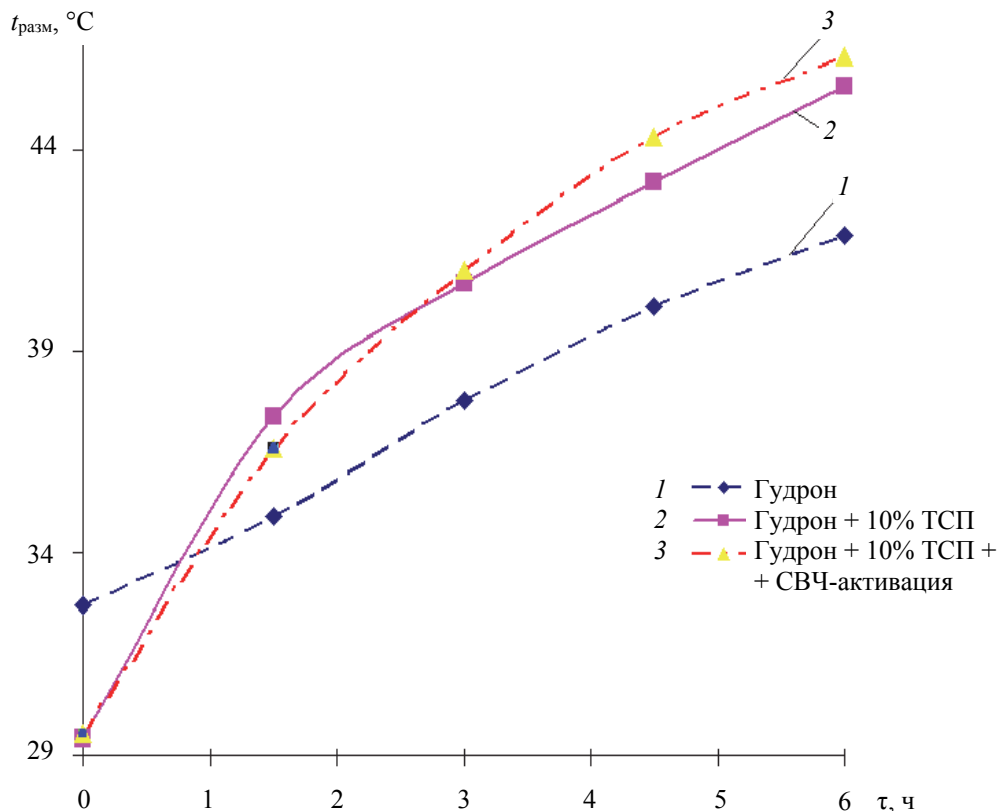


Рис. 1. Зависимость температуры размягчения $t_{разм}$ от времени окисления τ

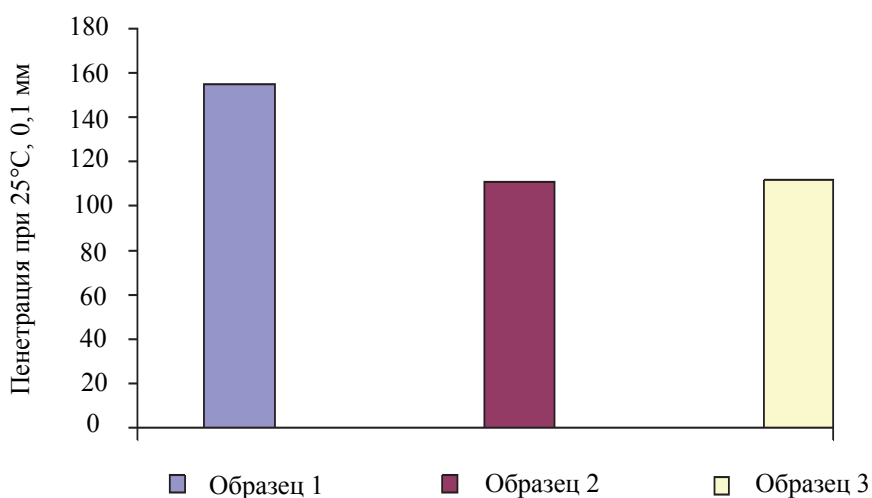


Рис. 2. Пенетрация образцов битума, полученных окислением гудрона (образец 1), гудрона с 10 мас. % ТСП (образец 2), гудрона с 10 мас. % ТСП, прошедшего СВЧ-активацию (образец 3)

Результаты исследований структурно-группового состава исходных и конечных продуктов процесса окисления методом ИК-спектроскопии, выполненные по известной методике [20], приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что обработка исходных компонентов сырья СВЧ-излучением практически не влияет на структурно-групповой состав ТСП (опыты № 3 и 4), а вот в гудроне несколько возрастает условное содержание ароматических

структур (опыты № 1 и 2). По-видимому, при воздействии на гудрон СВЧ-лучами в некоторой степени разрушаются надмолекулярные агрегаты различных размеров, образованные полициклическими ароматическими структурами, асфальтенами, и одновременно при этом высвобождаются из этих ассоциатов ранее «замкнутые» в них соединения. Этот же эффект проявляется и при обработке смеси гудрона с ТСП СВЧ-излучением перед окислением.

Таблица 2

Структурно-групповой состав продуктов, определенный методом ИК-спектроскопии

Номер опыта	Продукт	Спектральные коэффициенты					
		β_{1460}^{1600}	β_{1600}^{720}	β_{1600}^{812}	β_{1460}^{1380}	β_{1460}^{1030}	β_{1460}^{1700}
1	Гудрон	1,01	0,95	0,60	0,22	0,22	0,05
2	Гудрон (после СВЧ-активации)	1,09	0,90	0,64	0,23	0,25	0,07
3	ТСП	0,62	1,24	0,46	0,92	0,57	0,12
4	ТСП (после СВЧ-активации)	0,62	1,23	0,46	0,92	0,57	0,13
5	Гудрон + 10 мас. % ТСП (после СВЧ-активации)	1,07	1,00	0,59	0,21	0,23	0,05
6	Битум из гудрона	1,14	0,77	0,63	0,23	0,26	0,11
7	Битум из смеси гудрон + 10 мас. % ТСП	1,16	0,82	0,60	0,22	0,25	0,09
8	Битум из смеси гудрон + 10 мас. % ТСП (после СВЧ-активации)	1,52	0,68	0,58	0,17	0,26	0,10

В результате полученный продукт, т. е. окисленный битум, содержит больше ароматических структур по отношению к парафиновым структурам (β_{1460}^{1600} в опыте № 8 больше, чем β_{1460}^{1600} в опыте № 7), что и обуславливает увеличение температуры плавления битумного вяжущего.

Заключение. Согласно результатам проведенных исследований, при окислении гудрона в относительно мягких условиях (температура окисления 200°C, время окисления 6 ч) совместно с добавкой ТСП последняя позволяет несколько повысить долю ароматических структур

в окисляемом гудроне, но это в большей степени связано с увеличением полизамещенных моно- и бициклических углеводородов. Использование при подготовке сырья к окислению СВЧ-излучения позволяет интенсифицировать этот процесс в основном за счет изменения структуры дисперсной системы, сопровождающейся разрушением ассоциативных образований и, соответственно, более благоприятными условиями участия в окислении соединений парафинонафтенного осадка.

Список литературы

1. Окисление остаточных нефтяных дисперсных систем с повышенным содержанием ароматических углеводородов / С. В. Дезорцев [и др.] // Башкирский химический журнал. 2015. Т. 22, № 1. С. 38–45.
2. Интенсификация процесса окисления нефтяного битума / П. К. Змиевский [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 1991. № 11. С. 5–6.
3. Усов Б. А., Горбунова Т. Н. Современные технологии производства дорожных битумов // Системные технологии. 2017. № 22. С. 67–72.
4. Получение окисленного битума на основе модифицированного гудрона / Р. А. Кемалов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. № 7. С. 21–24.
5. Гохман Л. М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС. М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2004. 310 с.
6. Джумаева О., Солодова Н. Л., Емельянычева Е. А. Компаундирование в технологиях получения битумов // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19, № 5. С. 43–48.
7. Куцуев К. А., Будник В. А. Исследование возможности вовлечения тяжелой пиролизной смолы ЭП-300 в сырье установки производства битумов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 10. С. 14–18.
8. Висбрекинг – остатки как компоненты сырья дорожных битумов / Н. Ю. Белоконь [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 2001. № 6. С. 8–10.
9. Вавула Л. В., Ельцев И. П., Ткачев С. М. Возможности получения дорожных битумов улучшенного качества в ОАО «Мозырский НПЗ» // Мир нефтепродуктов. 2007. № 8. С. 20–21.
10. Получение дорожных битумов улучшенного качества на Сызранском НПЗ / В. А. Тыщенко [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 7. С. 23–26.
11. Использование экстракта селективной очистки в качестве компонента сырьевой смеси при получении окисленного битума / В. Г. Рябов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 3. С. 18–21.
12. Влияние добавки пентаэритрита на свойства нефтяного битумного вяжущего / Е. И. Грушова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Хим. технологии, биотехнологии, геоэкология. 2019. № 2 (223). С. 86–89.
13. Модификация свойств дорожных вяжущих полимерными отходами / О. В. Куис [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Хим. технологии, биотехнологии, геоэкология. 2017. № 2 (199). С. 64–68.

14. Модификация окислительных колонн установки производства битумов / Н. Ю. Белоконь [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 4. С. 45–47.
15. Получение окисленных битумов улучшенного качества / С. П. Яковлев [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 2003. № 1–2. С. 48–51.
16. Реконструкция окислительного узла битумной установки / А. А. Пранович [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 2000. № 12. С. 45–46.
17. Абишев А. А., Загидуллин С. Х. Современные отечественные способы улучшения работы окислительных колонн производства нефтебитумов // Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. 2008. № 8. С. 123–130.
18. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 1973. 432 с.
19. Пажитнова Н. П., Гуревич И. Л. Кислородсодержащие функциональные группы в окисленных битумах // Нефтепереработка и нефтехимия. 1969. № 7. С. 8–10.
20. Применение ИК-спектроскопии в исследовании нефтей / Л. В. Иванова [и др.] // Труды РГУ им. И. М. Губкина. 2010. № 2. С. 76–80.

References

1. Dezortsev S. V., Telyashev E. G., Petrov A. V., Famutdinov R. N. Oxidation of residual oil dispersed systems with a high content of aromatic hydrocarbons. *Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2015, vol. 22, no. 1, pp. 38–45 (In Russian).
2. Zmieviskiy P. K. Intensification of the process of oxidation of petroleum bitumen. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 1991, no. 11, pp. 5–6 (In Russian).
3. Usov B. A., Gorbunova T. N. Modern technologies for the production of road bitumen. *Sistemnyye tekhnologii* [System technologies], 2017, no. 22, pp. 67–72 (In Russian).
4. Kemalov R. A., Petrov S. M., Kemalov A. F. Production of oxidized bitumen based on modified tar. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2008, no. 7, pp. 21–24 (In Russian).
5. Gokhman L. M. *Kompleksnyye organicheskiye vyazhushchiye materialy na osnove blokopolimerov tipa SBS* [Complex organic binding materials based on block copolymers of the SBS type]. Moscow, ZAO "EKON-INFORM" Publ., 2004. 310 p.
6. Dzhamalova O., Solodova N. L., Emel'yanycheva E. A. Compounding in the technologies of receiving bitumens. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the technological university], 2016, vol. 19, no. 5, pp. 43–48 (In Russian).
7. Kutsuev K. A., Budnik V. A. Investigation of the possibility of involving heavy pyrolysis resin EP-300 in the raw material of the bitumen production plant. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2012, no. 10, pp. 14–18 (In Russian).
8. Belokon N. Yu. The visbreaking – balance components of raw bitumen road. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2001, no. 6, pp. 8–10 (In Russian).
9. Vavula L. V., Tkachev S. M., Yeltsov I. P. Opportunities for road bitumen improved quality at JSC "Mozyr oil refinery". *Mir nefteproduktov* [World of petroleum products], 2007, no. 8, pp. 20–21 (In Russian).
10. Tyschenko V. A., Kotov S. V., Pogulyko V. A., Zinovieva L. V. Getting road bitumen of improved quality at the Syzran oil refinery. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2012, no. 7, pp. 23–26 (In Russian).
11. Ryabov V. G., Nechaev A. N., Treskov I. A., Makovskaya E. V. Use of selective purification extract as a component of the raw material mixture in the production of oxidized bitumen. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2003, no. 3, pp. 18–21 (In Russian).
12. Grushova E. I., Bliznetsov G. D., Haroshka M. A., Stanko M. V. Influence of pentaerythritol additive on the properties of petroleum bitumen binder. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2019, no. 2, pp. 86–89 (In Russian).
13. Kuis O. V., Grushova E. I., Pakhomchik A. S., Yusevich A. I., Dikut' M. V., Shrubok A. O. Modification of the properties of road binders polymeric waste. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2017, no. 2, pp. 64–68 (In Russian).
14. Belokon N. Yu., Burlakov S. N., Sutkin S. N., Istomin L. V. Modification of oxidizing columns of bitumen production plants. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2001, no. 4, pp. 45–47 (In Russian).
15. Yakovlev S. P., Loginov S. A., Kosulnikov A. V. Production of oxidized bitumen of improved quality. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2003, no. 1–2, pp. 48–51 (In Russian).

16. Pranovich A. A., Grutski L. G., Peterimov V. V., Grudnikov I. B. Reconstruction of the oxidizing unit of a bitumen plant. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2000, no. 12, pp. 45–46 (In Russian).
17. Abishev A. A., Zagidullin S. H. Modern domestic ways to improve the operation of oxidizing columns of oil bitumen production. *Vestnik Permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya* [Bulletin of Perm State Technical University. Chemical technology and biotechnology], 2008, no. 8, pp. 123–130 (In Russian).
18. Gun R. B. *Neftyanyye bitумы* [Petroleum bitumen]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 432 p.
19. Pazhitnova N. P., Gurevich I. L. Oxygen-containing functional groups in oxidized bitumen. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 1969, no. 7, pp. 8–10 (In Russian).
20. Ivanova L. V., Sopheva R. Z., Koshelev V. N. Application of IR spectrometry in oil research. *Trudy RGU imeni I. M. Gubkina* [Proceedings of Gubkin Russian State University], 2010, no. 2, pp. 76–80 (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

Станько Марина Викторовна – выпускник. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: marishka.stanko@yandex.ru

Хатько Ирина Николаевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ikhatko@gmail.com

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

Stan'ko Marina Viktorovna – graduate. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marishka.stanko@yandex.ru

Khat'ko Irina Nikolaevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ikhatko@gmail.com

Поступила 17.10.2020

УДК 628.356+574.64

А. В. Игнатенко, А. А. Масехнович

Белорусский государственный технологический университет

БИОСОРБЦИОННЫЕ, БИОКОАГУЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНОГО ИЛА И ИЗМЕНЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ СТОЧНЫХ ВОД В ПРОЦЕССЕ ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

Рассмотрены биосорбционные, биокоагуляционные свойства активного ила и его способность связывать ионы тяжелых металлов $Fe^{общ}$, Cr^{6+} , а также снижать уровень взвешенных и токсичных веществ в сточных водах в процессе их биологической очистки на городских очистных сооружениях.

Анализ биокоагуляционных свойств активного ила показал, что он обладает хорошей способностью агрегировать коллоидные и грубодисперсные примеси сточных вод и снижать их концентрации в 2–5 раз в зависимости от соотношения активный ил : сточные воды на стадии механической очистки в первичных отстойниках.

Отмечена важная роль сорбционных свойств активного ила в детоксикации сточных вод по коридорам аэротенка. Отработанный активный ил сохранял до 30% своей максимальной сорбционной емкости связывания тяжелых металлов. После обработки активного ила ЭДТА его сорбционная емкость увеличивалась в 2–3 раза по отношению к ионам $Fe^{общ}$.

Биотестирование токсичности сточных вод по коридорам аэротенка свидетельствует о том, что показатели индекса токсичности сточных вод и остаточной сорбционной емкости активного ила в аэротенке коррелируют между собой, что может быть использовано для контроля процесса детоксикации сточных вод.

Ключевые слова: биологическая очистка, сточные воды, взвешенные вещества, индекс токсичности, биотестирование, активный ил, тяжелые металлы.

Для цитирования: Игнатенко А. В., Масехнович А. А. Биосорбционные, биокоагуляционные свойства активного ила и изменение токсичности сточных вод в процессе их биологической очистки // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 63–68.

A. V. Ignatenko, A. A. Masechnovich

Belarusian State Technological University

BIOSORPTION, BIOCOAGULATION PROPERTIES OF ACTIVE SLUDGE AND WASTE WATERS TOXICITY CHANGING DURING THEIR BIOLOGICAL TREATMENT

The biosorption and biocoagulation properties of active sludge and its ability to adsorb the ions of heavy metals: Fe^{total} , Cr^{6+} and also to decrease the concentrations of suspended particles and water toxicity were considered in the processes of biological treatment of waste waters at city sewage treatment plant.

Analyses of biocoagulation properties of active sludge showed that it has a good ability to aggregate colloidal and rude dispersed particles in waste waters and to decrease of their concentration in 2–5 times depending from the relation of active sludge : waste water at the stage of mechanical treatment in primary settlers.

It was marked the important role of biosorption properties of active sludge in waste water detoxication on corridors of aerotank. Worked up active sludge possessed 30% of its maximal sorption ability. After EDTA treatment its sorption capacity to Fe^{total} increased in 2–3 times.

Bioteesting of waste waters toxicity on corridors of aerotank showed a good correlation between index of toxicity waste waters and the rest sorption capacity of active sludge on the stages of biological treatment.

Key words: biological treatment, waste waters, sedimental particals, toxicity index, biotesting, active sludge, heavy metals.

For citation: Ignatenko A. V., Masechnovich A. A. Biosorption, biocoagulation properties of active sludge and waste waters toxicity changing during their biological treatment. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 63–68 (In Russian).

Введение. Детоксикация сточных вод и иловых осадков, загрязненных химически опасными веществами, является одной из актуальных задач водоочистки, повышения экологической

безопасности окружающей среды и практического использования осадков сточных вод [1, 2].

Среди основных токсичных веществ, присутствующих в сточных водах, выделяют тяжелые

металлы, которые не разрушаются в процессе очистки, а циркулируют между свободным и связанным состояниями, меняя свою активность.

Анализ распределения ионов железа по фракциям частиц в сточных водах, отобранных из первичного отстойника Минской очистной станции (МОС), показал, что $Fe^{общ}$ в основном находится связанным в молекулярно-коллоидной и коллоидно-суспензионной формах (68,1%) и образует комплексы с органическими и неорганическими веществами [3]. Содержание свободных ионов железа (14,7%) было значительно меньше, чем в связанной форме. Остальная доля железа приходилась на мелко-, средне- и крупнодисперсные частицы (17,3%), частично осаждаемые в процессе механической очистки сточных вод в первичном отстойнике.

При анализе индекса токсичности сточных вод на разных стадиях их очистки на МОС-1 и МОС-2 было установлено, что основную нагрузку по детоксикации сточных вод берет на себя активный ил аэротенка, биосорбционные и биодеструктивные свойства которого уменьшали токсичность сточных вод на выходе очистных сооружений до безопасных значений [3].

Повышение концентрации тяжелых металлов в возвратных активных илах негативно сказывается на качестве очистки сточных вод [1].

Способность микроорганизмов активного ила сорбировать и аккумулировать тяжелые металлы предопределяет наличие их значительных концентраций в твердой фазе осадков даже при малой концентрации в очищаемой воде.

Основная часть. Цель работы – анализ взаимосвязи изменений биосорбционных и биокоагуляционных свойств активного ила и токсичности сточных вод в процессе их биологической очистки.

В работе использовали следующее оборудование: аналитические весы RADWAG AS 220/C/2/N, спектрофотометр SPECORD M40 (Германия), микровизор Levenhuk DTX 500 LCD, дистиллятор А-10, автоматические дозаторы жидкости AW-2-2000 с наконечниками HTL Disposable Tips, СВЧ-печь Samsung CE935GR, центрифугу Hettich модель EBA-20, фильтрационное устройство SWINNEX-47 MILLIPORE и мембранные фильтры капроновые микропористые «ХИЙУ КАЛУР» (Эстония) с диаметром микропор 0,2 мкм, бумажные фильтры (белая лента). рН растворов измеряли на рН-метре Hanna рН 211.

В качестве объектов исследования служили образцы сточных вод (СВ), отобранных в первичном, вторичном отстойниках, аэротенке и образцы активного ила (АИ), взятые из четырех коридоров аэротенка и иловой камеры МОС-1.

Отбор проб осуществляли в соответствии с [4]. Влажность образцов АИ определяли методом высушивания до постоянной массы и взвешивания.

Для проведения исследований применяли водные растворы солей тяжелых металлов (ТМ): бихромата калия, сульфата железа; кислоты: ортофосфорную, сульфосалициловую, серную; растворы аммиака, хлорида аммония, 1,5-дифенилкарбазида, а также растворы ЭДТА, приготовленные в концентрациях 10^{-1} – 10^{-5} М.

В качестве СПАВ использовали лауретсульфат натрия производства «ХимАльянс» (РФ) в диапазоне концентраций 0,005–0,500%.

Оптимальную дозу АИ для коагуляции частиц сточных вод определяли по остаточному количеству взвешенных веществ, фильтрованием через бумажный фильтр, его высушиванием до постоянной массы и взвешиванием. Для этого в семь мерных цилиндров помещали по 150 см³ сточной воды, с известным содержанием взвешенных веществ, добавляли в нее 0–70 см³ активного ила, тщательно перемешивали и отстаивали 30 мин. Затем отбирали по 50 см³ надосадочной жидкости из каждого цилиндра и проводили измерение в ней остаточного количества взвешенных веществ.

Концентрации ионов $Fe^{общ}$, Cr^{6+} в СВ и вытяжках АИ измеряли методами фотометрии. При определении общего содержания железа использовали его реакцию с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде. Содержание хрома определяли по реакции с 1,5-дифенилкарбазидом в кислой среде [5].

Используя стандартные растворы бихромата калия и сернокислого железа в дистиллированной воде, приготавливали калибровочные растворы, содержащие 0,005–2,000 мг/см³ Cr^{6+} или $Fe^{общ}$, и измеряли величину их оптической плотности D_{540} и D_{425} , соответственно, от концентрации ТМ.

Для анализа содержания железа в сточных водах или в водных вытяжках активного ила 50 см³ проб пропускали через бумажный фильтр в мерную колбу на 100 см³. К фильтрату последовательно приливали при перемешивании 1 см³ раствора аммиака, 2 см³ раствора хлорида аммония, 2 см³ раствора сульфосалициловой кислоты. Доводили объем до метки дистиллированной водой, измеряли D_{425} и определяли концентрацию $Fe^{общ}$ по калибровочному графику.

В случае определения Cr^{6+} в сточных водах анализируемые растворы отфильтровывали через бумажный фильтр. Фильтрат объемом 95 см³ помещали в мерные колбы на 100 см³, затем в каждую колбу добавляли 1 см³ раствора серной кислоты, 0,3 см³ ортофосфорной кислоты, 2 см³ раствора 1,5-дифенилкарбазида, доводили

до метки дистиллированной водой и измеряли оптическую плотность при 540 нм.

По калибровочному графику определяли концентрацию Cr^{6+} .

Оценку остаточной емкости связывания ТМ активным илом проводили по отношению к $\text{Fe}^{\text{общ}}$ и выражали в относительных величинах:

$$a = \frac{A_{\text{ост}}}{A_{\text{max}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $A_{\text{ост}}$, A_{max} – адсорбционная емкость связывания ТМ активным илом соответственно до и после его обработки ЭДТА.

При определении $A_{\text{ост}}$ к 50 мл отобранного АИ добавляли известную концентрацию ионов железа, выдерживали 2 ч, центрифугировали при 6000 об/мин в течение 10 мин. Рассчитывали количество связанного железа по разности концентраций в надосадочной жидкости до и после внесения ТМ.

Величину A_{max} находили после обработки АИ комплексоном ЭДТА, удаляющим подвижные формы большинства хелатно связанных ТМ [6]. Для этого к 50 мл АИ добавляли 0,05 г ЭДТА, выдерживали при перемешивании 1 ч, центрифугировали при 6000 об/мин на протяжении 10 мин, надосадочную жидкость доводили дистиллированной водой до первоначального объема и проводили анализ сорбционных свойств АИ.

Анализ связывания ионов железа активным илом, не обработанным и обработанным ЭДТА, выполняли при 20°C в соответствии с уравнением изотермы мономолекулярной сорбции Ленгмюра [3]:

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (2)$$

где A , A_{∞} – соответственно текущая и максимальная статическая емкость связывания; K – константа связывания; C – равновесная концентрация ТМ в растворе.

Тогда

$$A = \Delta C \cdot \frac{V}{m}, \quad (3)$$

где ΔC – разность текущей и равновесной концентраций ТМ, моль/л; V – объем раствора солей металла, л; m – масса активного ила, г.

После преобразования в обратных координатах строили график зависимости:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K \cdot C} \quad (4)$$

и определяли параметры K и A_{∞} .

Биотестирование токсичности образцов проводили на модельных растворах, вытяжках АИ и СВ, отобранных на МОС-1.

Контроль за содержанием токсичных веществ в анализируемых средах осуществляли путем оценки их влияния на выживаемость тест-культуры клеток при 20°C.

В качестве тест-объекта для биотестирования токсичности использовали клетки микроводоросли *Euglena gracilis* из коллекции кафедры биотехнологии БГТУ. Выращивание клеток тест-культуры осуществляли в среде Лозино-Лозинского (контроль).

Для оценки выживаемости тест-культуры к 0,9 см³ анализируемой или контрольной среды добавляли 0,1 см³ клеток *E. gracilis*, образцы выдерживали сутки при 20°C на свету и определяли выживаемость клеток по сохранению их подвижности.

Подсчет клеток вели в 10 разных полях зрения, рассчитывая средние значения и их доверительные интервалы [7].

Индекс токсичности (ИТ) образцов определяли по формуле

$$\text{ИТ} = \frac{n_k - n_i}{n_k} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где n_k , n_i – средние значения количества клеток в водной среде соответственно в отсутствие и присутствии токсикантов.

Полученные результаты обрабатывали статистически, используя приложение Microsoft Excel.

Наряду с ТМ сточные воды городских очистных сооружений также сильно загрязнены взвешенными веществами.

Исходное количество взвешенных веществ СВ на входе в первичный отстойник МОС-1 – 398 мг/дм³, в самом отстойнике – 238 мг/дм³.

Предельно допустимое значение данного показателя на выходе очистных сооружений в водах, сбрасываемых в окружающую среду, составляет 20–30 мг/дм³ [8].

Для наиболее полной очистки СВ в аэротенках большая часть взвешенных веществ должна удаляться на этапе механической очистки, поэтому необходимо повышать эффективность предварительной очистки СВ от взвешенных веществ. Для этого предложено использовать часть избыточного АИ для дополнительного осаждения взвешенных частиц СВ в первичных отстойниках.

На рис. 1 приведено изменение концентрации взвешенных веществ в СВ, отобранных из первичного отстойника, в зависимости от объемного соотношения АИ : СВ.

Как видно из рис. 1, увеличение соотношения АИ : СВ с 0 до 0,4 позволяет снизить содержание взвешенных частиц в СВ первичного отстойника с 238 до 50 мг/дм³.

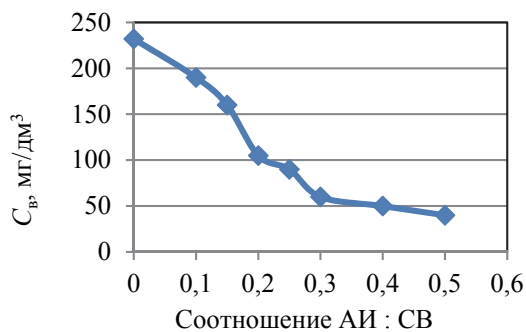


Рис. 1. Зависимость концентрации взвешенных частиц первичного отстойника от объемного соотношения АИ : СВ

Полученные результаты указывают на хорошие биокоагуляционные свойства АИ и его способность агрегировать коллоидные и грубодисперсные примеси СВ первичного отстойника, что улучшает качество очистки сточных вод в аэротенке.

Для анализа сорбционных свойств АИ была изучена его способность связывать ионы отдельных ТМ. На рис. 2 приведена кинетика адсорбции активным илом ионов железа и хрома в модельных условиях.

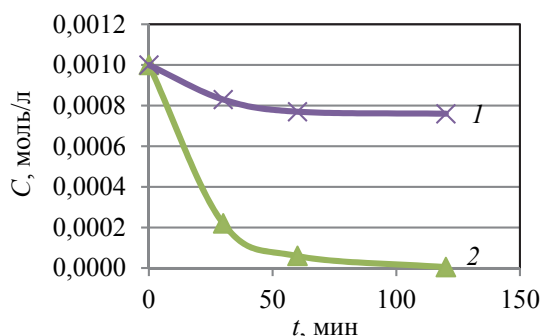


Рис. 2. Кинетика адсорбции ионов тяжелых металлов активным илом при 20°C, pH 7: 1 – Cr⁶⁺; 2 – Fe^{общ}

Как видно из рис. 2, равновесная концентрация связывания тяжелых металлов устанавливается в течение 1–2 ч. Максимальное связывание ТМ активным илом для ионов железа было выше, чем для ионов хрома.

Поскольку отработанный АИ уже загрязнен ТМ, для определения его A_{max} проводили обработку ила комплексом ЭДТА.

На рис. 3 показаны изменения величины относительной сорбционной емкости активного ила, отобранного из иловой камеры, от равновесной концентрации ионов железа до и после обработки ила ЭДТА.

Из рис. 3 видно, что после детоксикации активного ила ЭДТА количество сорбированного железа увеличивается примерно в 3 раза по сравнению с необработанным АИ.

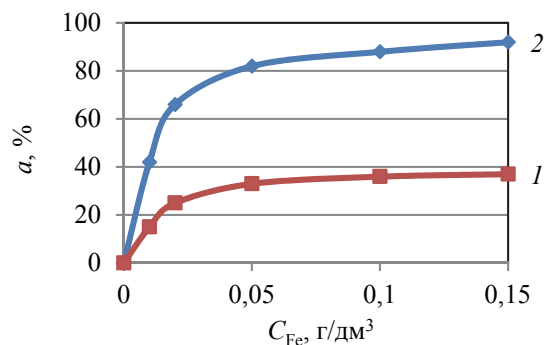


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов железа активным илом при 20°C, pH 7: 1 – исходным АИ; 2 – АИ, обработанным ЭДТА

Как известно, ЭДТА способен образовывать устойчивые комплексные соединения с большинством катионов тяжелых металлов как в кислой, так и в щелочной среде, поскольку комплексон содержит 4 кислотных и 2 основных центра [7].

Проведенные модельные исследования показали, что АИ является хорошим сорбентом ТМ и может быть использован в процессах дополнительной очистки и детоксикации СВ.

Для определения эффективности детоксикации СВ активным илом в процессе их биологической очистки был проведен анализ связывания ионов железа активным илом в 1–4 коридорах аэротенка. Полученные результаты приведены на рис. 4.

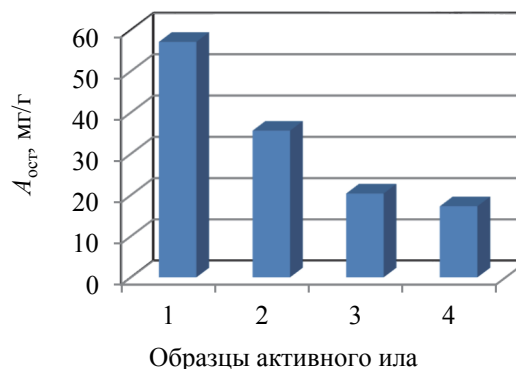


Рис. 4. Остаточная емкость связывания ионов железа образцами активного ила, отобранными в 1–4 коридорах аэротенка

Наблюдаемое максимальное значение $A_{\text{ост}}$ связывания ионов железа активным илом в 1-м коридоре аэротенка согласуется с протекающими в нем процессами регенерации АИ, при которых он восстанавливает свои свойства [2].

Уменьшение $A_{\text{ост}}$ активного ила во 2-м коридоре аэротенка вызвано адсорбцией легко окисляемых веществ СВ, поступающих сюда из первичного отстойника.

В 3-м коридоре сооружения дополнительно сорбируются и разрушаются трудно окисляемые вещества.

В 4-м коридоре аэротенка завершаются процессы биодеструкции медленно окисляемых веществ, активный ил голодает и начинаются процессы его отмирания и ассоциации.

Рассчитанное по формуле (1) значение величины a активного ила на выходе из аэротенка составило 30%, что указывает на достаточно высокую остаточную сорбционную емкость АИ по отношению к ТМ и на возможность его использования для дополнительной очистки и детоксикации СВ.

Дальнейшая часть работы была связана с анализом детоксикации сточных вод активным илом в процессе биологической очистки СВ в аэротенке.

На рис. 5 приведены результаты изменения индекса токсичности СВ по коридорам аэротенка.

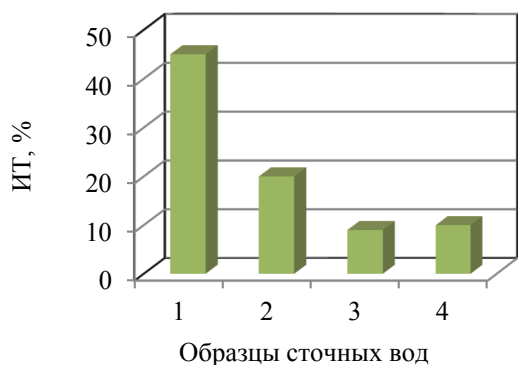


Рис. 5. Изменение индекса токсичности сточных вод по 1–4 коридорам аэротенка

Из рис. 5 видно, что максимальное значение ИТ сточных вод наблюдается в 1-м коридоре аэротенка и снижается далее по сооружению так же, как и остаточная адсорбционная емкость активного ила (рис. 4).

Изменение показателей $A_{ост}$ активного ила и ИТ сточных вод в аэротенке хорошо коррелирует между собой. Коэффициент корреляции составил 98,4%.

Это позволяет контролировать процесс детоксикации сточных вод не только по остаточной адсорбционной емкости активного ила, но и по индексу токсичности сточных вод.

Заключение. Проведенная в данной работе характеристика биосорбционных, биокоагуляционных свойств активного ила показала, что он является достаточно хорошим сорбентом тяжелых металлов и биокоагулянт коллоидных и взвешенных частиц сточных вод.

При анализе остаточной сорбционной емкости активного ила, отработанного в аэротенке, установлено, что по отношению к связыванию ионов железа АИ сохраняет порядка 30% своей адсорбционной способности.

Дополнительная обработка активного ила ЭДТА повышает его остаточную сорбционную емкость в 2–3 раза и позволяет дополнительно применять его в процессах очистки и детоксикации сточных вод.

Использование активного ила в качестве биокоагулянта и биосорбента на этапе механической очистки сточных вод в первичных отстойниках снижало содержание в них взвешенных частиц в 2–5 раз при изменении соотношения АИ : СВ от 0,2 до 0,5. При этом уровень токсичности сточных вод после первичного отстойника снижался в 2–3 раза.

Применение части избыточного активного ила в качестве биосорбента и биокоагулянта является целесообразным и позволяет повысить качество очистки сточных вод городских очистных сооружений.

Несмотря на то, что использование отработанного активного ила менее эффективно, чем обработанного ЭДТА, в условиях реального производства его применение может быть более экономичным вариантом для очистки сточных вод, не требующим дополнительных затрат на реагенты и специальное оборудование.

Наличие корреляции между остаточной сорбционной емкостью активного ила и уровнем токсичности сточных вод может быть использовано для контроля процесса детоксикации сточных вод.

Список литературы

1. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.
2. Марцуль В. Н. Нормативное правовое регулирование обращения с осадками очистных сооружений канализации // Современные тенденции в развитии водоснабжения и водоотведения: материалы Международ. конф., посвящ. 145-летию УП «Минскводоканал», Минск, 13–14 февр. 2019 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т. Минск, 2019. Ч. 2. С. 195–200.
3. Игнатенко А. В. Биосорбционно-биокоагуляционная детоксикация сточных вод микроорганизмами активного ила // Труды БГТУ. 2015. № 4 : Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 262–266.
4. Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод: ПНД Ф 12.15.1-08. М.: ФБУ ФЦАО, 2015. 45 с.

5. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бином: Лаборатория знаний, 2007. 714 с.

6. Климов Е. С., Бузаева М. В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск: УЛГТУ, 2011. 201 с.

7. Игнатенко А. В. Пробоподготовка и биотестирование токсичности иловых осадков сточных вод // Химическая безопасность. 2018. Т. 2, № 2. С. 251–271.

8. О некоторых вопросах нормирования сбросов химических и иных веществ в составе сточных вод: постановление М-ва природных ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь от 26.05.2017 № 16 // Национальный правовой Интернет-портал Республики Беларусь. URL: https://pravo.by/upload/docs/op/W21732141_1497992400.pdf (дата обращения: 29.09.2020).

References

1. Zhmur N. S. *Tekhnologicheskiye i biokhimicheskiye protsessy ochistki stochnykh vod na sooruzheniyakh s aerotenkami* [Technological and biochemical processes of wastewater treatment at facilities with aeration tanks]. Moscow, AKVAROS Publ., 2003. 512 p.

2. Martsul' V. N. Regulatory legal regulation of sludge handling in sewage treatment plants. *Materialy Mezhdunarodnoy konferentsii, posvyashchennoy 145-letiyu UP "Minskvodokanal" "Sovremennyye tendentsii v razvitiy vodosnabzheniya i vodootvedeniya"* [Materials of the international conference, dedicated to the 145th anniversary of the UE "Minskvodokanal" "Modern trends in the development of water supply and sanitation"]. Minsk, 2019, pp. 195–200 (In Russian).

3. Ignatenko A. V. Biosorption-biocoagulation detoxification of waste water by active sludge. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 262–266 (In Russian).

4. PND F 12.15.1-08. Guidelines for sampling for wastewater analysis. Moscow, FBU FTsAO Publ., 2015. 45 p. (In Russian).

5. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblastiakh v neorganicheskom analize* [Methods of spectrophotometry in the UV and visible ranges in inorganic analysis]. Moscow, Binom, Laboratoriya znaniy Publ., 2007. 714 p.

6. Klimov E. S., Buzaeva M. V. *Prirodnyye sorbenty i kompleksyny v ochistke stochnykh vod* [Natural sorbents and versenes in the treatment of wastewater]. Ul'yanovsk, UIGTU Publ., 2011. 201 p.

7. Ignatenko A. V. Sample preparation and biotesting of the toxicity of sewage sludge. *Khimicheskaya bezopasnost'* [Chemical safety], 2018, vol. 2, no. 2, pp. 251–271 (In Russian).

8. *O nekotorykh voprosakh normirovaniya sbrosov khimicheskikh i inykh veshchestv v sostave stochnykh vod: postanovleniye Ministerstva prirodnnykh resursov i okhrany okruzhayushchey sredy Resp. Belarus' ot 26.05.2017 № 16* [On some issues of regulation of discharges of chemical and other substances in the composition of wastewater: Decree of Council of the Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Belarus, 26.05.2017, no. 16]. Available at: https://pravo.by/upload/docs/op/W21732141_1497992400.pdf (accessed 29.09.2020).

Информация об авторах

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

Масехнович Александра Андреевна – магистрант кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: al.masekhnovich@mail.ru

Information about the authors

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

Masekhnovich Aleksandra Andreevna – Master's degree student, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: al.masekhnovich@mail.ru

Поступила 06.11.2020

УДК 66.021.3

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

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ НАСАДКИ

В статье рассмотрено перспективное направление для модернизации массообменных контактных устройств. Представлен коэффициент оценки экономической эффективности насадочных тел с использованием приведенных затрат на проведение процесса абсорбции i -го и эталонного контактного устройств. Дана методика для расчета удельных энергозатрат на стадии экспериментальных исследований при большой разнице в допустимых скоростях по газовой фазе. Описана связь между количественными и качественными параметрами процесса массопередачи, в качестве которого выступает его эффективность. Приведены данные по гидравлическому сопротивлению, эффективности массопередачи при десорбции диоксида углерода и насыщению газа парами воды. Получены графические зависимости удельных энергозатрат на проведение процесса извлечения абсорбата из абсорбента и насыщения газа парами воды. Выполнен сравнительный анализ регулярно-структурированных насадок по энергоэффективности. Для дальнейшего исследования выбрана зигзагообразная насадка.

Ключевые слова: регулярно-структурированная насадка, коэффициент экономической эффективности, удельные энергозатраты, гидравлическое сопротивление, эффективность массопередачи.

Для цитирования: Вайтехович П. Е., Мытько Д. Ю. Техничко-экономическое обоснование и выбор оптимальной насадки // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 69–73.

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

TECHNICAL AND ECONOMIC COMPARISON AND SELECTION OF THE OPTIMAL NOZZLE

The article considers a promising direction for the modernization of mass-exchange contact devices. The coefficient for evaluating the economic efficiency of packing bodies using the reduced costs for the absorption process of the i -th and reference contact device is presented. A method is given for calculating the specific energy consumption at the stage of experimental studies with a large difference in the permissible speeds for the gas phase. The relationship between the quantitative and qualitative parameters of the mass transfer process, which is its efficiency, is described. Data on hydraulic resistance, mass transfer efficiency during carbon dioxide desorption and gas saturation with water vapor are presented. Graphical dependences of specific energy consumption for the process of extracting the absorbate from the absorbent and gas saturation with water vapor are obtained. A comparative analysis of regularly-structured nozzle for energy efficiency is performed. A zigzag nozzle was selected for further research.

Key words: regularly-structured nozzle, economic efficiency coefficient, specific energy consumption, hydraulic resistance, mass transfer efficiency.

For citation: Vaytsekhovich P. Ye., Mytsko D. Yu. Technical and economic comparison and selection of the optimal nozzle. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geology*, 2021, no. 1 (241), pp. 69–73 (In Russian).

Введение. Одним из перспективных направлений модернизации массообменных аппаратов является установка в них в качестве контактных устройств регулярных структурированных насадок [1]. Их эффективность и преимущества доказаны как на стадии экспериментальных исследований, так и при промышленном использовании [2, 3]. Подтверждено это и в работе [4] авторов данной статьи. В ней приведены

результаты исследований эффективности массопередачи эталонной насадки в виде колец Рашига и трех структурированных насадок. Эти исследования проводились в абсолютно одинаковых условиях при идентичных геометрических и технологических параметрах. И хотя эксперименты по эффективности показали преимущества одной из регулярных насадок, их нельзя считать вполне адекватными. Этот

вопрос можно объективно решить только при реализации технико-экономического сравнения, что использовалось ранее [5–7] и нашло продолжение в настоящее время [8].

Основная часть. Анализ указанных выше работ показал, что они в большей степени направлены на промышленную реализацию. В этой связи технико-экономическая оценка содержала определения всего спектра приведенных затрат, включающих эксплуатационные и капитальные [6]. Далее в качестве критерия оптимизации контактных устройств использовался коэффициент экономической эффективности:

$$E_3 = \pm \left(1 - \frac{\min \text{ПЗ}_i}{\min \text{ПЗ}_3} \right), \quad (1)$$

где ПЗ_i , ПЗ_3 – приведенные затраты на проведение процесса абсорбции соответственно i -го и эталонного контактного устройств, руб./т.

Знак «+» означает экономическую целесообразность применения i -го контактного устройства по сравнению с эталонным.

Под приведенными затратами понимается сумма затрат, приходящихся на единицу продукции. Например, для процесса абсорбции приведенные затраты

$$\text{ПЗ}_i = \mathcal{E}_3^c + \mathcal{E}_3^п + K_3, \quad (2)$$

где \mathcal{E}_3^c – эксплуатационные затраты на подачу сырья, руб./т; $\mathcal{E}_3^п$ – эксплуатационные затраты на подачу поглотителя, руб./т; K_3 – капитальные затраты, руб./т.

Такая методика может быть использована даже на стадии экспериментальных исследований, когда проводится сравнение контактных устройств с большой разницей в допустимых скоростях газовой фазы [7]. В результате этого существенно изменяется диаметр аппарата, а значит, металлоемкость и капитальные затраты.

В данной работе сравниваются различные виды насадок с небольшим интервалом по расходным характеристикам, в частности по скорости газовой фазы. Поэтому капитальные затраты будут оставаться неизменными. В приложении к экспериментальным исследованиям затраты на подачу поглотителя (воды) также незначительны. Все вышесказанное свидетельствует о возможности проводить технико-экономическое сравнение различных видов насадок только по затратам на подачу газа.

Таким образом, мы приходим к известному и широко используемому критерию, называемому удельными энергозатратами:

$$J = \frac{N}{Q}, \quad (3)$$

где N – мощность, затрачиваемая на подачу газа, Вт; Q – расход газа (производительность), м³/с.

Этот критерий связывает два основных количественных параметра, характеризующих работу машины (аппарата). Но на энергозатраты оказывает влияние и качественный параметр процесса массопередачи, которым является его эффективность. Это в определенной мере степень приближения к идеальному результату (к равновесию). Эффективность массопередачи $E \leq 1,0$ выражается в долях или процентах.

Мощность, затрачиваемая на перемещение сплошной среды (газа), $N = p \cdot Q$, где давление $p \geq \Delta p$, которое должно быть больше гидравлического сопротивления Δp . С учетом этого и эффективности массопередачи выражение (3) для удельных энергозатрат примет вид

$$J = \frac{\Delta p}{E}. \quad (4)$$

Причем, несмотря на сокращение параметра Q , единицу измерения удельных энергозатрат можно оставить в неизменном виде.

Данные по изменению эффективности массопередачи и гидравлического сопротивления (рис. 1–3) от скорости газа для различных видов насадок при одной (средней) плотности орошения $q = 0,0036 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ получены нами в предыдущей работе [4]. Они определялись на двух модельных средах: при десорбции CO_2 из воды и насыщении воздуха парами воды. Для первой из них основное сопротивление массопередачи сосредоточено в жидкой фазе и оценивается эффективностью $E_{ж}$, а для второй – в газовой фазе с эффективностью $E_{г}$.

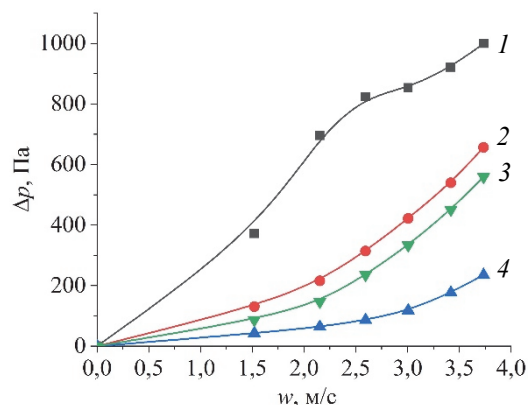


Рис. 1. Гидравлическое сопротивление регулярных насадок:

1 – сотообразная; 2 – кольца Рашига; 3 – волнообразная; 4 – зигзагообразная

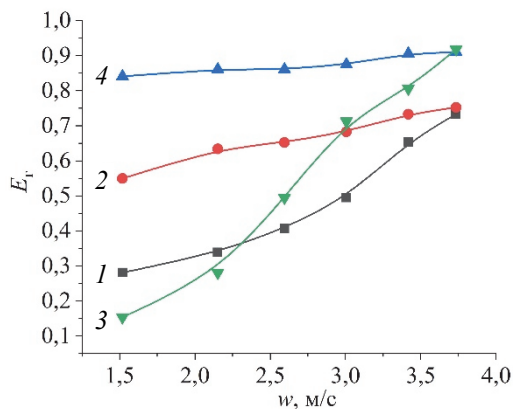


Рис. 2. Эффективность массопередачи в газе для регулярных насадок: 1 – сотообразная; 2 – кольца Рашига; 3 – волнообразная; 4 – зигзагообразная

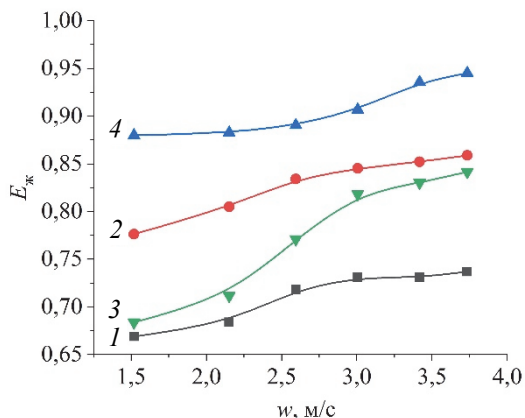


Рис. 3. Эффективность массопередачи в жидкости для регулярных насадок: 1 – сотообразная; 2 – кольца Рашига; 3 – волнообразная; 4 – зигзагообразная

Удельные энергозатраты рассчитывались по формуле (4) для обеих модельных систем, оцениваемых эффективностью массопередачи $E_{ж}$ и $E_{г}$. Их изменение от скорости газа показано на рис. 4, 5.

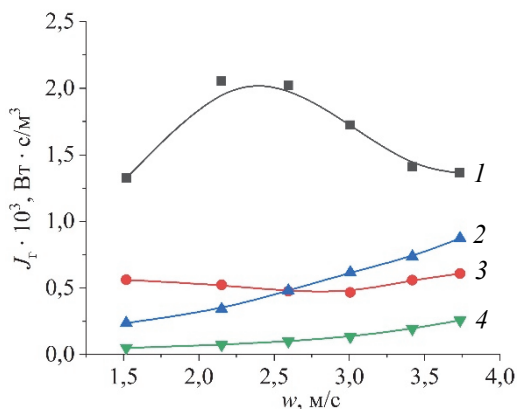


Рис. 4. Удельные энергозатраты регулярных насадок на десорбцию диоксида углерода: 1 – сотообразная; 2 – кольца Рашига; 3 – волнообразная; 4 – зигзагообразная

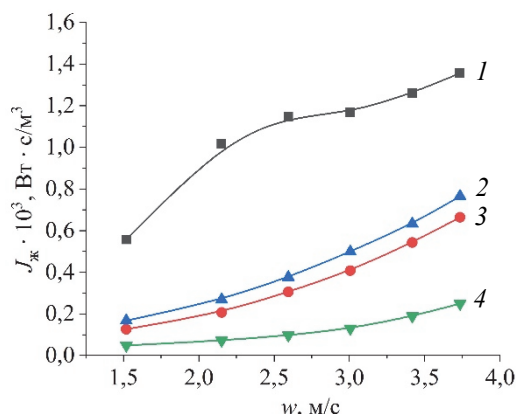


Рис. 5. Удельные энергозатраты регулярных насадок при насыщении газа парами воды: 1 – сотообразная; 2 – кольца Рашига; 3 – волнообразная; 4 – зигзагообразная

Из этих зависимостей видно, что удельные энергозатраты в основном постепенно возрастают с увеличением скорости газа. Это обусловлено, прежде всего, аналогичным изменением гидравлического сопротивления. Несколько выпадает из указанной закономерности изменение удельных энергозатрат для сотообразной насадки. Это связано с наличием в ней лопастей, препятствующих попаданию жидкости внутрь ячеек насадки и способствующих ее накоплению в виде слоя над лопастями. В результате нарушается устойчивый режим работы насадки и увеличивается унос жидкости и в целом повышаются удельные энергозатраты. В этой связи надо отметить, что указанная насадка требует конструктивной доработки.

Сравнение двух других регулярных насадок с эталонной показывает, что удельные энергозатраты у них ниже. Именно это предопределило широкое использование в производстве одной из них – волнообразной.

Вместе с тем наши исследования и расчеты показали, что зигзагообразная насадка имеет лучшие технико-экономические показатели по сравнению с волнообразной. Она характеризуется меньшим гидравлическим сопротивлением и более высокой эффективностью массопередачи на обеих модельных средах. Более того, все указанные параметры изменяются плавно без резких скачков во всем диапазоне изменения скоростей газа, что свидетельствует о стабильности режима работы зигзагообразной насадки.

Объяснение этому кроется в конструктивном исполнении двух сравниваемых насадок. В волнообразной насадке газ постоянно изменяет направление движения, что приводит к повышению гидравлического сопротивления. Кроме того, на гребешках волн, где скорость газа увеличивается, изменяется толщина пленки, происходит срыв капель, и канальная

инверсия фаз может наступить раньше, чем в общем по аппарату. В целом режим работы у этой насадки менее стабилен, о чем свидетельствует резкое изменение эффективности массопередачи в исследуемом интервале скоростей газа.

В противоположность в зигзагообразной насадке направление движения газа осевое, что гарантирует низкое гидравлическое сопротивление. Но он, как и жидкость, равномерно распределяется по многочисленным маленьким ячейкам, в результате чего увеличивается поверхность контакта фаз и, соответственно, эффективность массопередачи. Естественно, что все это способствует снижению удельных энергозатрат по сравнению с другими насадками.

Поскольку удельные энергозатраты рассчитывались для двух граничных систем, когда основное сопротивление массопередачи сосредоточено в жидкой или газовой фазе, то для всех других систем они должны иметь промежуточные значения.

Таким образом, технико-экономический расчет дал более объективную оценку по возможностям применения различных видов регулярных структурированных насадок. Оптимальным конструктивным исполнением является зигзагообразная насадка, которая будет принята для дальнейших исследований.

Заключение. В работе используется коэффициент оценки экономической эффективности как критерий для оптимизации контактных устройств. Определена методика для технико-экономического сравнения регулярных насадок. Основным показателем для анализа является критерий удельных энергозатрат на преодоление насадочного слоя относительно эффективности массопередачи десорбируемого газа и насыщения парами воды. Сделан вывод, что зигзагообразная насадка менее энергозатратна по сравнению с другими и является наиболее оптимальной конструкцией для дальнейших исследований.

Список литературы

1. Контактные насадки промышленных тепломассообменных аппаратов: монография / А. М. Каган [и др.]. Казань: Отечество, 2013. 454 с.
2. Дмитриева Г. Б., Беренгартен М. Г. Эффективность конструкции структурированных насадок для процесса теплообмена // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2005. № 8. С. 15–17.
3. Бомо П., Брой К. Опыт использования регулярных насадок в процессах абсорбции под высоким давлением // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2005. № 12. С. 1–7.
4. 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.
5. Лебедев Ю. Н. Технико-экономический анализ эффективности работы контактных устройств массообменных колонн: тезисы докл. Всесоюз. совещания по теории и практике ректификации нефтяных смесей. Уфа, 1975. С. 265–269.
6. Hoppe K., Köhler H., Weiner L., Müller J. Anwendungstechnische Aspekte von Hochgeschwindigkeits-gleichstromkolonne und Einschätzung der technischökonomischen Bewertung // Chemische Technik. 1980. № 4. S. 183–188.
7. Вайтехович П. Е. Разработка и исследование вихревых массообменных аппаратов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. Минск, 1982. 211 л.
8. Лаптев А. Г., Фарахов Т. М., Дударовская О. Г. Эффективность явлений переноса в каналах с хаотичными насадочными слоями: монография. СПб.: Страта, 2016. 214 с.

References

1. Kagan A. M., Laptev A. G., Pushnov A. S., Farakhov M. I. *Kontaktnyye nasadki promyshlennykh teplomassoobmennykh apparatov* [Contact nozzles for industrial heat and mass transfer devices]. Kazan, Otechestvo Publ., 2013. 454 p.
2. Dmitrieva G. B., Berengarten M. G. Effectiveness of the structure of structured attachments for the heat exchange process. *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroeniye* [Chemical and oil and gas engineering], 2005, no. 8, pp. 15–17 (In Russian).
3. Bomio P., Broy K. Experience in the use of regular attachments in the processes of absorption under high pressure. *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroeniye* [Chemical and oil and gas engineering], 2005, no. 12, pp. 1–7 (In Russian).
4. 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).
5. Lebedev Ju. N. Technical and economic analysis of the efficiency of the contact devices of mass transfer columns. *Tezisy dokladov Vsesoyuznogo soveshchaniya po teorii i praktike rektifikatsii neftyanykh*

smesey [Abstracts of the all-Union conference on the theory and practice of rectification of oil mixtures.]. Ufa, 1975, pp. 265–269 (In Russian).

6. Hoppe K., Köhler H., Weiner L., Müller J. Anwendungstechnische Aspekte von Hochgeschwindigkeits-gleichstromkolonne und Einschätzung der technischökonomischen Bewertung. *Chemische Technik*, 1980, no. 4, ss. 183–188 (In German).

7. Vaytsekhovich P. Ye. *Razrabotka i issledovaniye vikhrevykh massoobmennykh apparatov. Dis. kand. tekhn. nauk* [Development and research of vortex mass transfer devices. Cand. Diss.]. Minsk, 1982. 211 p.

8. Laptev A. G., Farakhov T. M., Dudarovskaya O. G. *Effektivnost' yavleniy perenosa v kanalakh s khaotichnymi nasadochnymi sloyami* [Efficiency of transport phenomena in channels with chaotic packing layers]. St. Petersburg, Strata Publ., 2016. 214 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

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 Dmitriy 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

Поступила 05.11.2020

УДК 543.429.23:66.092-977:665.947.2

Е. Д. Скаковский¹, Л. Ю. Тычинская¹, С. В. Матвейчук¹,
А. Ю. Клюев², Е. И. Гапанькова¹, И. А. Латышевич¹

¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси

²Белорусский государственный технологический университет

ЯМР-АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ

Проведен сравнительный ¹H и ¹³C ЯМР-анализ термических реакций двух образцов канифоли и выделенной из нее абиединовой кислоты при температурах 190 и 220°C с открытым доступом воздуха. Канифоль произведена на ОАО «Лесохимик» (Борисов) в 2006 и 2018 гг. В исходных образцах присутствовали 7 смоляных кислот: абиединовая, дегидроабиединовая, изопимаровая, неоабиединовая, палустровая, пимаровая и сандаракимаровая. В выделенной абиединовой кислоте (82,9%) в качестве примеси присутствовали дегидроабиединовая, изопимаровая, неоабиединовая и палустровая кислоты.

Было установлено, что нагревание канифоли при 190°C приводит к обратимой изомеризации смоляных кислот абиедианового скелета с установлением нового соотношения их содержания. Содержание кислот с пимарановым скелетом практически не изменяется. Показано, что окисление и деструкция в этих условиях незначительны. Нагревание смеси, обогащенной абиединовой кислотой, способствует заметному расходованию ее с образованием дополнительного количества присутствующих в смеси кислот.

Термолиз канифоли и выделенной абиединовой кислоты при 220°C изменяет динамику реакций, приводя к заметной деструкции компонентов смеси, а эффективное взаимодействие с молекулярным кислородом дает не только дегидроабиединовую кислоту, но и ряд новых кислот и кетонов.

Ключевые слова: смоляные кислоты, канифоль, нагревание, состав, спектры ЯМР.

Для цитирования: Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Матвейчук С. В., Клюев А. Ю., Гапанькова Е. И., Латышевич И. А. ЯМР-анализ термических реакций смоляных кислот канифоли // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 74–81.

E. D. Skakovskii¹, L. Yu. Tychinskaya¹, S. V. Matveichuk¹,
A. Yu. Klyuev², A. I. Napankova¹, I. A. Latyshevich¹

¹Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

²Belarusian State Technological University

NMR ANALYSIS OF THERMAL REACTIONS OF RESIN ACID OF ROSIN

A comparative ¹H and ¹³C NMR analysis of the thermal reactions of two samples of rosin and the abietic acid isolated from it at temperatures of 190 and 220°C with open air was carried out. Rosin was produced at JSC “Lesokhimik” (Borisov, Belarus) in 2006 and 2018. Seven resin acids were present in the initial samples: abietic, dehydroabietic, isopimaric, neo-abietic, palusturic, pimaric and sandaracopymaric. We found an additional four acids in abietic acid (82.9%), which was isolated: dehydroabietic, isopimaric, neo-abietic, and palusturic.

It was found that heating rosin at 190°C leads to the reversible isomerization of resin acids of the abietanic skeleton with the establishment of a new ratio of their content. The content of pimaric type acids remains practically unchanged. It is shown that oxidation and destruction under these conditions are insignificant. Heating a mixture with a high content of abietic acid leads to a noticeable expenditure of it with the formation of an additional amount of acids present in the mixture.

Thermolysis of rosin and isolated abietic acid at 220°C changes the dynamics of the reactions, that leads to a noticeable destruction of the components of the mixture. The effective interaction with molecular oxygen leads to the formation of dehydroabietic acid, some new acids and ketones.

Key words: resin acids, rosin, heating, composition, NMR spectrum.

For citation: Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Matveichuk S. V., Klyuev A. Yu., Napankova A. I., Latyshevich I. A. NMR analysis of thermal reactions of resin acid of rosin. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 74–81 (In Russian).

Введение. Перспективной сырьевой отраслью белорусской экономики является лесное хозяйство. Важное место среди лесохимических

производств занимает канифольно-терпентинное производство, основным сырьем которого служит живица, получаемая при подсочке сосен.

В Республике Беларусь наиболее распространенной является сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.).

В состав живицы данного вида сосны входят моно-, сескви- и дитерпены, причем главными компонентами являются смоляные кислоты (СК). Четыре СК имеют абietetановый скелет: абietetиновая, неоабietetиновая, левопимаровая и палюстровая, а три – пимарановый скелет: пимаровая, изоимаровая и сандаракопимаровая. Кроме того, в живице присутствует ароматическая дегидроабietetиновая СК [1]. Отгонкой терпенов из очищенной и обезвоженной живицы получают жидкий дистиллят (скипидар) и твердый осадок (канифоль), в котором содержатся преимущественно семь СК. Левопимаровая кислота из-за ее относительной неустойчивости преобразуется в три другие СК с абietetановым скелетом, а также дегидроабietetиновую [2].

Канифоль потребляют в большом количестве в бумажной, мыловаренной, химической, лакокрасочной, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Практически во всех случаях применяется не сама канифоль, а ее производные, полученные в реакциях с другими соединениями при повышенной температуре. Отсюда понятен интерес к возможным превращениям СК канифоли в процессе термических реакций. В ранних работах [3, 4] было показано, что многие СК при нагревании превращаются в абietetиновую кислоту, а нагревание при более высоких температурах приводит к реакциям дегидрогенизации, диспропорционирования, изомеризации, полимеризации и декарбоксилирования. Основные результаты были получены на основе анализа кислотных чисел и оптического вращения.

В работах [5, 6] достаточно подробно рассмотрена термическая изомеризация СК канифоли. Установлено, что термическая обработка живичной канифоли при 225–250°C способствует в основном процессу изомеризации палюстровой и неоабietetиновой кислот в абietetиновую, тогда как нагревание при 275–300°C сопровождается главным образом процессом диспропорционирования абietetиновой кислоты до дегидро-, дигидро- и тетрагидроабietetиновых кислот. Одновременно наблюдается декарбоксилирование СК, приводящее к понижению кислотного числа. Эти результаты были получены на основе химического титрования, а также при помощи УФ- и ИК-спектроскопии. Однако эти методы не позволяют наблюдать индивидуальные СК и их продукты и, соответственно, получить достоверные результаты.

Термическая деструкция канифоли была также изучена методом синхронного термического анализа, включающего дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрию, совмещенные с масс-спектрометрическим анализом продуктов газовой выделения при нагревании до 600°C в атмосфере аргона [7]. Наблюдающиеся эндотермические эффекты связали с процессами размягчения, тепловой изомеризации и диспропорционирования абietetиновой кислоты в дегидро- и дигидроабietetиновые кислоты. Установлено, что нагревание выше 200°C приводит к деструкции канифоли предположительно с отщеплением боковых алкильных радикалов абietetиновой кислоты, а затем к элиминированию карбоксильной группы. Однако и в этом случае нельзя говорить о достоверных результатах.

При анализе СК канифоли хорошо зарекомендовал себя метод ЯМР ^1H и ^{13}C , поскольку он позволяет идентифицировать не только СК, но также и монотерпены и другие соединения [8, 9].

Цель настоящей работы – ЯМР-анализ термических превращений СК канифоли, а также ее главного компонента – абietetиновой кислоты.

Основная часть. Исследовали образцы канифоли, произведенные ОАО «Лесохимик» (Борисов) в 2006 и 2018 гг. Образцы 2006 г. подвергали нагреванию в течение 15 ч при температуре 190°C (эксперимент проводили в 2007 г.), более поздние образцы в 2019 г. грели 3 ч при 220°C. Через каждый час отбирали пробы для анализа состава. Исходные и подвергшиеся нагреванию образцы растворяли в CDCl_3 и записывали спектры ^1H и ^{13}C ЯМР. Для спектральной идентификации соединений из канифоли были выделены СК по методике, предложенной в работе [10]. Из-за малого содержания нам не удалось выделить сандаракопимаровую кислоту, поэтому для нее использованы литературные данные [11].

Поскольку абietetиновая кислота является главным компонентом канифоли, были дополнительно исследованы термические превращения выделенной абietetиновой кислоты в аналогичных условиях. Большинство технологических процессов, связанных с нагреванием канифоли, проводится на воздухе, поэтому реакции осуществляли в открытых керамических тиглях. Нагревание образцов при 190°C проводили в сушильном шкафу, а при 220°C – в муфельной печи. После окончания термолиза определяли потерю веса образцов.

Спектры ЯМР исследуемых образцов канифоли и абietetиновой кислоты в CDCl_3 зарегистрированы на спектрометре AVANCE-500 (Bruker) с рабочими частотами 500 и 125 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно при температуре

293 К. В качестве внутреннего стандарта для ^1H спектров использовали сигнал CHCl_3 , присутствующего в виде примеси в растворителе ($\delta = 7,27$ м.д.), а для ^{13}C спектров – сигнал самого растворителя ($\delta = 77,7$ м.д.). Спектры записаны в количественном режиме. Все экспериментальные данные получены и обработаны с помощью пакета программ XWIN-NMR 3.5.

Гравиметрический анализ показал, что нагревание образцов при температуре 190°C приводит к незначительной потере веса ($\sim 1\%$ в течение каждого часа). Нагревание при 220°C дает более существенные изменения веса ($\sim 5\%$) в течение 1 ч. После 3 ч нагревания в обоих случаях изменения становятся менее заметными.

На рис. 1 приведены спектры ЯМР растворов исходной канифоли, которую затем нагревали при 190°C .

Спектры демонстрируют, что в образце присутствуют абиетиновая, дегидроабиетиновая,

изопимаровая, неоабиетиновая, палюстровая, пимаровая и сандаракопимаровая кислоты. Отнесение их сигналов дано в работах [8, 11].

Содержание СК приведено в табл. 1.

Главными компонентами в исходной канифоли являются абиетиновая (43,5%), палюстровая (19,9%) и неоабиетиновая (13,6%) кислоты. Нагревание приводит к изменению содержания СК. Так, возрастает количество абиетиновой и дегидроабиетиновой кислот и уменьшается – неоабиетиновой и палюстровой. Необходимо отметить, что в начальный период (1 ч) изменения наиболее существенные, а затем уменьшаются, и после 3 ч нагревания содержание этих кислот не изменяется. СК, имеющие пимарановый скелет, в пределах ошибки измерения не изменяют своего содержания. Наглядно все изменения по количественному составу СК после нагревания канифоли при 190°C в течение 3 ч отражают спектры ЯМР (рис. 2).

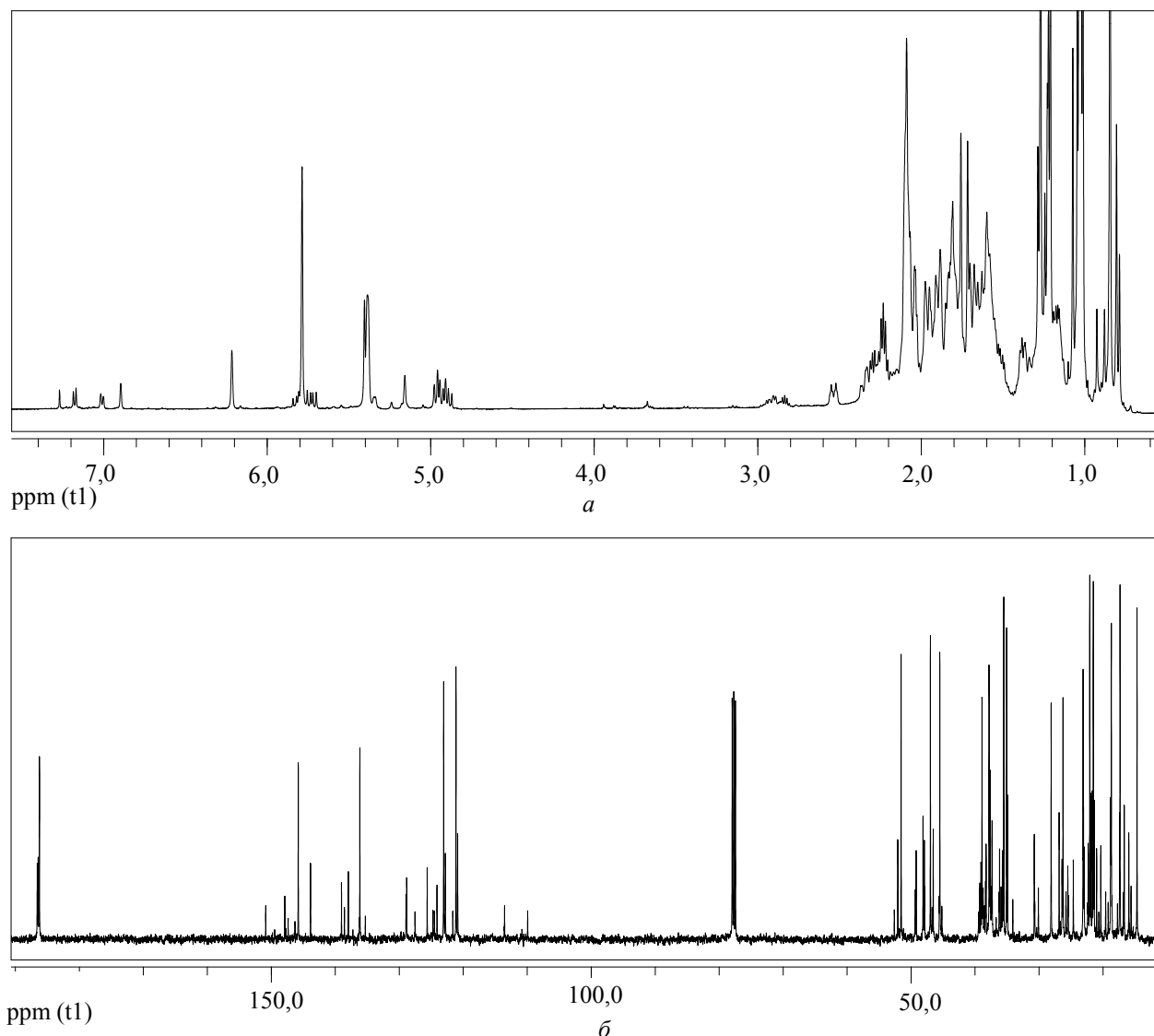


Рис. 1. Спектры ЯМР растворов исходной канифоли:
 $a - ^1\text{H}$; $b - ^{13}\text{C}$

Таблица 1

Содержание смоляных кислот в нагретой канифоли, мол. %

№ п/п	Смоляные кислоты	Содержание смоляных кислот после нагревания канифоли при температуре							
		190°С				220°С			
		0 ч	1 ч	2 ч	3 ч	0 ч	1 ч	2 ч	3 ч
1	Абиетиновая	43,5	55,9	59,2	59,6	30,5	50,3	38,4	34,8
2	Дегидроабиетиновая	5,2	5,6	6,2	6,2	4,4	17,1	23,5	26,2
3	Изопимаровая	6,3	6,3	6,2	6,2	7,6	10,2	9,8	8,8
4	Неоабиетиновая	13,6	7,7	5,4	5,0	13,6	1,0	1,5	1,8
5	Палюстровая	19,9	13,3	10,8	10,6	22,3	0,7	2,4	2,7
6	Пимаровая	9,4	9,1	9,2	9,3	11,4	12,6	12,2	11,5
7	Сандаракпимаровая	1,0	1,4	1,3	1,2	2,0	2,0	2,2	2,2

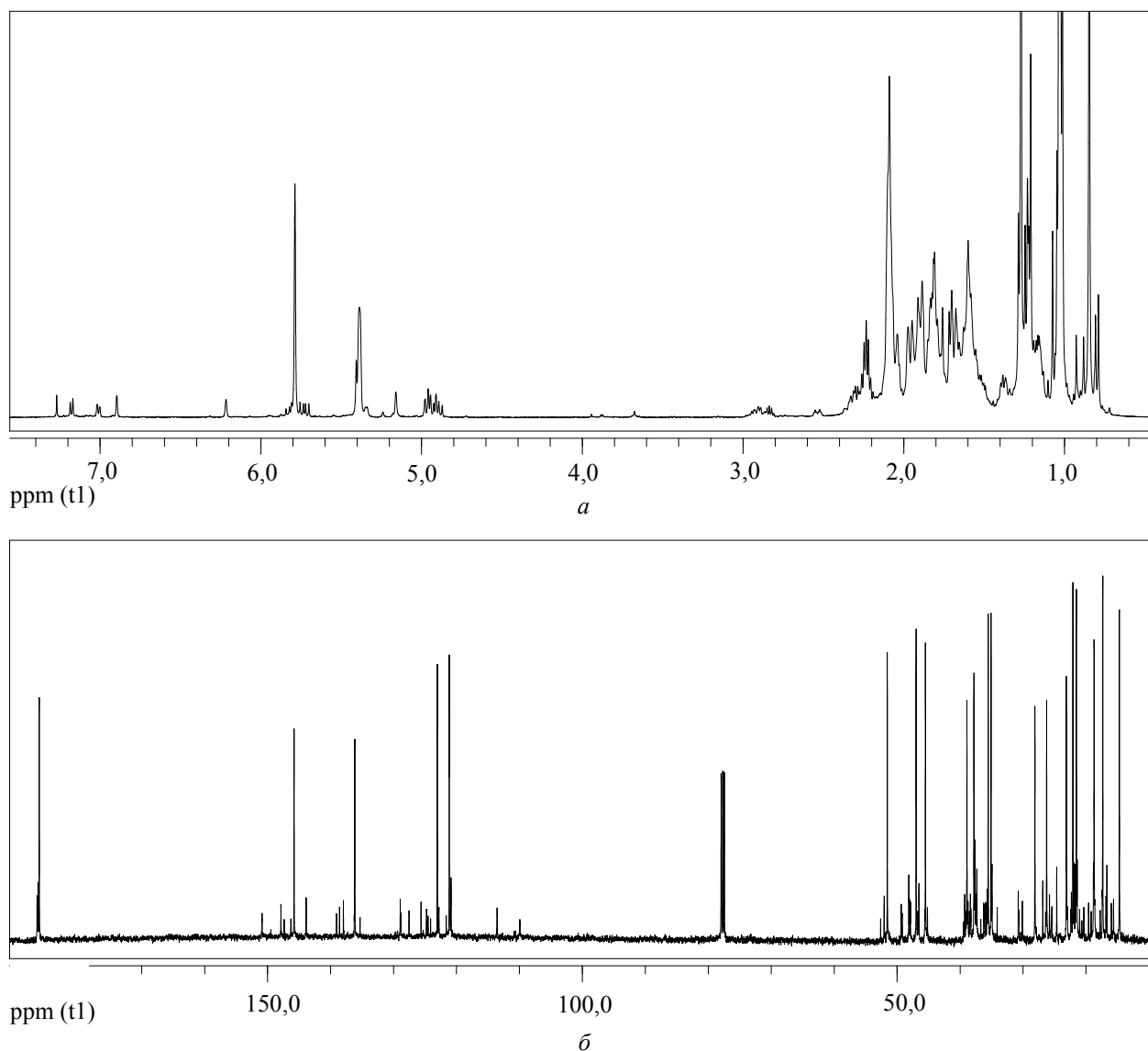


Рис. 2. Спектры ЯМР растворов канифоли после нагревания при 190°С в течение 3 ч:
a – ¹H; *б* – ¹³C

Таким образом, нагревание канифоли при 190°С приводит практически только к изомеризации СК абиетанового скелета. Причем эти реакции обратимые, приводящие к установлению нового равновесного состава. Окисление и деградация СК в этих условиях незначительны.

Ситуация принципиально изменяется, если нагревание канифоли осуществлять при температуре 220°С. Содержание основных компонентов приведено в табл. 1, а спектры продуктов после нагревания в течение 3 ч представлены на рис. 3.

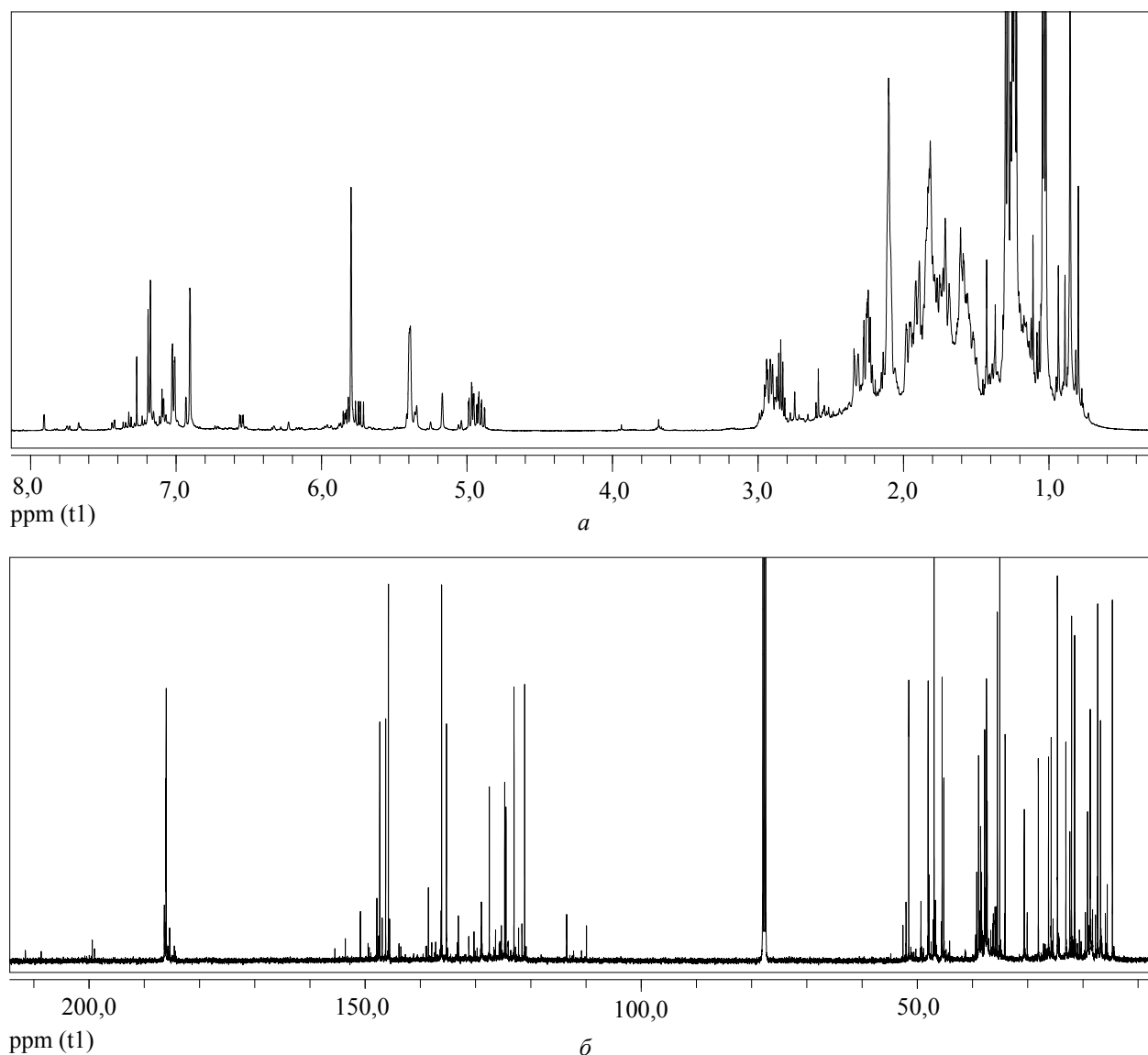


Рис. 3. Спектры ЯМР растворов канифоли после нагревания при 220°C на протяжении 3 ч:
a – ^1H ; *б* – ^{13}C

Во-первых, заметно уменьшается содержание приведенных СК. Во-вторых, выделяется бурый дым при нагревании, что указывает на деструкцию канифоли. Об этом же свидетельствует динамика изменения содержания абиетиновой кислоты, которое сначала возрастает, а затем уменьшается.

В этих условиях реакции изомеризации протекают несколько по-другому, чем при 190°C. Содержание неоабиетиновой и палюстровой кислот в начальный период резко уменьшается в реакционной смеси, а затем из-за обратимости реакций незначительно увеличивается.

Необходимо отметить, что нагревание канифоли при 220°C приводит к резкому увеличению содержания дегидроабиетиновой кислоты.

В работах [5–7] показано, что главным источником образования дегидроабиетиновой кислоты является реакция диспропорционирования, дающая одновременно и дигидроабиетиновую кислоту.

Однако мы не обнаружили ее в реакционной смеси. Логично предположить, что диспропорционирование абиетиновой кислоты происходит с молекулярным кислородом с образованием дегидроабиетиновой кислоты и воды.

Что касается СК с пимарановым скелетом, то при этой температуре так же, как и при 190°C, их содержание практически не изменяется, указывая на их химическую инертность.

Интересные закономерности реакций СК можно наблюдать, анализируя слабопольную часть ^{13}C ЯМР-спектра канифоли, нагретой в течение 3 ч при 220°C (рис. 4).

Здесь, в отличие от исходной канифоли, где регистрировалось семь сигналов карбоксильных углеродных атомов, наблюдается уже двенадцать. Кроме того, в области от 198 до 212 м.д. проявляются не менее 4 сигнала карбонильных С-атомов, принадлежащих образовавшимся кетонам.

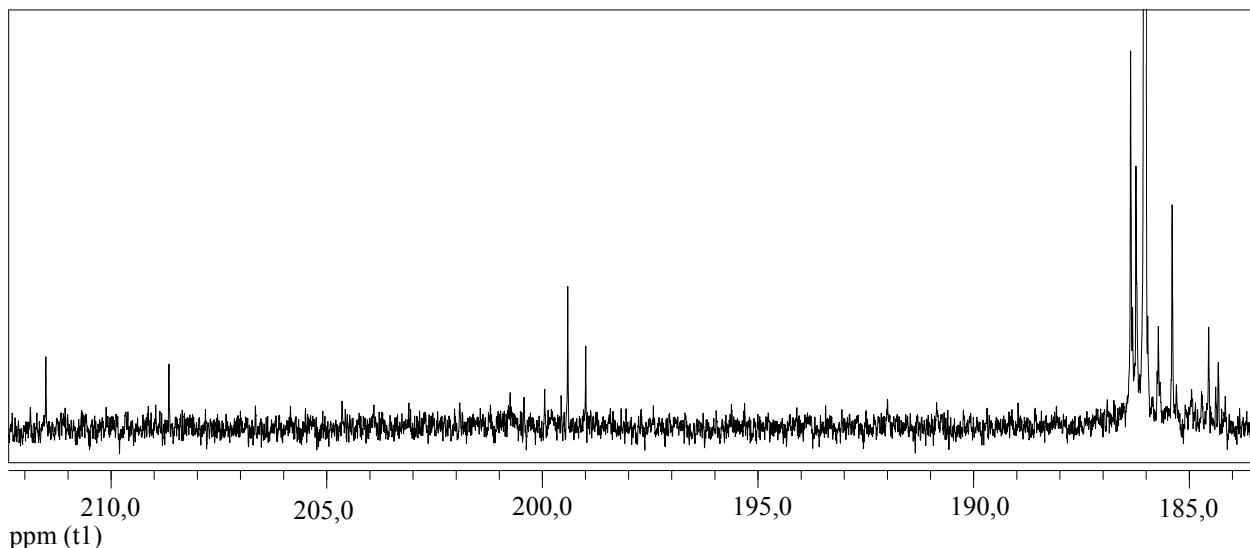


Рис. 4. Фрагмент ¹³C ЯМР-спектра канифоли после нагревания при 220°C в течение 3 ч

Таким образом, можно утверждать, что в этом случае в реакции разложения СК с абиетановым скелетом активно участвует молекулярный кислород, который при диспропорционировании дает не только дегидроабиетиную кислоту, но также ряд других, структуру которых необходимо устанавливать.

Кроме того, логично предположить, что СК при взаимодействии с кислородом дают различные пероксиды, разложение которых приводит к образованию наблюдаемых спектрально кетонов.

Дополнительно был исследован термолиз основного компонента канифоли – абиетиновой кислоты, полученной по методике [10]. Нам не удалось выделить индивидуальную кислоту, ее содержание в смеси составило 82,9% (табл. 2).

Наряду с абиетиновой в смеси присутствовали дегидроабиетиновая, изопимаровая, неоабиетиновая и палюстровая СК. В отличие от канифоли, нагретой при 190°C, в которой содержание абиетиновой кислоты возрастало за счет убыли неоабиетиновой и палюстровой, в аналогичных опытах с абиетиновой кислотой ее содержание заметно уменьшалось, а количество неоабиетиновой и палюстровой возрастало из-за

обменных реакций. Наблюдался также рост дегидроабиетиновой кислоты, указывающий на активное участие молекулярного кислорода в реакции диспропорционирования даже в этих условиях.

Причины увеличения содержания изопимаровой кислоты неизвестны и требуют дополнительных исследований.

Нагревание абиетиновой кислоты при 220°C так же, как и при 190°C, приводит к постепенному уменьшению ее количества в смеси, причем сначала быстро, а затем медленнее. Дегидроабиетиновая кислота ведет себя антибатно поведению абиетиновой, хорошо согласуясь с термолизом исходной канифоли и указывая, что главным путем ее образования является диспропорционирование СК с молекулярным кислородом. Концентрация неоабиетиновой и палюстровой кислот изменяется экстремально. Сначала она растет за счет изомеризации и обменных реакций, а затем падает из-за расходования их с образованием других соединений.

Необходимо отметить, что нагревание абиетиновой кислоты при 220°C дает такой же набор в спектрах сигналов новых карбоксильных и карбонильных групп образующихся различных соединений, как и для канифоли.

Таблица 2

Содержание смоляных кислот после нагревания абиетиновой кислоты, %

№ п/п	Смоляные кислоты	Содержание смоляных кислот после нагревания абиетиновой кислоты при температуре						
		190°C				220°C		
		0 ч	1 ч	2 ч	3 ч	1 ч	2 ч	3 ч
1	Абиетиновая	82,9	67,1	58,3	49,9	68,2	54,7	52,9
2	Дегидроабиетиновая	5,6	13,4	18,1	19,4	10,7	18,3	20,3
3	Изопимаровая	4,8	7,0	7,4	8,0	8,0	6,5	6,9
4	Неоабиетиновая	2,8	2,0	2,4	3,5	2,3	3,8	2,7
5	Палюстровая	1,9	5,5	5,8	7,3	5,8	10,6	3,3

Заключение. Методом ^1H и ^{13}C ЯМР изучены термические реакции двух образцов канифоли и выделенной из нее абиетиновой кислоты при температурах 190 и 220°C в открытых керамических тиглях с доступом воздуха. Было установлено, что термические реакции при указанных температурах протекают по-разному. Нагревание при более низкой температуре приводит к изомеризации СК абиетанового скелета с установлением нового их содержания из-за обменных реакций. Роль кислорода в этих условиях так же,

как и деструкция кислот, незначительна. Концентрация абиетиновой кислоты сначала возрастает, а затем выходит на плато.

При нагревании смеси, обогащенной абиетиновой кислотой, последняя заметно расходуется с образованием остальных присутствующих в смеси кислот.

Повышение температуры до 220°C приводит к заметной деструкции СК канифоли и их эффективному взаимодействию с молекулярным кислородом с образованием новых кислот и кетонов.

Список литературы

1. Manar El-Sayed Abdel-Raouf, Abdul-Raheim Mahmoud Abdul-Raheim. Rosin: chemistry, derivatives and applications // *BAOJ Chem.* 2018. Vol. 4, no. 1. P. 1–16.
2. Термическая изомеризация левопимаровой кислоты, изученная методом ЯМР / Е. Д. Скаковский [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. XIV Всерос. конф. Яльчик, 2007. С. 545–548.
3. Stinson J. S., Lawrence Ray V. Thermal isomerization of gum rosin // *Ind. Eng. Chem.* 1954. Vol. 46, no. 4. P. 784–787.
4. Соколов А. Г. Химические превращения смоляных кислот при термической обработке живицы и канифоли: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Институт лесохозяйственных проблем и химии древесины АН Латвийской ССР. Рига, 1962. 20 с.
5. Бардышев И. И., Соколов А. Г., Ткаченко О. Т. Тепловая изомеризация канифоли // Журнал прикладной химии. 1959. № 13. С. 2560–2566.
6. Соколов А. Г. К вопросу термической изомеризации некоторых смоляных кислот живицы сосны обыкновенной // Сборник трудов ЦНИЛХИ. 1959. № 13. С. 119–127.
7. Полежаева Н. И., Тарасова Л. С. Термическая деструкция канифоли // Химия и химическая технология. 2008. Т. 51, № 11. С. 37–40.
8. ЯМР-анализ состава канифолей / А. Ю. Ключев [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем: сб. ст. XVI Всерос. конф. Йошкар-Ола, 2009. Вып. XVI. С. 216–219.
9. Применение спектроскопии ЯМР для анализа состава эфирного масла хвои сосны / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т. 73, № 2. С. 246–249.
10. Комшилов Н. Ф. Состав кислотной части живицы и канифоли // Канифоль, ее состав и строение смоляных кислот. 1965. Гл. 3. С. 54–71.
11. Isolation of apoptosis- and differentiation-inducing substances toward human promyelocytic leukemia HL-60 cells from of juniperus taxifolia / N. Muto [et al.] // *Bioosci. Biotechnol. Biochem.* 2008. Vol. 72, no. 2. P. 477–484.

References

1. Manar El-Sayed Abdel-Raouf, Abdul-Raheim Mahmoud Abdul-Raheim. Rosin: chemistry, derivatives and applications. *BAOJ Chem.*, 2018, vol. 4, no. 1, pp. 1–16.
2. Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Gaidukevich O. A., Klyuev A. Yu., Kozlov N. G., Baranovsky A. V., Rykov S. V. Thermal isomerization of levopimaric acid, studied by NMR. *Sbornik statey XIV Vserossiyskoy konferentsii "Struktura i dinamika molekulyarnykh system"* [Digest of articles of the XIV All-Russian Conference "Structure and Dynamics of Molecular Systems"]. Yalchik, 2007, pp. 545–548 (In Russian).
3. Stinson J. S., Lawrence Ray V. Thermal isomerization of gum rosin. *Ind. Eng. Chem.*, 1954, vol. 46, no. 4, pp. 784–787.
4. Sokolov A. G. *Khimicheskiye prevrashcheniya smolyanykh kislot pri termicheskoy obrabotke zhivitsy i kanifoli. Avtoref. dis. kand. khim. nauk* [Chemical transformations of resin acids during heat treatment of resin and rosin. Abstract of thesis cand. of chem. sci.]. Riga, 1962. 20 p.
5. Bardyshev I. I., Sokolov A. G., Tkachenko O. T. Thermal isomerization of rosin. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 1959, no. 13, pp. 2560–2566 (In Russian).
6. Sokolov A. G. On the issue of thermal isomerization of some resin acids of Scots pine resin. *Sbornik trudov TSNILKHI* [Proceedings of the Central Scientific Research Institute of Agriculture], 1959, no. 13, pp. 119–127 (In Russian).
7. Polezhayeva N. I., Tarasova L. S. Thermal destruction of rosin. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and Chemical Technology], 2008, vol. 51, no. 11, pp. 37–40 (In Russian).

8. Klyuev A. Y., Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Gaidukevich O. A., Kozlov N. G., Lamotkin S. A., Rykov S. V. NMR analysis of rosin composition. *Sbornik statey XIV Vserossiyskoy konferentsii "Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem"* [Digest of articles of the XVI All-Russian Conference "Structure and Dynamics of Molecular Systems"]. Yoshkar-Ola, 2009, issue XVI, pp. 216–219 (In Russian).

9. Skakovskii E. D., Lamotkin S. A., Shpak S. I., Tychinskaya L. Yu., Gaidukevich O. A., Lamotkin A. I. Application of NMR spectroscopy for the analysis of the composition of pine needles essential oil. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2006, vol. 73, no. 2, pp. 246–249 (In Russian).

10. Komshilov N. F. The composition of the acidic part of the resin and rosin. *Kanifol', yeye sostav i stroyeniye smolyanykh kislot* [Rosin, its composition and structure of resin acids], 1965, ch. 3, pp. 54–71 (In Russian).

11. Muto N., Tomokuni T., Haramoto M., Tatemoto H., Nakanishi T., Inatomi Yu., Murata H., Inada A. Isolation of apoptosis- and differentiation-inducing substances toward human promyelocytic leukemia HL-60 cells from of juniperus taxifolia. *Bioosci. Biotechnol. Biochem.*, 2008, vol. 72, no. 2, pp. 477–484.

Информация об авторах

Скаковский Евгений Доминикович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Тychинская Людмила Юльевна – кандидат химических наук, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: spektr@ifoch.bas-net.by

Матвейчук Сергей Васильевич – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: msv@ifoch.bas-net.by

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

Гапанькова Елена Игоревна – младший научный сотрудник тематической группы химии азотсодержащих органических веществ. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: elenagapankova@gmail.com

Латышевич Ирина Александровна – научный сотрудник тематической группы химии азотсодержащих органических веществ. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

Information about the authors

Skakovskii Evgeniy Dominikovich – PhD (Chemistry), Leading Researcher of the Laboratory of Physical-Chemical Methods of Research. Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Tychinskaya Lyudmila Yul'evna – PhD (Chemistry), Head of the Laboratory of Physical-Chemical Methods of Research. Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: spektr@ifoch.bas-net.by

Matveichuk Sergei Vasilievich – PhD (Chemistry), Leading Researcher of the Laboratory of Physical-Chemical Methods of Research. Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: msv@ifoch.bas-net.by

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

Hapankova Alena Igorevna – Junior Researcher of a Theme Group of Chemistry of Nitrogen-Containing Organic Substances. Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elenagapankova@gmail.com

Latyshevich Iryna Aleksandrovna – researcher of a Theme Group of Chemistry of Nitrogen-Containing Organic Substances. Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

Поступила 03.06.2020

УДК 678.028.2

А. А. Габрус¹, С. Н. Каюшников¹, А. Ю. Люштык¹, Ж. С. Шашок², Е. П. Усс²¹ОАО «Белшина»²Белорусский государственный технологический университет**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВУЛКАНИЗАЦИИ
НА СВОЙСТВА ШИННЫХ РЕЗИН**

В работе изучено влияние температурно-временных параметров на упругопрочностные и структурные характеристики шинных резин до и после теплового старения с целью установления наиболее приемлемого технологического режима вулканизации. Объектом исследования являлась эластомерная композиция на основе натурального каучука с полуэффективной вулканизирующей системой, предназначенная для изготовления протектора автомобильных шин. Анализ вулканизационных параметров исследуемых смесей показал, что температура вулканизации оказывает значительное влияние на физико-химический процесс их структурирования, выражающееся в изменении пластоэластических и технических параметров резиновых смесей и вулканизатов на их основе. Установлено, что с повышением температуры и продолжительности вулканизации преобладающими становятся процессы деструкции, приводящие к формированию менее плотной структуры сетки, снижению ее неоднородности и активной доли сетки, что оказывает негативное влияние на механические свойства протекторных резин. Варьирование параметров вулканизации позволяет регулировать структуру вулканизатов и тем самым изменять основные упругопрочностные свойства и их стойкость к тепловому старению.

Ключевые слова: эластомерная композиция, протектор, вулканизация, упругопрочностные свойства, старение, плотность сшивания.

Для цитирования: Габрус А. А., Каюшников С. Н., Люштык А. Ю., Шашок Ж. С., Усс Е. П. Влияние технологических параметров вулканизации на свойства шинных резин // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 82–87.

A. A. Habrus¹, S. N. Kayushnikov¹, A. Yu. Lyushtyk¹, Zh. S. Shashok², E. P. Uss²¹JSC “Belshina”²Belarusian State Technological University**INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF VULCANIZATION
ON THE PROPERTIES OF TIRE RUBBERS**

The article studies the effect of temperature-time parameters on the elastic and strength and structural characteristics of tire rubbers before and after heat aging in order to establish the most acceptable technological mode of vulcanization. The object of the study was an elastomeric composition based on natural rubber with a semi-effective vulcanizing system, intended for the manufacture of a tread for automobile tires. The analysis of the vulcanization parameters of the studied mixtures showed that the vulcanization temperature has a significant effect on the physicochemical process of their structuring, which is expressed in the change in the plastoelastic and technical parameters of rubber compounds and vulcanizates based on them. It was found that with an increase in the temperature and duration of vulcanization, destruction processes become predominant, leading to the formation of a less dense structure, a decrease in its heterogeneity and the active portion of the network, which has a negative effect on the mechanical properties of tread rubbers. Varying the vulcanization parameters makes it possible to regulate the structure of the vulcanizates and thereby change the basic elastic and strength properties and their resistance to heat aging.

Key words: elastomeric composition, tread, vulcanization, elastic and strength properties, aging, crosslinking density.

For citation: Habrus A. A., Kayushnikov S. N., Lyushtyk A. Yu., Shashok Zh. S., Uss E. P. Influence of technological parameters of vulcanization on the properties of tire rubbers. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 82–87 (In Russian).

Введение. Технологический процесс превращения пластичного каучука или резиновой смеси в эластичную резину называется вулканизацией. Шины вулканизируются при 150–170°C,

так как наиболее употребляемая вулканизирующая система (сера в комбинации с ускорителями и активаторами) взаимодействует с каучуком при повышенных температурах. Эта реакция

протекает с выделением тепла, причем тепловой эффект реакции пропорционален количеству присоединенной к каучуку серы. При вулканизации молекулы каучука связываются между собой, образуя пространственные структуры. Вследствие этого полностью изменяются свойства вулканизата по сравнению с резиновой смесью: значительно уменьшается пластичность, увеличиваются эластичность, прочность, износостойкость, стойкость к набуханию в растворителях, химическая стойкость [1].

В процессе вулканизации протекает ряд параллельных и последовательных реакций, которые приводят к образованию поперечных связей (вулканизационных узлов). Для получения резиновых изделий высокого качества необходимо соблюдать определенные условия вулканизации, которые характеризуются оптимумом, плато и скоростью вулканизации.

Оптимумом вулканизации в широком смысле называют комплекс условий (продолжительность, температура, давление и др.), при которых получаются лучшие механические показатели резины из смеси данного состава. В узком смысле оптимумом вулканизации называют наименьшее время вулканизации (при данной температуре), в течение которого достигаются наилучшие физико-механические свойства резины. Продолжительность периода вулканизации, в течение которого сохраняются оптимальные показатели резин, называют плато вулканизации. Чем шире плато, тем больше возможность получать резину высокого качества в случае отклонения от заданного режима вулканизации и легче разработать режим вулканизации толстостенных изделий (к которым относятся покрышки), изготавливаемых из разных резин [2].

Выбор температуры вулканизации в большей степени зависит от толщины резинового изделия. Резина как невулканизованная, так и вулканизат имеет низкую теплопроводность, в результате чего при достаточно больших толщинах изделия время прогрева изделия окажется сопоставимым со временем достижения оптимума вулканизации. В результате резина на поверхности, контактирующей с нагретой формой (или теплоносителем), будет хуже свулканизована, а в центре – только достигнет температуры вулканизации. Если же вулканизовать изделие таким образом, чтобы полностью свулканизовать центральные слои, то резина на поверхности изделия окажется перевулканизованной [3].

Основная часть. Цель работы – определить влияние температурно-временных факторов на структуру и свойства протекторной резины для установления наиболее приемлемого режима вулканизации.

Исследования влияния основных параметров вулканизации на структуру и свойства шинных резин проводились с использованием эластомерной композиции на основе натурального каучука с полуэффективной вулканизирующей системой.

Кинетические параметры вулканизации резиновых смесей оценивали по ГОСТ Р 54547–2011 [4] на реометре MDR 2000. Упругопрочностные характеристики резин определяли в соответствии с ГОСТ 270–75 [5]. Стойкость образцов к термическому старению в воздушной среде оценивали по изменению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении после выдержки их в термостате при температуре $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение (72 ± 1) ч по ГОСТ 9.024–74 [6]. Определение плотности поперечного сшивания вулканизатов проводили с использованием метода равновесного набухания [7].

При проведении испытаний на вибрационном реометре образец подвергается сдвиговой деформации, вызываемой колебаниями нижней биконической полуформы с определенной частотой и амплитудой при заданной температуре, что позволяет записать в процессе испытания одного образца непрерывную кривую изменения свойств образца, отражающую не только изменение пластозластических характеристик резиновой смеси, но и ее вулканизационные характеристики [8].

Вулканизационные характеристики протекторных резиновых смесей, полученные при их испытании в течение 120 мин при разных температурах на виброреометре MDR 2000, приведены в табл. 1.

На основании полученных данных установлено, что для исследуемых резиновых смесей значения минимального крутящего момента, характеризующего их вязкость при различных температурах вулканизации, находятся практически на одном уровне в пределах 2,73–3,00 дН·м. Момент при максимальной степени вулканизации M_H используется для оценки свойств вулканизатов. Известна корреляция между показателем M_H и модулем при удлинении 300%, определенным обычным способом [7]. Установлено неоднозначное изменение момента M_H с повышением температурного режима вулканизации. При этом максимальный крутящий момент для опытных резиновых смесей изменяется на $\pm 2,5$ дН·м в зависимости от температуры. Выявлено, что с увеличением температуры процесса структурирования наблюдается резкое снижение стойкости смесей к подвулканизации от 7,31 до 1,29 мин, что может потребовать корректировки качественного и количественного состава вулканизирующей системы.

Таблица 1

Вулканизационные характеристики протекторных резиновых смесей

Температура, °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	$\text{tg}\delta(M_H)$	$\text{tg}\delta(M_L)$
143	3,00	16,91	7,31	10,10	16,29	3,74	13,91	0,079	0,617
150	2,84	14,42	5,17	6,33	9,16	4,18	11,82	0,094	0,638
160	2,80	15,37	2,39	3,34	5,06	6,04	12,53	0,094	0,641
170	2,73	15,46	1,29	2,06	3,00	9,42	12,76	0,087	0,674

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.

Аналогичная зависимость обнаружена и для времени достижения оптимальной степени вулканизации резин. Наибольшее значение t_{90} , равное 16,29 мин, имеет образец, свулканизованный при температуре 143°C, а наименьшее (3,00 мин) – при температуре 170°C. Показатель разницы между максимальным и минимальным крутящими моментами ΔS позволяет косвенно характеризовать плотность поперечной сшивки вулканизатов [7]. Определено, что температура вулканизации оказывает существенное влияние на процесс формирования пространственной сетки резин. Изменение показателя плотности сшивки находится в диапазоне $\pm 2,1$ дН · м. Показано, что наименьшими значениями тангенса угла механических потерь при минимальном и максимальном крутящих моментах характеризуются протекторные композиции при температуре вулканизации 143°C.

Таким образом, анализ кинетических параметров вулканизации опытных резиновых сме-

сей показал, что температура вулканизации оказывает значительное влияние на физико-химический процесс структурирования исследуемых протекторных смесей, выражающееся в изменении их пластоэластических параметров и технических свойств вулканизатов на их основе. На характер образующихся вулканизационных структур влияют процессы цис-транс-изомеризации, окисления, внутримолекулярного присоединения серы и др., определяемые технологическими параметрами процесса вулканизации. Все эти процессы, как правило, приводят к увеличению неоднородности сетки и к некоторому снижению активной доли сетки, что может оказывать негативное влияние на механические свойства резин [9].

В табл. 2 представлены результаты исследования механических и структурных показателей протекторных резин, свулканизованных при различных температурно-временных параметрах.

Таблица 2

Упругопрочностные характеристики и показатели структуры протекторных резин до и после теплового старения

Показатели	Значения показателей протекторных резин, свулканизованных при различных температурно-временных параметрах															
	143°C				150°C				160°C				170°C			
	30 мин	40 мин	60 мин	90 мин	10 мин	20 мин	30 мин	60 мин	10 мин	20 мин	30 мин	60 мин	5 мин	10 мин	20 мин	40 мин
f_ϵ	11,3	11,3	11,0	10,5	11,4	11,2	11,2	12,1	11,5	9,6	8,2	9,4	10,3	9,9	8,7	8,0
f	26,9	27,1	27,6	27,1	27,9	26,0	25,9	24,5	28,0	26,7	26,8	26,4	27,7	25,1	25,2	23,5
ϵ	540	520	530	530	580	550	560	540	550	540	560	550	570	540	570	600
K_f	0,55	0,49	0,50	0,61	0,19	0,23	0,29	0,60	0,67	0,64	0,57	0,53	0,73	0,72	0,57	0,54
K_ϵ	0,57	0,58	0,64	0,77	0,31	0,36	0,41	0,74	0,71	0,76	0,71	0,73	0,72	0,83	0,72	0,70
$v \cdot 10^{-4}$	2,21	2,20	2,19	2,15	1,85	1,92	1,81	1,73	2,09	2,00	1,91	1,79	2,10	1,94	1,81	1,66
$v' \cdot 10^{-4}$	2,43	2,49	2,38	2,22	2,09	1,93	1,86	1,76	2,48	2,01	1,88	1,65	2,58	2,11	1,82	1,60

Примечание. f_ϵ – условное напряжение при удлинении 300%, МПа; f – условная прочность при растяжении, МПа; ϵ – относительное удлинение при разрыве, %; K_f – коэффициент старения по условной прочности при растяжении; K_ϵ – коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве; v и v' – плотность сшивания до и после теплового старения соответственно, моль/см³.

Анализ приведенных данных показал, что при температуре вулканизации 143°C время вулканизации не оказывает существенного влияния на упругопрочностные показатели резин (изменение не превышает 7,1%). Полученные данные в целом согласуются с показателями, характеризующими пространственную структуру исследуемых вулканизатов. Однако с увеличением длительности процесса вулканизации стойкость резин к тепловому старению возрастает. Так, коэффициенты старения по условной прочности при растяжении и относительному удлинению при разрыве увеличиваются до 0,61 и 0,77 соответственно.

С повышением температуры до 150°C выявлены аналогичные зависимости изменения механических показателей до теплового старения от времени вулканизации, за исключением образца, полученного при 60 мин. В этом случае наблюдается падение прочности на 12,2%. Необходимо отметить, что при данной температуре вулканизации выявлена менее плотная структура сетки поперечных связей по сравнению с температурой 143°C. Так, для образцов, свулканизованных при 150°C, плотность сшивки до старения составляет $(1,73-1,85) \cdot 10^{-4}$ моль/см³, а при температуре 143°C – $(2,15-2,21) \cdot 10^{-4}$ моль/см³. При этом стойкость к тепловому старению протекторных резин, полученных при 150°C в течение 10–30 мин, примерно в 2 раза ниже, чем у резин, свулканизованных при более низкой температуре.

Наибольшей теплостойкостью обладает образец, свулканизованный в течение 60 мин при температуре 150°C. Такой характер изменения свойств резин до и после старения может быть связан со скоростью процессов распада и перегруппировки полисульфидных поперечных связей, а также формированием пространственной структуры с большим содержанием моно- и дисульфидных связей при увеличении продолжительности вулканизации.

Установлено, что при температуре 160°C наиболее чувствительным параметром ко времени вулканизации является условное напряжение при 300%-ном удлинении. Изменение условного напряжения резин в данном

случае составляет 16,5–28,7%. Следует отметить, что резины, свулканизованные при данной температуре независимо от времени структурирования, характеризуются в целом стабильными значениями механических и структурных характеристик и обладают достаточно высокой теплостойкостью по сравнению с описанными выше режимами вулканизации.

С увеличением температуры до 170°C и продолжительности вулканизации до 40 мин проявляется тенденция не только к падению условного напряжения при удлинении 300% (от 10,3 до 8,0 МПа), но и условной прочности при растяжении (от 27,7 до 23,5 МПа). При этом относительное удлинение при разрыве находится в пределах 540–600%. Коэффициенты старения резин, полученных при данных технологических параметрах, имеют достаточно высокие значения и изменяются в диапазоне 0,54–0,83. Определено, что с увеличением времени вулканизации наблюдается также уменьшение густоты вулканизационной сетки от $2,10 \cdot 10^{-4}$ до $1,66 \cdot 10^{-4}$ моль/см³.

Таким образом, с повышением температуры и продолжительности вулканизации преобладающими становятся процессы деструкции, что отражается в снижении прочностных характеристик резин. Кроме того, при более высоких температурах активизируются побочные процессы циклизации, окисления, модификации полимерных цепей и др., что сказывается на уменьшении плотности сшивания и ухудшении свойств резин. При этом высокую теплостойкость резин, полученных при данных режимах, можно объяснить формированием более термостойких связей низкой сульфидности.

Заключение. Проведенные исследования показали, что варьирование температурно-временных параметров вулканизации позволяет регулировать структуру вулканизатов и тем самым изменять основные упругопрочностные свойства шинных резин и их стойкость к тепловому старению. Однако для установления наиболее приемлемого режима вулканизации шин следует проводить комплексную оценку специфических эксплуатационных свойств.

Список литературы

1. Осошник И. А., Карманова О. В., Шутилин Ю. Ф. Технология пневматических шин. М.: Воронеж, 2004. 508 с.
2. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истерик, 2009. 504 с.
3. Аветисян А. Л., Вольнов А. А. Методы нагрева и прессования шин при вулканизации и перспективы их использования в условиях роста цен на энергоресурсы // ИАС «Вопросы практической технологии изготовления шин». 2002. № 2. С. 89–92.

4. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров: ГОСТ Р 54547–2011. Введ. 29.11.2011. М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2015. 16 с.
5. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. Взамен ГОСТ 270–64. Введ. 01.01.1978. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
6. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. Взамен ГОСТ 271–67. Введ. 01.07.1975. М.: Изд-во стандартов, 1974. 12 с.
7. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
8. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров [и др.]. М.: САНТ-ТМ, 2001. 400 с.
9. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.

References

1. Ososhnik I. A., Karmanova O. V., Shutilin Yu. F. *Tekhnologiya pnevmaticheskikh shin* [Technology of pneumatic tires]. Moscow, Voronezh Publ., 2004. 508 p.
2. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology elastomeric materials]. Moscow, Isterik Publ., 2009. 504 p.
3. 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. *IAS "Voprosy prakticheskoy tekhnologii izgotovleniya shin"* [IAS "Questions of practical tire manufacturing technology"], 2002, no. 2, pp. 89–92 (In Russian).
4. GOST 54547–2011. Rubber mixtures. Determination of vulcanization characteristics using rotorless rheometers. Moscow, FGUP "STANDARTINFORM" Publ., 2015. 16 p. (In Russian).
5. GOST 270–75. Rubber. Method for determining elastic tensile properties. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
6. GOST 9.024–74. Rubber. Test methods for resistance to thermal aging. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 12 p. (In Russian).
7. 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.
8. Ovcharov V. I., Burmistr M. V., Smirnov A. G., Tyutin 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.
9. 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.

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 11.11.2020

УДК 678.046

Ж. С. Шашок

Белорусский государственный технологический университет

**УПРУГОПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ БНКС-18
С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ
И МАЛОАКТИВНЫМ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ**

Изучено влияние трех наноструктурных углеродных материалов: нефункционализованного и функционализированных амино- и кислородсодержащими группами на упругопрочностные свойства и стойкость резин 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 малоактивным техническим углеродом марки N772 в количестве 25 и 50 мас. ч. Установлено, что введение углеродных наноматериалов в эластомерные композиции на основе полярного каучука БНКС-18 с малоактивной маркой технического углерода N772 приводит к получению вулканизатов с более высокими на 3,1–36,1% эластическими показателями как до, так и после теплового старения и различающимися по прочностным свойствам на 6,0–11,3% в зависимости от типа наноматериала. Определено, что использование всех углеродных наноматериалов в дозировках от 0,1 до 0,3 мас. ч. при определенном содержании технического углерода способствует повышению стойкости резин к воздействию температурно-силовых полей, что связано с их влиянием на формирование в процессе вулканизации природы поперечных связей и возможным участием углеродных наноматериалов в протекании в резине процессов термоокислительной деструкции.

Ключевые слова: эластомерная композиция, углеродный наноструктурный материал, условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, стойкость к тепловому старению, плотность поперечного сшивания.

Для цитирования: Шашок Ж. С. Упругопрочностные свойства резин на основе БНКС-18 с углеродными наноструктурными материалами и малоактивным техническим углеродом // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 88–94.

Zh. S. Shashok

Belarusian State Technological University

**ELASTIC AND STRENGTH PROPERTIES OF RUBBERS BASED ON BNKS-18
WITH CARBON NANOSTRUCTURAL MATERIALS
AND LOW-ACTIVE TECHNICAL CARBON**

The influence of three nanostructured carbon materials, nonfunctionalized and functionalized with amino and oxygen-containing groups, on the elastic-strength properties and resistance of rubbers to heat aging was 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 low-activity carbon black of the N772 grade in the amount of 25 and 50 phr. It was established that the introduction of carbon nanomaterials into elastomeric compositions based on polar rubber BNKS-18 with a low-activity carbon black of the N772 grade leads to the production of vulcanizates with 3.1–36.1% higher elastic indicators, both up to and after heat aging and differing in strength properties by 6.0–11.3%, depending on the type of nanomaterial. It has been determined that the use of all carbon nano-materials in dosages from 0.1 to 0.3 phr at a certain content of carbon black enhances the resistance of rubbers to temperature-force fields, which is associated with their influence on the formation of the nature of cross-links during vulcanization and the possible participation of carbon nanomaterials in the course of thermal oxidative destruction in rubber.

Key words: elastomeric composition, carbon nanostructured material, conventional tensile strength, elongation at break, heat aging resistance, cross-linking density.

For citation: Shashok Zh. S. Elastic and strength properties of rubbers based on BNKS-18 with carbon nanostructural materials and low-active technical carbon. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 88–94 (In Russian).

Введение. Структура резин, как и многих других материалов, неоднородна. Местная концентрация напряжений может быть следствием наличия в резине материальных дефектов (микротрещин, полостей, включений, нарушений химической структуры) и структурной неоднородности материалов (неодинаковая длина участков молекулярных цепей, заключенных между узлами вулканизационной сетки, наличие несвязанных в сетку концов макромолекул, зависящее от молекулярной массы каучука, неравномерное распределение связей по объему вулканизата, наличие упорядоченных областей, кристаллических включений в аморфной фазе каучука, присутствие твердой и мягкой фазы в наполненных резинах, наличие поверхности раздела фаз и др.). Такие микродефекты и микронеоднородности являются очагами, дающими начало разрушению в материале, находящемся под нагрузкой. Согласно статистической теории С. Н. Журкова и А. П. Александрова [1, 2], прочность материалов определяется наиболее опасным дефектом, а распределение дефектов в материале носит статистический характер, поэтому маловероятно в разных образцах одной и той же резины встретить дефекты одинаковой степени опасности. Следовательно, различные образцы одной и той же резины могут иметь разную прочность.

Основная часть. Целью данной работы являлось изучение влияния на упругопрочностные свойства и стойкость к тепловому старению резин на основе БНКС-18 трех различных наноматериалов: нефункционализированного и функционализированных амино- и кислородсодержащими группами.

В работе использовался высокодисперсный углеродный наноматериал (УНМ), полученный на предприятии «Перспективные исследования и технологии» (Минск) (ТУ ВУ690654933.001–2011). Было опробовано три типа наноматериала. Первый (УНМ1) – материал, представляющий собой смесь углеродных нанотрубок и нановолокон с примесями аморфного углерода. Второй и третий материалы прошли специальную обработку (функционализацию) для прививки кислородсодержащих групп (УНМ2) и аминогрупп (УНМ3).

В качестве объектов исследований использовались эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18. В композиции вводился малоактивный технический углерод марки N772 в дозировках 25 и 50 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Упругопрочностные свойства резин определялись в соответствии с ГОСТ 270–75. Стойкость резин к тепловому старению оценивалась по ГОСТ 9.024–74 (температура 125°C, 72 ч). Концентрация поперечных связей в материале определялась методом равновесного набухания [3],

с помощью которого были рассчитаны плотность поперечного сшивания, средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями, и концентрация поперечных связей.

На основании полученных результатов исследования упругопрочностных свойств резин на основе БНКС-18 с наноструктурными материалами и техническим углеродом марки N772 в дозировке 25 мас. ч. (табл. 1) выявлено, что до теплового старения резины с углеродными наноматериалами УНМ1 и УНМ2 не имеют существенных различий прочностных свойств по сравнению с резиной, не содержащей нанодобавку. Значение условной прочности при растяжении для резины без нанодобавки составляет 9,15 МПа, а для резин с углеродными наноматериалами находится в пределах 8,60–10,18 МПа. Резины с УНМ3 характеризуются повышенными на 8,1–11,3% показателями прочностных свойств. При этом эластические свойства резин со всеми исследуемыми нанодобавками выше, поскольку значение относительного удлинения при разрыве для резин с наноматериалами составляет от 380 до 490%, а для резины без добавки – 360%.

Таблица 1

Упругопрочностные свойства резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N772 в дозировке 25 мас. ч. и УНМ

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Условная прочность при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
		до старения	после старения	до старения	после старения
Без УНМ	–	9,15	4,91	360	300
УНМ1	0,1	8,60	4,24	440	340
	0,2	9,76	4,21	390	350
	0,3	9,55	4,18	400	350
	0,4	9,61	5,05	390	340
	0,5	9,28	4,23	380	340
УНМ2	0,1	9,78	5,86	480	320
	0,2	9,80	7,45	460	350
	0,3	9,11	7,01	450	345
	0,4	9,02	6,98	450	330
	0,5	8,91	6,99	460	340
УНМ3	0,1	9,89	5,54	490	350
	0,2	10,18	6,64	490	380
	0,3	10,02	6,12	480	350
	0,4	9,94	6,03	470	340
	0,5	9,89	5,87	470	340

При увеличении длины поперечной связи до определенной величины облегчается перегруппировка молекулярных цепей под действием

механических напряжений. Это объясняет повышенные прочностные свойства, эластичность и сопротивление образованию трещин при многократных деформациях у резин, содержащих более длинные полисульфидные поперечные связи по сравнению с углерод-углеродными. Как правило, наилучшим комплексом физико-механических свойств обладают резины, содержащие поперечные связи различной химической природы [4]. Впервые полученные данные по определению упругопрочностных свойств резин на основе полярного каучука БНКС-18, содержащих малоактивный технический углерод марки N772 и углеродные наноструктурные материалы, свидетельствуют о различиях пространственных сеток вулканизатов, формирование которых осуществлялось в процессе вулканизации смесей [5].

Результаты определения изменения упругопрочностных свойств резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N772 в дозировке 25 мас. ч. и углеродными наноструктурными материалами после теплового старения (табл. 2) показали, что использование в составе резин нефункционализированного наноматериала УНМ1 приводит к наибольшему снижению условной прочности при растяжении, но наилучшему сохранению эластических свойств вулканизатов.

Таблица 2

Изменение упругопрочностных показателей резин на основе БНКС-18 с 25 мас. ч. технического углерода марки N772 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	–	–46,3	–16,7
УНМ1	0,1	–50,7	–22,7
	0,2	–56,9	–10,3
	0,3	–56,2	–12,5
	0,4	–47,5	–12,8
	0,5	–54,4	–10,5
УНМ2	0,1	–40,1	–33,3
	0,2	–24,0	–23,9
	0,3	–23,1	–23,2
	0,4	–22,6	–26,7
	0,5	–21,5	–26,1
УНМ3	0,1	–43,9	–28,6
	0,2	–34,8	–22,4
	0,3	–38,9	–27,1
	0,4	–35,4	–27,7
	0,5	–40,6	–27,7

Изменение условной прочности при растяжении (S_{σ} , %) и относительного удлинения при разрыве (S_{ε} , %) для резины без нанодобавки

составляет –46,3 и –16,7% соответственно, а для резин с УНМ1 $-47,5 \leq S_{\sigma} \leq -56,9$ и $-10,3 \leq S_{\varepsilon} \leq -12,8$ (исключение составляет резина с 0,1 мас. ч., для которой $S_{\varepsilon} = -22,7\%$).

Введение в эластомерные композиции функционализированных наноматериалов УНМ2 и УНМ3 обеспечивает получение резин, характеризующихся меньшими изменениями прочностных свойств при тепловом старении. Следует отметить, что все исследуемые резины с наноструктурными углеродными добавками после теплового старения имеют более высокие значения относительного удлинения при разрыве (320–380%) по сравнению с резиной без нанодобавки (300%).

Следовательно, характер изменения упругопрочностных свойств резин при нормальных условиях и в процессе теплового старения может быть обусловлен, прежде всего, структурой и природой вулканизационной сетки [5].

Результаты определения показателей пространственной сетки резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N772 в дозировке 25 мас. ч. и наноматериалами (табл. 3) выявили, что резины, содержащие углеродные нанодобавки, характеризуются меньшими значениями плотности шивки по сравнению с резиной без наноматериала.

Из табл. 3 видно, что для эластомерной композиции, не содержащей углеродный наноматериал, плотность поперечного сшивания ($\nu \cdot 10^{-4}$ моль/см³) до теплового старения $\nu = 1,38 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, а для композиций с наноматериалами данный показатель находится в пределах $1,30 \leq \nu \leq 1,37$, при этом исключение составляют вулканизаты с УНМ1 и УНМ3 в дозировке 0,1 мас. ч., для которых $1,38 \leq \nu \leq 1,41$ соответственно.

Практически аналогичная зависимость показателя структуры вулканизационной сетки при использовании в составе резин наноматериалов выявлена и после теплового старения. В данном случае плотность шивки всех резин с наноструктурными добавками несколько меньше по сравнению с резиной без добавки, исключение составляет резина с УНМ3 в дозировке 0,1 мас. ч. Получение резин с меньшей плотностью шивки, вероятно, и обуславливает более высокие эластические свойства вулканизатов как до, так и после теплового старения. Незначительные различия прочностных свойств вулканизатов могут быть связаны как с равномерностью распределения поперечных связей [1], так и с особенностями протекания термоокислительной деструкции в резинах, содержащих наноматериалы, а именно некотором их участии в активировании распада поперечных связей и полимера или в процессах ингибирования радикалов, образующихся при воздействии температуры и кислорода воздуха.

Таблица 3

Показатели пространственной сетки исследуемых резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N772 в дозировке 25 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	–	8112,51	7619,02	7,14	7,59	1,38	1,46
УНМ1	0,1	8105,12	7743,59	7,13	7,47	1,38	1,45
	0,2	8369,20	7806,01	6,96	7,41	1,33	1,43
	0,3	8277,61	7812,59	6,98	7,41	1,33	1,42
	0,4	8294,53	7829,43	6,97	7,40	1,31	1,42
	0,5	8366,48	7856,22	6,96	7,38	1,30	1,40
УНМ2	0,1	8304,78	7849,31	6,96	7,37	1,34	1,42
	0,2	8485,34	7816,70	6,82	7,39	1,32	1,43
	0,3	8412,38	7808,54	6,80	7,40	1,30	1,44
	0,4	8400,09	7805,06	6,81	7,40	1,31	1,45
	0,5	8421,11	7811,05	6,79	7,39	1,30	1,43
УНМ3	0,1	7911,54	7460,36	7,30	7,75	1,41	1,49
	0,2	8329,42	7673,83	6,94	7,54	1,34	1,43
	0,3	8299,57	7613,28	6,96	7,56	1,36	1,45
	0,4	8309,17	7609,99	6,96	7,56	1,37	1,45
	0,5	8288,62	7618,09	6,98	7,55	1,37	1,46

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; v – плотность поперечного сшивания, моль/см³.

Важным полученным результатом является то, что введение углеродных наноматериалов в эластомерные композиции на основе полярного каучука БНКС-18 с малоактивной маркой технического углерода в дозировке 25 мас. ч. приводит к получению резин с повышенными эластическими свойствами и высокой стойкостью к тепловому старению по изменению прочностных показателей, но только при использовании функционализированных нанодобавок УНМ2 и УНМ3.

Результаты исследования упругопрочностных свойств резин на основе БНКС-18 с углеродными наноструктурными материалами и техническим углеродом марки N772 в дозировке 50 мас. ч. (табл. 4) показали, что вулканизаты с наноструктурным углеродным материалом характеризуются меньшими (до 7,2%) значениями указанного показателя, но более высокими (на 3,1–18,7%) значениями относительного удлинения при разрыве.

Следовательно, в данном случае определяющим фактором различия упругопрочностных свойств резин при растяжении оказывается длина и природа поперечных связей, а именно способность сегментов макромолекул к ориентации при воздействии деформации и густота пространственной сетки.

Результаты изменения основных показателей упругопрочностных свойств резин на основе

БНКС-18 с техническим углеродом марки N772 в дозировке 50 мас. ч. и наноструктурными углеродными материалами после теплового старения (табл. 5) показали, что с увеличением содержания в эластомерной композиции технического углерода изменяется характер влияния наноматериалов на стойкость резин к тепловому старению.

В данном случае вулканизаты с УНМ2, на поверхность которого привиты кислородсодержащие группы, характеризуются несколько меньшей стойкостью к тепловому старению (за исключением дозировки 0,1 мас. ч.) по сравнению с резинами с УНМ1 и УНМ3. Для композиции без нанодобавки изменение условной прочности при растяжении (S_σ , %) и относительного удлинения при разрыве (S_ε , %) резин $S_\sigma = -16,4\%$ и $S_\varepsilon = -15,6\%$, в то время как для резин с УНМ2 – $17,2 \leq S_\sigma \leq -21,4$ и $-25,7 \leq S_\varepsilon \leq -29,3$. В то же время для резин с УНМ1 и УНМ3 в дозировках от 0,1 до 0,3 мас. ч. установлено наименьшее изменение прочностных свойств в условиях повышенных температур по сравнению с резиной без добавки, а также, как и в случае при дозировке 25 мас. ч. малоактивного технического углерода, равноценные или несколько более высокие значения показателей относительного удлинения при разрыве, что может быть обусловлено структурой и природой поперечных связей, формирующихся при вулканизации.

Таблица 4
Упругопрочностные свойства резин
на основе БНКС-18 с техническим углеродом
марки N772 в дозировке 50 мас. ч. и УНМ

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Условная прочность при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
		до старения	после старения	до старения	после старения
Без УНМ	–	13,03	10,89	320	270
УНМ1	0,1	12,56	11,84	330	290
	0,2	12,09	11,50	350	280
	0,3	12,26	11,12	340	280
	0,4	12,81	11,09	340	275
	0,5	12,39	11,05	330	270
УНМ2	0,1	13,20	11,19	370	275
	0,2	12,52	10,00	380	275
	0,3	12,84	10,09	380	280
	0,4	12,50	10,11	375	265
	0,5	12,33	10,21	360	260
УНМ3	0,1	12,19	10,59	340	270
	0,2	12,37	11,72	370	290
	0,3	12,29	11,12	370	280
	0,4	12,34	10,70	350	280
	0,5	12,30	10,64	340	270

Таблица 5
Изменение упругопрочностных показателей
резин на основе БНКС-18 с 50 мас. ч.
технического углерода марки N772 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	–	–16,4	–15,6
УНМ1	0,1	–5,7	–9,4
	0,2	–4,4	–20,0
	0,3	–9,3	–17,6
	0,4	–13,9	–19,1
	0,5	–10,8	–18,2
УНМ2	0,1	–15,2	–25,7
	0,2	–20,1	–27,6
	0,3	–21,4	–26,3
	0,4	–19,1	–29,3
	0,5	–17,2	–27,8
УНМ3	0,1	–13,1	–20,6
	0,2	–5,3	–21,6
	0,3	–9,5	–24,3
	0,4	–13,3	–20,0
	0,5	–13,5	–20,6

Анализ показателей вулканизационной сетки резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N772 в дозировке 50 мас. ч. и

наноматериалами (табл. 6) выявил, что резины с исследуемыми углеродными наноматериалами характеризуются меньшей плотностью поперечного сшивания до теплового старения. В данном случае для резины без добавки значение плотности поперечного сшивания $\nu = 2,17 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, а для резин с нанодобавками данный показатель ($\nu \cdot 10^{-4}$ моль/см³) находится в пределах $2,04 \leq \nu \leq 2,15$. Установлено, что при воздействии повышенной температуры на исследуемые вулканизаты плотность поперечного сшивания вулканизатов увеличивается, причем для резин с наноструктурными углеродными материалами процесс структурирования протекает в большей степени, чем для резины, не содержащей наноматериал. В данном случае для композиции без добавки значение $\nu = 2,67 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, а для резин с нанодобавками ν составляет от $2,68 \cdot 10^{-4}$ до $2,81 \cdot 10^{-4}$ моль/см³.

Изменение при повышенной температуре структуры резины на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука обусловлено процессами окисления эластомера, в результате которого образуются промежуточные продукты, являющиеся эффективными ингибиторами окисления [4], а также влиянием электрофильного заместителя у двойной связи на термоокисление каучука [1]. В связи с этим при термическом, термоокислительном и термомеханическом воздействии на резины на основе БНКС в основном протекают процессы структурирования, а не термоокислительной деструкции. Введение углеродных наноматериалов, вероятно, приводит к некоторому их участию в образовании поперечных связей не только в процессе вулканизации, но и в термоокислительных процессах, происходящих в объеме резины при тепловом старении.

Необходимо отметить, что исследования влияния наноструктурных углеродных материалов на упругопрочностные свойства резин на основе полярного каучука БНКС-18 с малоактивной маркой технического углерода N772 показали, что введение наноматериалов позволяет получать вулканизаты с более высокими эластическими показателями как до, так и после теплового старения и незначительно различающимися по прочностным свойствам, что обусловлено различиями строения пространственной сетки вулканизата.

Заключение. Таким образом, полученные результаты влияния углеродных наноструктурных материалов на упругопрочностные свойства и стойкость к тепловому старению резин показали, что в эластомерных композициях на основе полярного БНКС-18 с малоактивным техническим углеродом марки N772 в дозировке 25 мас. ч. введение УНМ3 позволяет повысить на 8,1–11,3% показатели прочностных свойств.

Таблица 6

**Показатели пространственной сетки исследуемых резин
на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N772 в дозировке 50 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	–	5121,11	4187,33	1,13	1,38	2,17	2,67
УНМ1	0,1	5402,41	4073,88	1,07	1,42	2,07	2,74
	0,2	5322,55	3984,63	1,09	1,44	2,10	2,81
	0,3	5378,61	3992,45	1,09	1,43	2,11	2,80
	0,4	5310,24	3990,09	1,08	1,43	2,09	2,79
	0,5	5309,78	4011,49	1,08	1,42	2,09	2,77
УНМ2	0,1	5465,34	4053,12	1,06	1,43	2,04	2,76
	0,2	5290,18	3838,98	1,09	1,49	2,10	2,81
	0,3	5308,26	3906,14	1,07	1,47	2,06	2,78
	0,4	5320,48	3941,20	1,07	1,47	2,06	2,77
	0,5	5345,60	3955,66	1,05	1,46	2,04	2,77
УНМ3	0,1	5177,31	3999,52	1,11	1,42	2,15	2,75
	0,2	5518,88	4235,94	1,05	1,38	2,04	2,68
	0,3	5463,84	4126,92	1,08	1,39	2,08	2,72
	0,4	5432,10	4177,36	1,09	1,38	2,11	2,71
	0,5	5408,91	4189,79	1,07	1,38	2,05	2,69

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; v – плотность поперечного сшивания, моль/см³.

Применение всех исследуемых наноматериалов улучшает эластические свойства на 5,6–36,1%; введение в эластомерные композиции функционализированных наноматериалов УНМ2 и УНМ3 обеспечивает получение резин, характеризующихся меньшими изменениями прочностных свойств при тепловом старении (изменение условной прочности при растяжении (S_σ , %) для резины без нанодобавки составляет –46,3%, а для резин с указанными наноструктурными материалами $-43,9 \leq S_\sigma \leq -21,5$). Установлено, что резины, содержащие углеродные нанодобавки, характеризуются меньшими значениями плотности сшивки по сравнению с резиной без наноматериала, исключение составляют УНМ1 и УНМ3 в дозировке 0,1 мас. ч.

В композициях с малоактивным техническим углеродом марки N772 в дозировке 50 мас. ч. введение наноструктурных углеродных материалов

приводит к получению резин, характеризующихся меньшими (до 7,2%) значениями условной прочности при растяжении, но более высокими (на 3,1–18,7%) значениями относительного удлинения при разрыве; для резин с УНМ1 и УНМ3 в дозировках от 0,1 до 0,3 мас. ч. установлено наименьшее изменение прочностных свойств (S_σ , %) в условиях повышенных температур по сравнению с резиной без добавки (для резины без нанодобавки $S_\sigma = -16,4\%$, а для резин с указанными наноматериалами $-13,1 \leq S_\sigma \leq -4,4$); выявлено, что при воздействии повышенной температуры для резин с наноструктурными углеродными материалами процесс структурирования протекает в большей степени (плотность поперечного сшивания увеличивается в 1,29–1,31 раза), чем для резины, не содержащей наноматериал (плотность поперечного сшивания увеличивается в 1,23 раза).

Список литературы

1. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
2. Шутилин Ю. Ф. Физикохимия полимеров. Воронеж: Воронеж. обл. тип., 2012. 972 с.
3. Аверко-Антонович И. Ю. Методы исследования структуры и свойств. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
4. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истерик, 2009. 504 с.
5. Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях. Минск: БГТУ, 2014. 232 с.

References

1. 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.
2. Shutilin Yu. F. *Fizikokhimiya polimerov* [Physicochemistry of polymers]. Voronezh, Voronezh. obl. tip. Publ., 2012. 972 p.
3. Averko-Antonovich I. Yu. *Metody issledovaniya struktury i svoystv* [Methods of research of structure and properties]. Kazan, KGTU Publ., 2002. 604 p.
4. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyaev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Isterik Publ., 2009. 504 p.
5. Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R. *Primeneniye uglerodnykh nanomaterialov v polimernykh kompozitsiyakh* [Application of carbon nanomaterials in polymer compositions]. Minsk, BGTU Publ., 2014. 232 p.

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 11.11.2020

УДК 678.046.52

А. Ю. Люштык¹, С. Н. Каюшников¹, Е. Ю. Ипонова¹, М. С. Чилек¹, **С. С. Песецкий²**,
В. Н. Адериха², Ж. С. Шашок³, Е. П. Усс³

¹ОАО «Белшина»

²Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем
имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси»

³Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ШИННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Изучена возможность применения коротких целлюлозных волокон типа Santoweb DX в составе протекторных резин с целью улучшения их эксплуатационных характеристик. Проведена оценка влияния содержания коротковолокнистых наполнителей на механические свойства протекторных резин в условиях статического и динамического нагружения. В резиновые смеси целлюлозные волокна вводили в виде предварительно полученного методом соэкструзии 50%-ного концентрата волокон в натуральном каучуке в дозировках от 1,5 до 15,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Установлено, что введение волокнистых наполнителей позволяет повысить твердость и модули протекторных резин при сравнительно малых значениях деформации при сохранении прочностных и эластических характеристик на уровне серийной резины. Определены приемлемые дозировки концентратов целлюлозных волокон, обеспечивающие оптимальное сочетание показателей эксплуатационных характеристик протекторных резин. Введение концентратов волокон в дозировках 4,5 и 6,0 мас. ч. улучшает сцепные характеристики резин, снижает их сопротивление качению.

Ключевые слова: эластомерная композиция, волокнистый наполнитель, протектор, модуль, тангенс угла механических потерь, прочность.

Для цитирования: Люштык А. Ю., Каюшников С. Н., Ипонова Е. Ю., Чилек М. С., **Песецкий С. С.**, Адериха В. Н., Шашок Ж. С., Усс Е. П. Влияние волокнистых наполнителей на свойства шинных эластомерных композиций // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 95–100.

A. Yu. Lyushtyk¹, S. N. Kayushnikov¹, A. Yu. Ipanava¹, M. S. Chylek¹, **S. S. Pesetskiy²**,
V. N. Aderikha², Zh. S. Shashok³, E. P. Uss³

¹JSC “Belshina”

²State Scientific Institution “Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems
named after V. A. Bely of the National Academy of Sciences of Belarus”

³Belarusian State Technological University

THE INFLUENCE OF FIBROUS FILLERS ON THE PROPERTIES OF TIRE ELASTOMER COMPOSITIONS

The possibility of using short cellulose fibers of the Santoweb DX type in the composition of tread rubbers in order to improve their operational characteristics has been studied. An assessment of the effect of the content of short-fiber fillers on the mechanical properties of protector rubbers under static and dynamic loading has been carried out. Cellulose fibers were introduced into rubber mixtures in the form of a 50% concentrate of fibers in natural rubber previously obtained by the method of coextrusion in dosages from 1.5 to 15.0 phr. It has been established that the introduction of fibrous fillers makes it possible to increase the hardness and modulus of tread rubbers at relatively low deformation values while maintaining the strength and elastic characteristics at the level of serial rubber. Acceptable dosages of cellulose fiber concentrates have been determined, which provide an optimal combination of performance indicators for tread rubbers. The introduction of fiber concentrates in dosages of 4.5 and 6.0 phr improves the adhesion characteristics of rubbers, reduces their rolling resistance.

Key words: elastomeric composition, fibrous filler, tread, modulus, tangent of mechanical loss, strength.

For citation: Lyushtyk A. Yu., Kayushnikov S. N., Ipanava A. Yu., Chylek M. S., **Pesetskiy S. S.**, Aderikha V. N., Shashok Zh. S., Uss E. P. The influence of fibrous fillers on the properties of tire elastomer compositions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 95–100 (In Russian).

Введение. Волокнистые наполнители – специфическая группа усиливающих наполнителей, отличительной чертой которых является их способность к ориентации в резинах с образованием резиноволокнистого композита с ориентированной макроструктурой и анизотропными свойствами, благодаря чему в одном материале можно получить сочетание жесткости и гибкости. Введение волокнистых наполнителей в резиновые смеси позволяет повысить прочностные показатели резин, их динамический модуль, сопротивление порезам и проколам, износостойкость, стойкость к действию агрессивных сред, снизить гистерезисные потери и др. [1–6].

Особый интерес представляет совместное применение дисперсных и волокнистых наполнителей в составе резиновых смесей, предназначенных для производства отдельных деталей шин, что позволяет увеличить ходимость шин [7–9]. Таким образом, разработка резиноволокнистых композитов, обеспечивающих улучшение комплекса свойств резиновых смесей и вулканизатов на их основе, решение проблемы переработки и использования волокнистых отходов, снижение себестоимости готовой продукции определяют актуальность данной работы.

Основная часть. Целью данной работы являлось исследование возможности применения коротких волокнистых наполнителей в составе протекторных резиновых смесей с целью улучшения эксплуатационных характеристик резин на их основе.

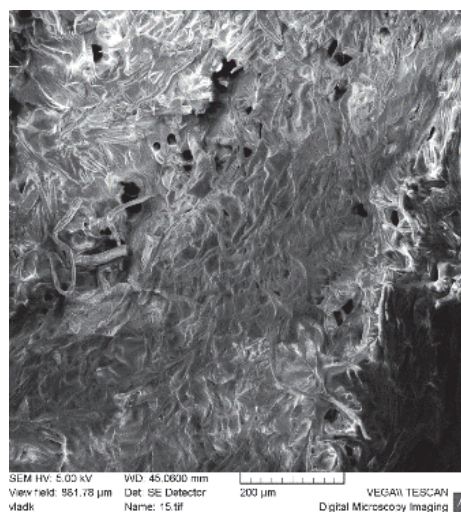
Объектами исследования являлись наполненные эластомерные композиции на основе каучуков общего назначения, предназначенные для производства протектора автомобильных шин. В качестве волокнистых наполнителей исследовались короткие целлюлозные волокна типа Santoweb DX. Для удобства дозирования волокон, улучшения их равномерного диспергирования в объеме эластомерной матрицы и увеличения адгезии между каучуком и волокном получали 50%-ные концентраты исследуемых волокон в натуральном каучуке (НК), которые изготавливали в государственном научном учреждении «Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси» (ИММС НАН Беларуси) при использовании двухшнекового экструдера при температуре 130°C.

Наиболее важными факторами, определяющими свойства вулканизатов, армированных короткими волокнами, являются их размер, соотношение длины к диаметру, сохранение этих размеров в процессе смешения, степень адгезии и содержание волокна в резиновой матрице [10]. Известно [1], что в наиболее ответственных резиноволокнистых композитах применяют

довольно низкие концентрации волокнистых наполнителей, что обеспечивает сохранение их базовых показателей с одновременным улучшением комплекса технологических и технических свойств материала. В связи с этим полученные концентраты вводили в протекторные резиновые смеси в дозировках от 1,5 до 15,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Образцом сравнения являлась промышленная резиновая смесь без волокон.

Оценка степени диспергирования волокнистых наполнителей в объеме эластомерной матрицы производилась на основе микрофотографий поверхности криосколов образца натурального каучука с 50%-ным концентратом волокон Santoweb DX, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN. Упруго-прочностные характеристики образцов определяли на разрывной машине в соответствии с ГОСТ 270–75. Твердость по Шору А вулканизатов измеряли в соответствии с ГОСТ 263–75. Методом динамического механического анализа (ДМА) на модуле DMA 8000 Perkin Elmer исследовали свойства образцов резин в зависимости от температуры, частоты и содержания волокон при воздействии периодических нагрузок в режиме сжатия.

Важным условием усиления короткими волокнами резин является обеспечение равномерного диспергирования волокнистого наполнителя в объеме эластомера. Электронные микрофотографии поверхности криосколов каучуковолокнистых композитов представлены на рисунке.



Микрофотографии поверхности криоскола образца 50%-ного концентрата волокон Santoweb DX в НК

Как видно из микрофотографий поперечных криосколов (рисунок), метод соэкструзии при выбранных технологических параметрах переработки позволяет обеспечить достаточно

равномерное диспергирование волокнистого наполнителя в объеме натурального каучука.

Методом динамического механического анализа определены зависимости изменения характеристик динамических механических свойств образцов протекторных резин от температуры и содержания волокон Santoweb DX в режиме сжатия синусоидальной нагрузкой с частотой 1 и 10 Гц. Результаты проведенных испытаний представлены в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 показал, что с увеличением содержания волокнистого наполнителя в протекторной смеси динамический модуль сдвига при температуре -20°C изменяется по экстремальной зависимости с минимальным значением E' при дозировке концентрата наполнителя в резине, равной 7,5 мас. ч. Аналогичная зависимость выявлена и при температуре 30°C , однако экстремум наблюдается при меньшей (6,0 мас. ч.) концентрации наполнителя. Следует отметить, что при содержании волокнистых наполнителей свыше 10,0 мас. ч. независимо от температуры испытания значение динамического модуля практически не изменяется.

Выходные характеристики протекторных резин, влияющие на основные эксплуатационные показатели шин (потери на качение, сцепление с дорогой, износостойкость), определяются их упруго-гистерезисными свойствами, оцениваемыми в соответствующих диапазонах частот или температур. Так, для прогноза потерь на качение оценивают $\text{tg}\delta$ при температуре $50\text{--}70^{\circ}\text{C}$. При этом чем ниже тангенс угла механических потерь, тем меньше сопротивление качению [1]. По результатам исследования определено, что при разных режимах нагружения значения тан-

генса потерь при температуре 60°C для резиноволокнистых композитов меньше, чем у образца сравнения. Наименьшими значениями $\text{tg}\delta$ характеризуются образцы с 6,0 мас. ч. наполнителя. В то же время сцепление шин с мокрой дорогой оценивают по значению тангенса потерь при 0°C . При этом чем выше $\text{tg}\delta$, тем выше сцепление, так как при низкой эластичности возрастает вязкостная составляющая модуля потерь и, соответственно, коэффициент трения резин [1]. Показано, что наиболее низкие значения тангенса потерь при 0°C (0,183 и 0,187) имеют образцы с 7,5 мас. ч. концентрата волокон в НК в зависимости от частоты нагружения, а у образца сравнения $\text{tg}\delta$ при 0°C составляет 0,194 и 0,192 при частоте 1 и 10 Гц соответственно. При остальных дозировках концентрата в протекторных резинах значения тангенса потерь при данной температуре находятся на уровне серийного образца. Тангенс потерь, определенный при -10°C , характеризует сцепление шины со льдом и снежной дорогой. В данном случае чем тангенс потерь выше, тем хуже сцепление, так как при таком высоком его значении и низкой температуре резины теряют эластичность и стеклуются [1]. Определено, что введение волокон Santoweb DX в виде 50%-ного концентрата в НК в дозировке 7,5 мас. ч. способствует снижению $\text{tg}\delta$ до 0,178–0,180 (у резины без волокон $\text{tg}\delta = 0,194\text{--}0,201$) в зависимости от частоты.

Установлено, что введение волокнистых наполнителей в различных дозировках практически не оказывает влияния на значение температуры стеклования резиноволокнистого композита, т. е. на его морозостойкость. В данном случае изменение температуры стеклования резин от содержания концентратов волокон не превышает $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$.

Таблица 1

Влияние содержания волокна Santoweb DX на динамический модуль сдвига при сжатии (E'), тангенс угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) и температуру стеклования (T_g) по данным ДМА

Показатель	$T, ^{\circ}\text{C}$	Частота, Гц	Содержание 50%-ного концентрата волокон Santoweb DX, мас. ч.							
			Образец сравнения	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	10,0	15,0
$E', \text{МПа}$	-20	1	32,8	36,2	31,4	30,7	26,4	25,7	34,4	34,4
		10	39,7	44,0	37,8	37,2	31,6	30,6	41,4	41,4
$E', \text{МПа}$	30	1	16,4	18,1	16,5	16,1	15,0	16,5	18,2	18,4
		10	19,0	20,8	19,0	18,4	17,2	18,0	21,0	21,1
$\text{tg}\delta$	-10	1	0,194	0,190	0,184	0,189	0,184	0,178	0,182	0,181
		10	0,201	0,196	0,196	0,198	0,192	0,180	0,186	0,187
$\text{tg}\delta$	0	1	0,194	0,193	0,192	0,198	0,196	0,187	0,194	0,190
		10	0,192	0,190	0,192	0,193	0,192	0,183	0,188	0,185
$\text{tg}\delta$	60	1	0,197	0,193	0,191	0,190	0,185	0,189	0,195	0,192
		10	0,187	0,186	0,182	0,183	0,179	0,181	0,185	0,182
T_g	-	1	-46,8	-49,3	-47,0	-46,3	-46,3	-45,8	-47,4	-47,7
		10	-40,8	-41,5	-41,8	-40,5	-41,4	-41,4	-40,8	-40,7

Таблица 2

Физико-механические показатели протекторных резин с волокнами Santoweb DX

Содержание 50%-ного концентрата волокон Santoweb DX, мас. ч.	Условное напряжение при удлинении, МПа			Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Твердость по Шору, ед. Шор А
	50%	100 %	300%			
Образец сравнения	1,4	2,7	10,3	585	24,2	68
1,5	1,5	2,8	11,0	550	23,4	70
3,0	1,5	2,9	10,5	555	22,9	70
4,5	1,6	2,8	10,7	565	23,6	70
6,0	1,7	2,9	10,9	550	22,6	71
7,5	1,8	3,1	11,7	490	21,0	70
10,0	2,0	3,3	11,9	480	20,6	72
15,0	2,2	2,8	12,7	390	17,0	74

Характер изменения упруго-гистерезисных характеристик резин, армированных коротковолокнистыми целлюлозными наполнителями, в зависимости от температурно-частотных режимов испытания может быть обусловлен межфазным взаимодействием волокон с эластомерной матрицей, а также направлением ориентации волокон.

Таким образом, анализ полученных зависимостей по данным ДМА позволил определить область концентраций волокнистого наполнителя в протекторной резине, равную $(6,0 \pm 1,5)$ мас. ч., при которой достигается оптимальное сочетание показателей эксплуатационных характеристик резин.

Результаты исследования влияния содержания целлюлозных волокон на показатели механических свойств резин приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что исследуемые волокнистые наполнители в определенных дозировках повышают твердость по Шору А и модули протекторных резин в интервале деформаций от 50 до 300%, причем в большей степени увеличение показателя наблюдается при сравнительно малых деформациях. Установлено, что при дозировках волокна 4,5–15,0 мас. ч. условное напряжение при 50%-ном удлинении опытных резин увеличивается в 1,2–1,6 раза. В то же время при больших значениях удлинения рост модуля (до 23,3%) отмечен только при содержании волокна свыше 7,5 мас. ч. Твердость по Шору А резин с содержанием целлюлозных волокон 10,0–15,0 мас. ч. увеличивается на 4–6 ед. Шор А по сравнению с серийным образцом.

Необходимо отметить, что увеличение содержания наполнителя в составе резин приводит к снижению (до 33,3%) их условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве.

Таким образом, анализ механических характеристик опытных резин показал, что применение коротких целлюлозных волокон в небольших дозировках позволяет повысить модули вулканизатов при удлинении 50% при сохранении на уровне контрольной резины значений прочности и относительного удлинения. Однако при содержании волокон свыше 7,5 мас. ч. несмотря на рост твердости по Шору А и модулей при 50, 100 и 300%-ных удлинениях происходит резкое снижение условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, что может быть связано с большей дефектностью структуры резиноволокнистого композита.

Заключение. Проведенные исследования показали перспективность использования коротких целлюлозных волокон Santoweb DX в составе протекторных резиновых смесей. Установлено, что введение данных наполнителей в дозировке 4,5 и 6,0 мас. ч. в протекторные смеси позволяет улучшить ряд важнейших эксплуатационных характеристик шин. Применение коротких волокон в указанных дозировках обеспечивает повышение управляемости автомобиля на мокрой и заснеженной дорогах, снижение их сопротивление качению при сохранении прочностных и эластических характеристик на уровне серийной резины.

Список литературы

1. Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): монография. В 2-х ч. Ч. 1. Казань: КГТУ, 2010. 506 с.
2. Wu W. L., Li J. K. Study on carbon fiber reinforced chloroprene rubber composites // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1052. P. 254–257.
3. Moghe S. R. Mechanical properties of short-fiber-elastomer composites // *Rubber Chemistry and Technology*. 1976. No. 5. P. 1160–1166.
4. Agarwal K., Setua D. K., Mathur G. N. Short fibre and particulate-reinforced rubber composites // *Defence Science Journal*. 2002. Vol. 52, No. 3. P. 337–346.
5. Композиционные материалы, армированные волокнистыми наполнителями / Н. Е. Щеголева [и др.] // *Перспективные материалы*. 2014. № 8. С. 22–30.
6. Moghe S. R. Mechanical properties of short-fiber-elastomer composites // *Rubber Chemistry and Technology*. 1976. Vol. 49, No. 5. P. 1160–1166.
7. Дзюра Е. А., Серебро А. Л. Свойства и применение в пневматических шинах резин, армированных короткими отрезками волокон различной природы: темат. обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. 64 с. (Сер. «Производство шин»)
8. Datta R. N., Pierik S. C. J. Improving cut/chip/chunk resistance by using sulfron 3000 // *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*. 2007. Vol. 60, No. 6. P. 328–330.
9. Razzaghi-Kashani M. Aramid-short-fiber reinforced rubber as a tire tread composite // *Journal of Applied Polymer Science*. 2009. Vol. 113, No. 2. P. 1355–1363. DOI: 10.1002/app.30026.
10. Несиоловская Т. Н., Соловьев Е. М., Захаров Н. Д. Исследование влияния измельченных волокон на свойства резин, наполненных активным техуглеродом // *Производство шин, РТИ и АТИ*. 1983. № 6. С. 18–20.

References

1. Grishin B. S. *Materialy rezinovoy promyshlennosti (informatsionno-analiticheskaya baza dannykh)* [Materials of the rubber industry (information-analytical database)]. Kazan', KGTU Publ., 2010. 506 p.
2. Wu W. L., Li J. K. Study on carbon fiber reinforced chloroprene rubber composites. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 1052, pp. 254–257.
3. Moghe S. R. Mechanical properties of short-fiber-elastomer composites. *Rubber Chemistry and Technology*, 1976, no. 5, pp. 1160–1166.
4. Agarwal K., Setua D. K., Mathur G. N. Short fibre and particulate-reinforced rubber composites. *Defence Science Journal*, 2002, vol. 52, no. 3, pp. 337–346.
5. Shchegoleva N. Ye., Grashchenkov D. V., Vaganova M. L., Solntsev S. S. Composite materials reinforced with fibrous fillers. *Perspektivnyye materialy* [Perspective materials], 2014, no. 8, pp. 22–30 (In Russian).
6. Moghe S. R. Mechanical properties of short-fiber-elastomer composites. *Rubber Chemistry and Technology*, 1976, vol. 49, no. 5, pp. 1160–1166.
7. Dzyura E. A., Serebro A. L. *Svoystva i primeneniye v pnevmaticheskikh shinakh rezin, armirovannykh korotkimi otrezkami volokon razlichnoy prirody* [Properties and application of rubbers reinforced with short lengths of fibers of various nature in pneumatic tires]. Moscow, TsNIITEneftekhim Publ., 1978. 64 p.
8. Datta R. N., Pierik S.C.J. Improving cut/chip/chunk resistance by using sulfron 3000. *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 2007, vol. 60, no. 6, pp. 328–330.
9. Razzaghi-Kashani M. Aramid-short-fiber reinforced Rubber as a tire tread composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 113, no. 2, pp. 1355–1363. DOI: 10.1002/app.30026.
10. Nesiolovskaya T. N., Soloviev E. M., Zakharov N. D. Investigation of the effect of crushed fibers on the properties of rubbers filled with active carbon black. *Proizvodstvo shin, RTI i ATI* [Tire production, RTI and ATI], 1983, no. 6, pp. 18–20 (In Russian).

Информация об авторах

Люштык Андрей Юрьевич – главный химик – начальник лаборатории. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: jб133xxxx@gmail.com

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

Ипонова Елена Юрьевна – инженер-технолог исследовательского сектора центральной заводской лаборатории инженерно-технического центра. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: iponovaeyu@belshina.by

Чилек Марина Сергеевна – инженер-технолог исследовательского сектора центральной заводской лаборатории инженерно-технического центра. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: chilekms@belshina.by

Песецкий Степан Степанович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, профессор, заведующий отделом «Технология полимерных композитов». Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси (246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32а, Республика Беларусь).

Адериха Владимир Николаевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий сектором «Межфазные явления в полимерных композитах» отдела «Технология полимерных композитов». Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси (246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32а, Республика Беларусь). E-mail: aderrikha@mpri.org.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

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

Lyushtyk Andrey Yur'evich – chief chemist – Head of laboratory. JSC “Belshina” (Minskoe shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: jb133xxxx@gmail.com

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

Ipanava Alena Yurievna – Engineer of R&D sector of Central Factory Laboratory. JSC “Belshina” (Minskoe shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: ipanovaeyu@belshina.by

Chylek Maryna Sergeevna – Engineer of R&D sector of Central Factory Laboratory. JSC “Belshina” (Minskoe shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: chilekms@belshina.by

Pesetskiy Stepan Stepanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Engineering), Professor, Head of the Department of Polymer Composites. Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems named after V. A. Bely of the National Academy of Sciences of Belarus (32a, Kirova str., 246050, Gomel, Republic of Belarus).

Aderikha Vladimir Nikolayevich – PhD (Polymer Chemistry), Assistant Professor, Head of the Group “Interphase Phenomena in Polymer Composites”, Department of Polymer Composites. Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems named after V. A. Bely of the National Academy of Sciences of Belarus (32a, Kirova str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: aderrikha@mpri.org.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

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 11.11.2020

УДК 678.046:547.565.2

Е. П. Усс¹, Ж. С. Шашок¹, Н. Р. Прокопчук¹, О. А. Кротова¹, О. И. Шадыро², Г. А. Ксендзова²¹Белорусский государственный технологический университет²Учреждение Белорусского государственного университета
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»**ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК
НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Исследована эффективность применения новых производных пространственно-затрудненных пирокатехинов в качестве противостарителей в рецептурах наполненных эластомерных композиций на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков. Установлено влияние производных пирокатехинов на упруго-прочностные свойства вулканизатов, стойкость резин к термическому старению в среде воздуха, а также их сопротивление разрастанию трещин при многократном изгибе. Исследуемые стабилизаторы различаются типом, количеством и пространственным расположением заместителей в бензольном кольце. Данные ингредиенты вводились в резиновые смеси в дозировках 1,0 и 2,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. В качестве образца сравнения использовались эластомерные композиции, содержащие промышленный стабилизатор 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенол (ионол, ВНТ). Определено, что опытные противостарители имеют более низкую летучесть по сравнению с наиболее известным и эффективным промышленным стабилизатором ионолом. Выявлено, что характер изменения упруго-прочностных свойств эластомерных композиций, содержащих синтезированные противостарители, определяется природой и дозировкой стабилизаторов. Показано, что применение в резиновых смесях новых стабилизирующих добавок приводит к получению вулканизатов, обладающих повышенной стойкостью к воздействию повышенных температур и к разрастанию трещин при продольном изгибе.

Ключевые слова: эластомерная композиция, стабилизирующая добавка, пространственно-затрудненные дифенолы, прочность, теплостойкость, динамическая выносливость.

Для цитирования: Усс Е. П., Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., Кротова О. А., Шадыро О. И., Ксендзова Г. А. Влияние стабилизирующих добавок на эксплуатационные свойства эластомерных композиций // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 101–107.

E. P. Uss¹, Zh. S. Shashok¹, N. R. Prokopchuk¹, O. A. Krotova¹, O. I. Shadyro², G. A. Ksendzova²¹Belarusian State Technological University²Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University**THE EFFECT OF STABILIZING ADDITIVES ON THE OPERATIONAL
PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS**

The effectiveness of using new derivatives of hindered pyrocatechols as antioxidants in the formulations of filled elastomeric compositions based on a combination of synthetic polyisoprene and polybutadiene rubbers was investigated. The effect of pyrocatechol derivatives on the elastic-strength properties of vulcanizates, the resistance of rubbers to thermal aging in air, as well as their resistance to crack growth under repeated bending was established. The investigated stabilizers differ in the type, number, and spatial arrangement of substituents in the benzene ring. These ingredients were introduced into rubber mixtures in dosages of 1.0 and 2.0 phr. Elastomeric compositions containing industrial stabilizer 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (ionol, BHT) were used as a comparison sample. It was determined that the experienced antioxidants have a lower volatility in comparison with the most well-known and effective industrial stabilizer ionol. It was found that the nature of the change in the elastic-strength properties of elastomeric compositions containing synthesized antioxidants was determined by nature and dosage of stabilizers. It was shown that the use of new stabilizing additives in rubber mixes leads to the production of vulcanizates with increased resistance to high temperatures and crack growth during buckling.

Key words: elastomeric composition, stabilizing additive, spatially hindered diphenols, strength, heat resistance, dynamic endurance.

For citation: Uss E. P., Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R., Krotova O. A., Shadyro O. I., Ksendzova G. A. The effect of stabilizing additives on the operational properties of elastomeric compositions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 101–107 (In Russian).

Введение. Повышение долговечности и работоспособности изделий из эластомеров – достаточно сложная задача, поскольку при хранении и эксплуатации резиновые изделия подвергаются действию кислорода, озона, света, температуры и излучений, статических и динамических нагрузок либо совместному действию этих факторов, которые инициируют процессы окисления, приводящие к деструкции резин и преждевременному выходу из строя деталей и конструкций. Эффективным способом решения этой проблемы является стабилизация эластомерных композиций путем введения противостарителей (стабилизаторов) на основе замещенных аминов и фенолов.

В промышленности пространственно-затрудненные фенолы (ПЗФ) находят достаточно широкое применение в качестве противостарителей эластомерных композиций, прежде всего благодаря их низкой токсичности и достаточно высокой эффективности антиокислительного действия. Однако для фенольных противостарителей характерна высокая летучесть в процессах переработки резиновых смесей, что снижает их срок действия, а следовательно, и срок службы резиновых изделий. Кроме того, высокая диффузионная активность некоторых фенольных стабилизаторов приводит к их миграции на поверхность резины, что также ведет к неэффективному их расходованию [1–8].

Перспективные разработки в области синтеза стабилизаторов на основе производных пространственно-затрудненных дифенолов в Республике Беларусь проводятся в лаборатории химии свободнорадикальных процессов учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (НИИ ФХП БГУ). В работах [9–11] было показано, что производные пространственно-затрудненных дифенолов способны эффективно регулировать радиационно-индуцированные свободнорадикальные процессы с участием кислород- и углеродцентрированных радикалов. В связи с этим актуальным представлялось исследование антиокислительного действия новых соединений класса замещенных фенолов в качестве стабилизаторов эластомерных материалов, что позволит расширить ассортимент стабилизирующих добавок, получить резинотехнические изделия с улучшенными эксплуатационными свойствами, продлить их срок службы, сократить импорт стабилизаторов, а значит, повысить экономическую и экологическую эффективность производства резинотехнических изделий.

Основная часть. Целью работы являлось исследование влияния стабилизирующих добавок на основе пространственно-затрудненных

дифенолов на стойкость наполненных эластомерных композиций к воздействию температурно-силовых полей.

Объектами исследования являлись наполненные эластомерные композиции на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, применяемые для производства формовых резинотехнических изделий. В качестве стабилизирующих добавок исследовались следующие производные пространственно-затрудненных пирокатехинов: 3-морфолино-метил-5-*трет*-бутил-1,2-дигидроксисбензол (стабилизатор 1), 3-пиперидинометил-5-*трет*-бутил-1,2-дигидроксисбензол (стабилизатор 2), 3-(1-азепанилметил)-5-*трет*-бутил-1,2-дигидроксисбензол (стабилизатор 3), 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(4-гидроксифенилиминометил)-1,2-дигидроксисбензол (стабилизатор 4). Данные добавки вводились в наполненные резиновые смеси в дозировках 1,0 и 2,0 мас. ч. На 100 мас. ч. каучука. Оценка эффективности стабилизирующего действия исследуемых добавок проводилась в сравнении с наиболее часто применяемым в промышленности фенольным противостарителем 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом (ионол, ВНТ), который вводился в резиновые смеси в равнозначных дозировках.

Упруго-прочностные характеристики образцов определяли на разрывной машине Тензометр Т 220 DC в соответствии с ГОСТ 270–75. 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. Определение сопротивления резин разрастанию трещин при испытании на многократный изгиб проводили на образцах с проколом при температуре 70°C на машине De Mattia Flex Testing по ГОСТ 9983–74 (метод Б). Относительную летучесть исследуемых противостарителей определяли при температуре 120°C по потере массы образца в течение 60 мин.

Летучесть веществ зависит от молекулярной массы, межмолекулярного взаимодействия, степени кристалличности, дефектности кристаллов, полярности молекулы, агрегатного и фазового состояния вещества, его удельной поверхности, а также от ряда внешних условий: температуры, давления, присутствия другого компонента, влажности воздуха и др. [12].

Известно [12], что среди фенольных стабилизаторов наибольшей летучестью обладают такие, как 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол (ионол) и 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол (П-23). Имеющиеся в молекуле фенола экранирующие заместители в *орто*-положении к гидроксигруппе

создают препятствия к образованию водородных связей, способствуя возрастанию летучести соединения, так как при этом уменьшается возможность межмолекулярного взаимодействия в стабилизаторах. В связи с этим сильная летучесть стабилизаторов ограничивает сферу их применения, особенно тогда, когда возможно воздействие высоких температур, и при наличии циркуляции воздуха на поверхности полимерного изделия. Кроме того, нежелательно применение сильно летучих противостарителей и в тех случаях, когда важно сохранение их в материале на весь период эксплуатации изделий [12].

Для уменьшения летучести фенольных стабилизаторов в их молекулу в *para*-положение к гидроксильной группе целесообразно вводить относительно «тяжелый» заместитель или применять бис- или трисфенолы, механизм действия которых в принципе не отличается от механизма действия монофенолов [12].

Оценка относительной летучести исследуемых стабилизаторов показала, что все опытные стабилизаторы обладают более низкой летучестью по сравнению с наиболее известным и эффективным промышленным противостарителем – ионолом. В данном случае показатель относительной летучести для опытных образцов изменяется в пределах от 3,1 до 7,9 мас. %, а для ионола он составляет 43,3 мас. %. Изменение летучести может быть связано с более высокими значениями температур плавления соединений класса ПЗФ и величинами их молекулярных масс, а также с расположением заместителя в бензольном кольце.

При эксплуатации изделий резина, как правило, не подвергается большим деформациям, приближающимся к разрывным, но в лабораторной практике испытания резины на разрыв применяются очень широко, так как в этих условиях наиболее наглядно проявляются ее специфические свойства. Для определения прочности при растяжении и относительного удлинения стандартизован метод, заключающийся в растяжении образцов с постоянной скоростью при заданной температуре до разрыва. Прочностные свойства резин зависят от типа каучука, состава резиновой смеси, степени вулканизации, распределения и типа поперечных связей и других факторов [13, 14]. Результаты исследования упруго-прочностных показателей резин со стабилизаторами представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, с увеличением дозировки от 1,0 до 2,0 мас. ч. промышленного стабилизатора в составе эластомерной композиции наибольшее изменение (увеличение на 34,3%) выявлено для показателя «условное напряжение при 300%-ном удлинении». Определено, что введение в различных дозировках производных 4-*трет*-бутил-1,2-дигидроксibenзола,

различающихся циклоаминометильным заместителем (стабилизаторы 1, 2 и 3), оказывает схожий характер на изменение упруго-прочностных характеристик исследуемых эластомерных композиций. При этом в отличие от промышленного стабилизатора ионола применение указанных добавок при увеличении их дозировки до 2,0 мас. ч. приводит к снижению модуля 300% на 16,2–34,2%, за исключением образца со стабилизатором 1 (в данном случае дозировка не оказывает влияния на изменение показателя f_e). При этом относительное удлинение при разрыве резин с данными стабилизаторами увеличивается до 12,5%, а условная прочность при растяжении изменяется в пределах погрешности ГОСТ 270–75, исключение составляет образец со стабилизатором 2 в дозировке 2,0 мас. ч. (прочность при растяжении уменьшается на 11,8%).

Таблица 1

Упруго-прочностные показатели резин с исследуемыми стабилизаторами

Наименование стабилизатора	Дозировка стабилизатора на 100 мас. ч. каучука, мас. ч.	f_e , МПа	f_p , МПа	ϵ_p , %
Ионол	1,0	3,5	12,9	735
	2,0	4,7	13,6	760
Стабилизатор 1	1,0	3,9	13,2	735
	2,0	3,9	13,0	815
Стабилизатор 2	1,0	3,7	12,9	710
	2,0	3,2	12,0	850
Стабилизатор 3	1,0	3,5	12,4	750
	2,0	3,1	12,4	855
Стабилизатор 4	1,0	4,7	12,9	635
	2,0	5,3	14,0	705

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, %.

При использовании иминосодержащего фенольного стабилизатора 4 в дозировке 1,0 мас. ч. в составе исследуемой эластомерной композиции установлено увеличение модуля 300% резины на 35,5%, причем с повышением содержания стабилизатора 1 данный показатель практически не изменяется. В то же время в присутствии стабилизатора 4 эластичность резины снижается до 13,6% в зависимости от дозировки, а значения условной прочности при растяжении находятся на уровне образца сравнения. Такой характер изменения упруго-прочностных показателей резин на основе каучуков общего назначения при введении в них опытных фенольных стабилизаторов, вероятно, обусловлен особенностями

их молекулярного строения и количественным содержанием, их совместимостью с эластомерной матрицей и диспергирующей способностью в ней, а также возможным их влиянием на процесс формирования пространственной структуры вулканизатов и природу образующихся в них поперечных связей.

Одной из основных характеристик действия противостарителей является сохранение прочностных характеристик после воздействия повышенных температур и агрессивных сред. В процессе эксплуатации при воздействии указанных факторов возможна быстрая потеря противостарителя, что может вызвать разрушение изделия [13]. При действии повышенных температур в каучуках происходит разрыв углерод-углеродных связей в цепи или отрыв водорода от СН-группы, что сопровождается образованием свободных радикалов. В результате этих процессов протекает деструкция макромолекул, происходит выделение жидких и газообразных продуктов, мономеров, циклических структур, олигомеров. Возможно также беспорядочное сшивание макромолекул за счет взаимодействия полимерных радикалов и образование разветвленных и сшитых структур [15]. Характер и скорость этих процессов зависят от типа каучука, состава резиновой смеси, температуры, механического воздействия, окружающей среды [13]. 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 полисульфидности и выделением серы, которая может в дальнейшем участвовать в образовании новых связей [16].

Для установления влияния исследуемых компонентов на структуру поперечных связей было определено изменение относительного удлинения при разрыве исследуемых резин после теплового старения (рисунок).



Изменение относительного удлинения при разрыве после теплового старения

Из представленных данных видно, что введение всех опытных стабилизаторов в дозировке 1,0 мас. ч. в наполненные эластомерные композиции позволяет получать резины, не уступающие или превосходящие по термоокислительной стойкости образец с промышленным стабилизатором. Так, изменение относительного удлинения при разрыве для резин с исследуемыми стабилизаторами составляют $\Delta\epsilon = -59,2 \dots -40,2\%$, а для образца сравнения $\Delta\epsilon = -61,9\%$. Наибольшей стойкостью к тепловому старению обладает образец с иминосодержащим стабилизатором 4 в дозировке 1,0 мас. ч. При этом с увеличением количественного содержания стабилизаторов в резиновых смесях их защитное действие сохраняется на уровне образца сравнения, что может быть связано с растворимостью данных добавок в каучуке. Установлено, что применение в составе резиновых смесей стабилизаторов 1–4 в дозировке 2,0 мас. ч. приводит к получению резин, характеризующихся более высокой стойкостью к воздействию повышенной температуры по сравнению с другими исследуемыми вулканизатами. Следует отметить, что для образца, содержащего стабилизатор 4, наибольший защитный эффект проявляется в дозировке 1,0 мас. ч. Таким образом, эффективность защитного действия исследуемых стабилизирующих добавок в составе наполненных эластомерных композиций на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков в процессе теплового старения прежде всего связана с их химическим строением. Наличие в структуре добавок различных функциональных групп и различного количества *трет*-бутильных групп способствует предотвращению структурирования или деструкции полимерных цепей и сохранению механических свойств резин под действием термоокислительных процессов.

Разрушение резин при многократных деформациях является более сложным процессом, чем простое механическое разрушение. Под динамической усталостью (или утомлением) резины понимается процесс изменения свойств материалов и его структуры, происходящий под воздействием многократных периодических нагрузок или деформаций. Усталостная выносливость при динамическом утомлении оценивается числом циклов нагружения, которое может выдержать до разрушения образец материала в регламентированных условиях испытания. Утомление резин при циклическом нагружении является результатом сложного комплекса физических и химических процессов, активированных механическим напряжением [15]. В табл. 2 представлены результаты исследований резин по сопротивлению разрастанию трещин при

многократном изгибе при температуре 70°C. В качестве образца сравнения использовали также широко распространенный противооутомитель аминного типа – N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-*n*-фенилендиамин (6PPD).

Таблица 2

Сопротивление резин разрастанию трещин при многократном изгибе

Наименование стабилизатора	Дозировка стабилизатора на 100 мас. ч. каучука, мас. ч.	Сопротивление разрастанию трещин, тыс. циклов
Ионол	1,0	67,5
	2,0	82,5
6PPD	1,0	655,7
	2,0	Более 1225,0
Стабилизатор 1	1,0	172,3
	2,0	222,0
Стабилизатор 2	1,0	320,5
	2,0	559,0
Стабилизатор 3	1,0	642,3
	2,0	Более 1225,0
Стабилизатор 4	1,0	258,9
	2,0	219,8

Анализ полученных данных показал, что в условиях воздействия многократных циклических деформаций резины, содержащие опытные стабилизаторы во всех исследуемых дозировках, обеспечивают повышенную стойкость вулканизатов к разрастанию трещин при продольном изгибе при действии повышенной температуры 70°C по сравнению с промышленным противостарителем ионолом. Так, сопротивление многократному изгибу для резин с ионолом составляет 67,5–82,5 тыс. циклов в зависимости от дозировки, а для резин с опытными стабилизаторами выявлено увеличение показателя более чем в 2,6 раза. Следует отметить, что

с увеличением дозировки исследуемых стабилизаторов 1–3 сопротивление росту трещин резин при многократном изгибе возрастает. Наибольшая изгибоустойчивость определена для резин с 3-(1-азепанилметил)-5-*трет*-бутил-1,2-дигидроксibenзолом (стабилизатор 3). При этом резина с указанной добавкой по сопротивлению многократному изгибу при повышенной температуре не уступает резине с известным аминным противооутомителем 6PPD. Такой характер изменения скорости разрастания трещин при повышенной температуре исследуемых резин при использовании новых стабилизирующих добавок может быть обусловлен их меньшей летучестью с поверхности резинового образца по сравнению с ионолом. Кроме того, существенное влияние на динамическую выносливость может оказывать плотность вулканизационной сетки резин, определяющая в значительной мере механические потери резин при различных режимах нагружения [15].

Заключение. Проведенные исследования показали возможность использования новых производных пирокатехинов в качестве противостарителей наполненных эластомерных композиций на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, не уступающих по антиокислительной активности широко применяемому в резиновой промышленности ионолу и существенно превосходящих последний по относительной летучести при повышенной температуре. При этом эффективность действия новых стабилизаторов зависит от строения объемных заместителей, их количества и взаимного расположения в молекуле стабилизатора, а также от дозировки вводимого стабилизатора. Установлено, что 3-(1-азепанилметил)-5-*трет*-бутил-1,2-дигидроксibenзол может являться комплексным стабилизатором, эффективно защищающим резины на основе непредельных каучуков от теплового старения и многократных циклических деформаций.

Список литературы

1. Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров (кому и зачем это надо? Исторический аспект) // Каучук и резина. 2008. № 4. С. 10–13.
2. Модификация свойств эластомерных композиций: монография / Н. Р. Прокопчук [и др.]. Минск: БГТУ, 2012. 218 с.
3. Кочнев А. М., Галибеев С. С. Модификация полимеров: монография. Казань: КГТУ, 2008. 533 с.
4. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М.: Химия, 1980. 264 с.
5. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин: учебник / А. А. Мухутдинов [и др.]. Казань: ФЭН, 1999. 400 с.
6. Загоскина Н. В., Бурлакова Е. Б. Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты: монография. М.: Научный мир, 2010. 399 с.
7. 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.

8. Thermal antioxidation behavior of a new hindered phenol with branched structure for nitrile rubber / L. Zhang [et al.] // *International Journal of Modern Physics*. 2019. Vol. 33, No. 01n03. DOI: 10.1142/S0217979219400587.

9. Синтез и антиокислительные свойства некоторых производных алкилированного пирокатехина / Л. А. Масловская [и др.] // *Журнал общей химии*. 1996. Т. 66, № 11. С. 1893–1898.

10. Effects of phenolic compounds on reactions involving various organic radicals / O. I. Shadyro [et al.] // *Free Rad. Res.* 2003. Vol. 37. P. 1087–1097.

11. 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.

12. Основы экологизации процессов применения фенол- и аминсодержащих ингибиторов старения шинных резин: монография / А. А. Мухутдинов [и др.]. Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. 116 с.

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

14. Бергштейн Л. А. Лабораторный практикум по технологии резины. Л.: Химия, 1989. 248 с.

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

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

References

1. 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).

2. Prokopchuk N. R., Shashok Zh. S., Kasperovich A. V., Tashlykov I. S. *Modifikatsiya svoystv elastomernykh kompozitsiy: monografiya* [Modification of the properties of elastomeric compositions]. Minsk, BGTU Publ., 2012. 218 p.

3. Kochnev A. M., Galibeev S. S. *Modifikatsiya polimerov: monografiya* [Polymer modification]. Kazan', KGTU Publ., 2008. 533 p.

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

5. Mukhutdinov A. A., Nelyubin A. A., Il'yasov R. S., Ishchenko G. M., Zelenova V. N. *Ekologicheskie aspekty modifikatsii ingredientov i tekhnologii proizvodstva shin: uchebnik* [Environmental aspects of ingredient modification and tire manufacturing technology: textbook]. Kazan', Fen Publ., 1999. 400 p.

6. Zagoskina N. V., Burlakova E. B. *Fenol'nye soedineniya: fundamental'nye i prikladnye aspekty: monografiya* [Phenolic compounds: fundamental and applied aspects: monograph]. Moscow, Nauchnyy mir Publ., 2010. 399 p.

7. 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.

8. Zhang L., Fan X., Cai Z., Liu J. Thermal antioxidation behavior of a new hindered phenol with branched structure for nitrile rubber. *International Journal of Modern Physics*, 2019, vol. 33, no. 01n03. DOI: 10.1142/S0217979219400587.

9. Maslovskaya L. A., Petrikevich D. K., Timoshchuk V. A., Shadyro O. I. Synthesis and antioxidant properties of certain derivatives of alkylated pyrocatechol. *Zhurnal obshchey khimii* [Journal of General Chemistry], 1996, vol. 66, no. 11, pp. 1893–1898 (In Russian).

10. Shadyro O. I., Edimecheva I. P., Glushonok G. K., Ostrovskaya N. I., Polozov G. I., Murase H., Kagiya T. Effects of phenolic compounds on reactions involving various organic radicals. *Free Rad. Res.*, 2003, vol. 37, pp. 1087–1097.

11. 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. *Russian Journal of General Chemistry*, 2019, vol. 89, no. 3, pp. 391–398.

12. Muhutdinov A. A., Muhutdinov Je. A., Sol'yashinova O. A., Karimova L. H. *Osnovy ekologizatsii protsessov primeneniya fenol- i aminsoderzhashchikh ingibitorov stareniya shinnykh rezin: monografiya* [Fundamentals of greening the processes of using phenol- and amine-containing inhibitors of tire rubber aging: monograph]. Kazan', KNITU Publ., 2012. 116 p.

13. Fedyukin D. L., Makhlis F. A. *Tekhnicheskie i tekhnologicheskie svoystva rezin* [Technical and technological properties of rubbers]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 240 p.

14. Bergshteyn L. A. *Laboratornyy praktikum po tehnologii reziny* [Laboratory workshop on rubber technology]. Leningrad, Khimiya Publ., 1989. 248 p.
15. 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.
16. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov: ucheb. dlya vuzov* [Elastomeric material technology: textbook]. Moscow, Istek Publ., 2009. 502 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 Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

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» (220050, г. Минск, ул. Ленинградская, 14, Республика Беларусь). E-mail: shadyro@tut.by

Ксендзова Галина Анатольевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии свободнорадикальных процессов. Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (220050, г. Минск, ул. Ленинградская, 14, Республика Беларусь). E-mail: ksja-bn@tut.by

Information about the authors

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), 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 of 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 11.11.2020

УДК 621.1.016

Н. П. Саевич, Д. Г. Калишук, В. И. Козловский
Белорусский государственный технологический университет

ТЕПЛООБМЕН И ГИДРОДИНАМИКА В СТРУЙНОМ ЦИРКУЛЯЦИОННОМ КОНТАКТНОМ ПОДОГРЕВАТЕЛЕ

В статье проведен обзор и анализ технологий нагрева жидких сред и аппаратов, используемых для этой цели. В обзоре наибольшее внимание уделено процессу нагрева жидкости острым паром и струйным теплообменникам смешения. Отмечено увеличение интереса в использовании в энергетике и других отраслях хозяйственной деятельности человека струйных теплообменников-подогревателей жидких сред. Предложена конструкция циркуляционного контактного теплообменника-подогревателя выносного типа. Описана лабораторная установка для исследования циркуляционного струйного теплообменника и изложена методика его экспериментальных исследований. Дано краткое описание исследованных модификаций аппарата. Приведены результаты выполненного эксперимента и обработки опытных данных, а также их анализ. При анализе использована информация, полученная путем визуальных наблюдений и видеосъемки. Приведены данные о теплотехнических характеристиках и режимах работы испытанных моделей теплообменников. Доказана пригодность аппарата, разработанного на основе результатов лабораторных исследований, для нагрева жидких сред, содержащих твердые включения.

Ключевые слова: теплообменник, смешение, острый пар, конденсация, циркуляция, струйный аппарат.

Для цитирования: Саевич Н. П., Калишук Д. Г., Козловский В. И. Теплообмен и гидродинамика в струйном циркуляционном контактном подогревателе // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 108–113.

N. P. Saevitch, D. G. Kalishuk, V. I. Kozlovskiy
Belarusian State Technological University

HEAT EXCHANGE AND HYDRODYNAMICS IN THE JET CIRCULATION CONTACT HEATER

The article reviews and analyzes the technologies of heating liquid media and devices used for this purpose. In the review the greatest attention is paid to the process of liquid heating with sharp steam and jet mixing heat exchangers. The increase of interest in the use of jet heat exchangers-heaters of liquid media in power engineering and other branches of economic activity was noted. The design of the circulation contact heat exchanger-heater of remote type is offered. The laboratory unit for research of the circulation jet heat exchanger is described and the method of its experimental research is described. A brief description of the studied modifications of the unit is given. The results of the performed experiment and processing of experimental data as well as their analysis are given. The information obtained through visual observations and videotaping is also used in the analysis. Data on heat engineering characteristics and operation modes of the tested models of heat exchangers are given. The suitability of the apparatus developed on the basis of laboratory research results for heating liquid media containing solid inclusions has been proved.

Key words: heat exchanger, mixing, direct steam, condensation, circulation, jet device.

For citation: Saevitch N. P., Kalishuk D. G., Kozlovskiy V. I. Heat exchange and hydrodynamics in the jet circulation contact heater. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 108–113 (In Russian).

Введение. В промышленности в основном используют два принципиально отличающихся по организации взаимодействия теплоносителей типа теплообменных аппаратов: поверхностные (рекуперативные) и контактные (смешения) [1–3]. Теплообмен в контактных аппаратах протекает более интенсивно по сравнению с поверхностными. Также контактные теплообменники обладают меньшей материалоемкостью и стоимостью, они проще по конструкции и в эксплуатации.

Существенным недостатком контактных теплообменников является то, что они применимы лишь в случаях, если допускается смешение взаимодействующих теплоносителей, например нагреваемой технологической среды с греющим агентом.

Наиболее распространенными контактными теплообменниками наряду с конденсаторами смешения являются аппараты для нагревания жидких сред острым паром. Они широко при-

меняются в химической, горноперерабатывающей и пищевой промышленности, в сельском хозяйстве для нагрева чистых жидкостей, а также растворов, суспензий и т. д.

Нагрев жидких сред острым паром имеет следующие преимущества по сравнению с их нагревом глупым паром:

– при использовании острого пара отсутствует термическое сопротивление твердой стенки, разделяющей теплоносители;

– движение и конденсация паровых пузырей в жидкости вызывает ее дополнительное перемешивание и активную турбулизацию, что интенсифицирует теплопередачу;

– процесс эксплуатации оборудования более стабилен во времени, так как требуется меньше остановок теплообменной аппаратуры на очистку.

В большинстве случаев при нагреве острым паром используются контактные подогреватели жидких сред барботажного и струйного типов.

В результате анализа патентов, публикаций в журналах и на Интернет-ресурсах мы пришли к выводу, что в настоящее время проявляется значительный интерес к применению струйных аппаратов-теплообменников на объектах энергетики, а также в других отраслях хозяйственной деятельности человека. Эти аппараты привлекательны прежде всего низкими капитальными и эксплуатационными затратами по сравнению с кожухотрубчатыми, пластинчатыми и другими поверхностными подогревателями. Струйные аппараты широко рекламируются и активно продвигаются на рынке энергетического оборудования, о чем, например, свидетельствуют статьи [4, 5], сайт компании Spiraxsarco [6], многочисленные патенты. В Российской Федерации массово производятся струйные теплообменники смешения марок ПСА, ТСА, «Фисоник», «Транссоник», СФА, «Коссет», УМПЭУ.

Струйные теплообменники-подогреватели по сравнению с барботажными компактны и легко встраиваются в технологическое оборудование (реакторы, растворители и т. д.) и трубопроводы. Однако установка и эксплуатация их внутри емкостных или колонных аппаратов во многих случаях нежелательна из-за динамических воздействий высокоскоростной струи пара на элементы конструкции, а также из-за негативных эффектов, сопряженных с явлением кавитации, возникающим при конденсацией острого пара в нагреваемой жидкой среде. При указанных обстоятельствах применим вариант использования вынесенного контактного теплообменника с вводом струи пара в жидкость. Он не требует установки насоса для организации циркуляции жидкости и, следовательно, дополнительного расхода энергии на его привод. В учебной и в

фундаментальной научной литературе [3, 7–11] информация о расчетах, конструировании и режимах работы подобных струйных контактных теплообменников смешения отсутствует.

Основная часть. Авторами был разработан образец циркуляционного контактного теплообменника-подогревателя, а также экспериментальная установка для его исследований. Схема установки представлена на рис. 1. Установка включает емкость 4, соединенную циркуляционными трубами 2 и 3 с корпусом теплообменного аппарата 1. Внутри корпуса 1 устанавливалось эжекционное устройство 5. Для контроля и измерения текущих значений температуры в различных зонах теплообменника были установлены термометры Т1–Т3 марки Сhestemp 1 Hanna (погрешность измерения температуры $\pm 0,2^\circ\text{C}$), для определения давления пара – манометры М3 и М4. Корпус теплообменника, циркуляционные трубы и емкость были изготовлены из прозрачного материала (полиметилакрилового органического стекла), что позволяло вести визуальные наблюдения процессов в аппарате в ходе эксперимента.

При проведении опытов емкость 4, корпус теплообменного аппарата 1, циркуляционные трубы 2 и 3 заполнялись водой. Через эжекционное устройство 5 в жидкость подавался острый пар. Эжекционный эффект в зоне взаимодействия фаз обеспечивал при работе аппарата активную направленную циркуляцию жидкости по замкнутому контуру «емкость 4 – холодная труба 3 – корпус теплообменного аппарата 1 – горячая труба 2 – емкость 4».

В ходе эксперимента определялась динамика изменения температуры среды в различных точках теплообменника и циркуляционных труб установки. Кроме того, проводилась видеосъемка зоны взаимодействия пара с жидкостью и картины течения трассера в циркуляционной трубе 3 при измерении скорости циркуляции. Визуальными наблюдениями оценивался характер взаимодействия пара и жидкости в аппарате.

При выполнении опытов избыточное давление пара на входе в сопло эжекционного устройства изменялось от 15 до 40 кПа. При этом расчетное значение скорости истечения пара из сопла составляло от 20 до 125 м/с.

В ходе обработки опытных данных определялись количество тепла на нагрев жидкости, скорость циркуляции, скорость пара на выходе из сопла (скорость истечения), удельный объемный теплосъем и объемный коэффициент теплопередачи и динамика изменения температуры нагреваемой среды.

Визуальные наблюдения за характером взаимодействия острого пара и нагреваемой жидкости в теплообменном аппарате и горячей

трубе циркуляционного контура выявили следующие тенденции. При скорости истечения пара, не превышавшей 50 м/с, наблюдалась нестабильная и малоинтенсивная работа теплообменника. В таких случаях пар из сопла зачастую выходил в виде крупных пузырей и их агломератов. Эти пузыри и агломераты в основном не успевали сконденсироваться в аппарате для подвода острого пара и в горячей трубе циркуляционного контура. При высоких скоростях истечения пара из сопла образовывался устойчивый, отчетливо видимый парожидкостный факел, включавший в свой состав мелкие, диаметром не более 1,5 мм, пузырьки пара. За пределами данного факела объемная концентрация пузырьков несконденсировавшегося пара была незначительной, и нагреваемая жидкость не теряла прозрачности. Проскок несконденсировавшегося пара на свободную поверхность жидкости в емкости 4 при этом не наблюдался.

На рис. 2 представлена динамика изменения температуры воды на выходе из циркуляционного теплообменника t_1 для различных вариантов исполнения узла ввода острого пара (с эжектором и без него).

Согласно представленным графикам, наблюдается практически линейная зависимость между температурой нагретой воды и временем нагревания. Некоторые отклонения от линейной зависимости можно объяснить нестабильностью подачи водяного пара парогенератором из-за периодического автоматического отключения трубчатых электронагревателей.

С ростом избыточного давления пара время нагрева сокращается, что объясняется увеличением количества подаваемого греющего агента.

Установка дополнительно к соплу эжекционной трубы существенно не влияет на интенсивность теплообмена в подогревателе. Это подтверждается практически совпадающими кривыми, соответствующими избыточному давлению пара 20 кПа с эжектором и без него. Хотя установка эжекционной трубы изменяет гидродинамическую картину движения парожидкостных потоков внутри теплообменника, среднее значение времени пребывания пузырьков острого пара в нагреваемой жидкости до попадания в основной аппарат в обоих случаях оказывается достаточным для их полной конденсации.

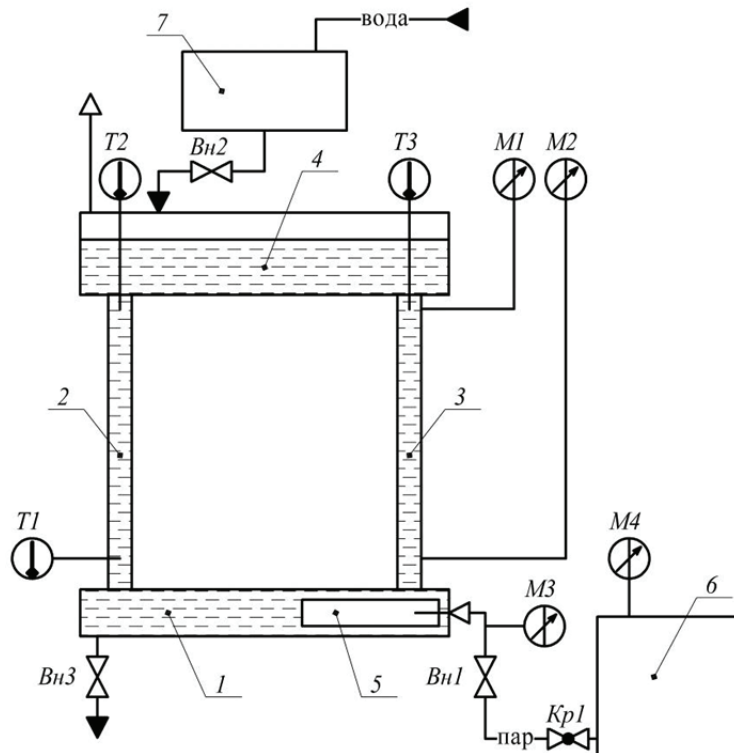


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

для исследований циркуляционного теплообменника:

- 1 – корпус теплообменного аппарата; 2 – горячая труба циркуляционного контура;
- 3 – холодная труба циркуляционного контура; 4 – емкость;
- 5 – устройство эжекционное; 6 – парогенератор; 7 – термостат;
- M1 и M2 – пьезометры; M3 – манометр образцовый;
- M4 – манометр; T1–T3 – термометры; Вн1–Вн3 – вентили; Кр1 – кран

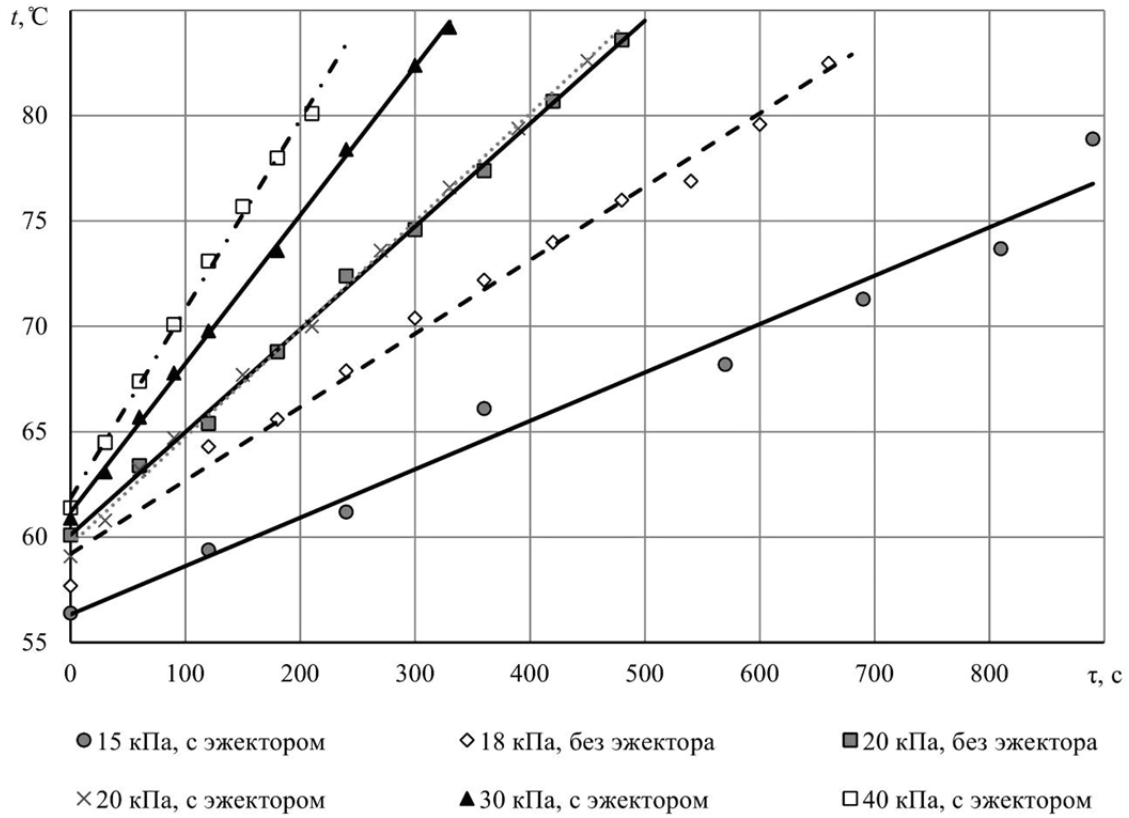


Рис. 2. Динамика изменения температуры воды на выходе из циркуляционного теплообменник

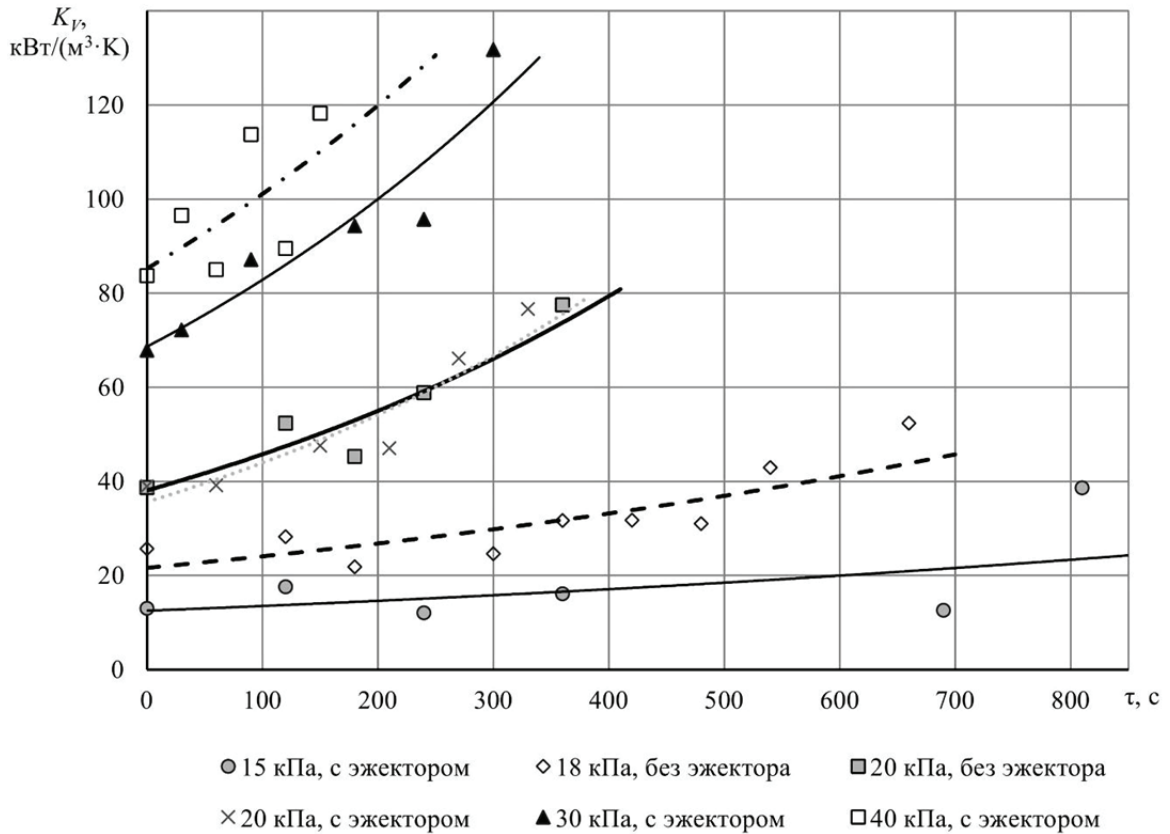


Рис. 3. Динамика объемного коэффициента теплопередачи в циркуляционном теплообменнике

Графики, отражающие динамику роста объемного коэффициента теплопередачи K_V при различных давлениях пара и исполнениях узла ввода острого пара, показаны на рис. 3.

Коэффициент теплопередачи (в расчете на объем аппарата для подвода острого пара) при скоростях истечения 80–125 м/с составляет от 70 до 130 кВт/(м³ · К). Значение коэффициента теплопередачи при этом возрастает с ростом скорости истечения острого пара. Объемная плотность теплового потока в аппарате для подвода острого пара достигала 3,75 МВт/м³.

Скорость циркуляции нагреваемой жидкости (ее движения в циркуляционных трубах), определенная методом трассирования, при избыточном давлении греющего пара на входе в сопло 30–40 кПа составляла от 0,3 до 0,6 м/с. Это позволяет сделать вывод о применимости исследованного контактного выносного теплообменника для нагревания жидкости с включениями в виде твердых частиц размером до 30 мкм при их плотности, не превышающей 2500 кг/м³. Отметим, что рассчитанные по уравнениям материального и теплового балансов и полученные методом трассирования значения скорости циркуляции отличались не более чем на 20%.

Заключение. Исследованный теплообменник-подогреватель имеет простую конструкцию, легко встраивается в существующие ем-

костные или колонные аппараты и не требует установки насоса.

Выносная конструкция теплообменника позволяет исключить влияние динамических воздействий высокоскоростной струи острого пара на элементы конструкции основного аппарата, а также минимизировать негативное влияние кавитационных эффектов.

В результате проведенных экспериментальных исследований лабораторной модели выносного циркуляционного теплообменника смешения выяснено следующее:

– эффективность работы теплообменника зависит от скорости истечения острого пара в нагреваемую жидкость;

– интенсивность теплообмена скачкообразно возрастает при скоростях истечения пара из сопла 55–80 м/с;

– при скорости истечения пара из сопла более 80 м/с достижимы объемные коэффициенты теплопередачи свыше 70 кВт/(м³ · К), при этом удельный теплосъем может превышать значительный 2 МВт/м³;

– скорость циркуляции нагреваемой жидкости при избыточном давлении греющего пара на входе в сопло 30–40 кПа составляла от 0,3 до 0,6 м/с, что позволяет сделать вывод о применимости исследованного теплообменника для нагревания жидкости с механическими включениями.

Список литературы

1. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Альянс, 2004. 751 с.
2. Теплотехника: учеб. для вузов / В. Н. Луканин [и др.]; под ред. В. Н. Луканина. М.: Высш. шк., 2000. 671 с.
3. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача. М.: Энергоатомиздат, 1981. 416 с.
4. Белевич А. И., Крупцев А. В., Малофеев В. А. О применении паровых инжекторов в тепло-снабжении // Энергетик. 2001. № 11. С. 20–22.
5. Недугов А. Ф., Куркулов М. А. Водоструйный паровой эжектор с камерой предварительного смешения // Промышленная энергетика. 2007. № 1. С. 20–23.
6. Паровые инжекторы [Электронный ресурс] // Сайт компании Spirax Sarco. URL: <http://www.spiraxsarco.com/ru/products-services/products/boiler-controls-and-systems/steam-injectors.asp> (дата обращения: 09.02.2015).
7. Смешивающие подогреватели паровых турбин / В. Ф. Ермолов [и др.]. М.: Энергоиздат, 1982. 208 с.
8. Контактные теплообменники / Е. И. Таубман [и др.]. М.: Химия, 1987. 256 с.
9. Соколов Е. Я., Зингер Н. М. Струйные аппараты. М.: Энергоатомиздат, 1989. 352 с.
10. Цегельский В. Г. Двухфазные струйные аппараты. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. 408 с.
11. Соснин Ю. П. Контактные водонагреватели. М.: Стройиздат, 1974. 359 с.

References

1. Kasatkin A. G. *Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Basic processes and devices of chemical technology]. Moscow, Al'yans Publ., 2004. 751 p.
2. Lukanin V. N., Shatrov M. G., Kamfer G. M. *Teplotekhnika: uchebnyk dlya vuzov* [Thermotechnics: textbook for universities]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2000. 671 p.

3. Isachenko V. P., Osipova V. A., Sukomel A. S. *Teploperedacha* [Heat transfer]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1981. 416 p.
4. Belevich A. I., Krupstev A. V., Malofeev V. A. On the application of steam injectors in heat supply. *Energetik* [Power engineer], 2001, no. 11, pp. 20–22 (In Russian).
5. Nedugov A. F., Kurkulov M. A. Water-jet steam ejector with pre-mixing chamber. *Promyshlennaya energetika* [Industrial energy], 2007, no. 1, pp. 20–23 (In Russian).
6. *Parovye inzhektory: sayt kompanii Spirax Sarco* [The steam injectors: Spirax Sarco company website]. Available at: <http://www.spiraxsarco.com/ru/products-services/products/boiler-controls-and-systems/steam-injectors.asp> (accessed 09.02.2015).
7. Ermolov V. F. *Smeshivayushchie podogrevateli parovykh turbin* [Mixing heaters of steam turbines]. Moscow, Energoizdat Publ., 1982. 208 p.
8. Taubman E. I. *Kontaktnye teploobmenniki* [Contact heat exchangers]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 256 p.
9. Sokolov E. Ya., Zinger N. M. *Struynye apparaty* [Jet apparatuses]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1989. 352 p.
10. Tsegel'skiy V. G. *Dvukhfaznye struynye apparaty* [Two-phase jet apparatuses]. Moscow, MGТУ im. N. E. Bauman Publ., 2003. 408 p.
11. Sosnin Yu. P. *Kontaktnye vodonagrevateli* [Contact water heaters]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1974. 359 p.

Информация об авторах

Саевич Николай Петрович – кандидат технических наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: saevichm@belstu.by

Калишук Дмитрий Григорьевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kalishdz@belstu.by

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

Information about the authors

Saevitch Nikolay Petrovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Processes and Apparatus of Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: saevichm@belstu.by

Kalishuk Dmitry Grigorievich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Processes and Apparatus of Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kalishdz@belstu.by

Kozlovskiy Vitaliy Igoryevich – Assistant Lecturer, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Productions. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mr.vit.koz@mail.ru

Поступила 12.11.2020

УДК 678.06

Н. Р. Прокопчук, А. И. Глоба, И. О. Лаптик

Белорусский государственный технологический университет

**МОДИФИКАЦИЯ НАНОАЛМАЗНЫМИ ЧАСТИЦАМИ
ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ГРУНТОВОК И ЭМАЛЕЙ**

Исследована возможность улучшения технологических и эксплуатационных свойств покрытий на основе однокомпонентных водно-дисперсионных грунтовок и эмалей с помощью введения наноалмазных частиц. Осуществлена модификация лакокрасочных материалов наноразмерными добавками в количестве 0,005–0,100 мас. %. Исследовано время высыхания и физико-механические свойства однослойных покрытий из модифицированных лакокрасочных материалов (твердость, прочность при ударе, адгезия) на металлических подложках, а также оценены защитные свойства (стойкость к статическому воздействию воды, 3%-ного раствора NaCl, индустриального масла, дизельного топлива) покрытий на основе составов модифицированных грунтовок и эмалей с лучшими механическими свойствами. Покрытия получали в соответствии с технологиями, применяемыми на ЧУП «Мав» (Республика Беларусь).

Ключевые слова: модификация, лакокрасочный материал, углеродные наноматериалы, алмазная шихта, ультрадисперсный алмаз, эмаль, грунтовка.

Для цитирования: Прокопчук Н. Р., Глоба А. И., Лаптик И. О. Модификация наноалмазными частицами водно-дисперсионных грунтовок и эмалей // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 114–119.

N. R. Prokopchuk, A. I. Hloba, I. O. Laptik

Belarusian State Technological University

**MODIFICATION WITH NANO-DIAMOND PARTICLES
OF WATER-DISPERSIVE PRIMERS AND ENAMELS**

The possibility of improving the technological and operational properties of coatings based on single-component water-dispersion primers and enamel by introducing nanodiamond particles is investigated. The paint and varnish materials were modified with nanoscale additives in the amount of 0.005–0.100 wt. %. The drying time and physical and mechanical properties of single-layer coatings made of modified paint and varnish materials (hardness, impact strength, adhesion) on metal substrates were studied, and the protective properties (resistance to static effects of water, 3% NaCl solution, industrial oil, diesel fuel) of coatings based on modified primer and enamel compositions with the best mechanical properties were evaluated. The coatings were obtained in accordance with the technologies used by the private unitary enterprise “MAV” (Republic of Belarus).

Key words: modification, paint material, carbon nanomaterials, diamond charge, ultrafine diamond, enamel, primer.

For citation: Prokopchuk N. R., Hloba A. I., Laptik I. O. Modification with nano-diamond particles of water dispersive primers and enamels. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 114–119 (In Russian).

Введение. Развитие новой техники и технологий требует создания антикоррозионных покрытий с повышенной устойчивостью в температурно-силовых полях и агрессивных средах. Эту проблему экономически нецелесообразно решать только синтезом новых пленкообразующих веществ. Широкие перспективы открывают методы модификации, в том числе и наноразмерными частицами, промышленно выпускаемых грунтовок и эмалей [1]. Создание полимерных нанокompозитов явилось важным достижением последних десятилетий. Нанокompозит в своем составе содержит полимерную матрицу и дисперсный наноразмерный

наполнитель. С уменьшением размера частиц возрастают удельная поверхность наполнителя, протяженность границы раздела, доля пограничного слоя. При размере частиц дисперсной фазы 10–100 нм композиционный материал относят к нанокompозиту. В нем даже при содержании наночастиц порядка десятых долей процента практически весь полимер переходит в состояние граничного слоя.

Использование наноразмерных частиц в защитных лакокрасочных материалах (ЛКМ) весьма актуально, так как правильный выбор наномодификатора, его количества и способа введения может значительно улучшить эксплу-

атационные свойства лакокрасочных покрытий практически без изменения технологий производства ЛКМ, получения покрытий и с минимальным увеличением стоимости [2, 3].

Наночастицы в лакокрасочных материалах находятся в связанной, суспензионной форме и поэтому технологии получения защитных покрытий безопасны [4]. Покрытия на основе наноразмерных композиций интенсивно изучаются в мире.

Например, изучено влияние функциональных групп латексных акриловых сополимеров на физико-механические свойства нанокomпозиционных покрытий с наполнителем из слоистого алюмосиликата [5].

Физической основой наномодифицирования являются потенциальные возможности субатомных частиц с высокой поверхностной энергией образовывать ионные и координационные связи, ограничивающие подвижность звеньев и сегментов макромолекул, проявлять когезионные и адгезионные взаимодействия и др.

Наноалмазы уже производятся в крупном промышленном масштабе, поэтому применяются в различных, чаще в термопластичных полярных матрицах. Частица наноалмаза состоит из упорядоченного кристаллического ядра и разрыхленной химической лабильной оболочки. Алмазное ядро – носитель основных «алмазных» свойств наноалмаза (термическая и химическая стабильность, твердость, высокая теплопроводность и низкая электропроводность). Оболочка наноалмаза ответственна за знак и величину поверхностного заряда частиц, абсорбцию, адсорбцию, хемосорбцию. Она играет решающую роль в процессах агрегации алмазных частиц и их взаимодействия с макромолекулами и функциональными добавками матрицы нанокomпозиционных наноматериалов и покрытий [6].

Цель исследования – оценка влияния углеродных наноматериалов на технологические и эксплуатационные свойства покрытий на основе однокомпонентных водно-дисперсионных лакокрасочных материалов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- изготовлены суспензии углеродных наноматериалов (УНМ) различного состава;
- осуществлена модификация лакокрасочных материалов наноразмерными добавками в количестве 0,005, 0,010, 0,100% (в пересчете на массовую долю нелетучих веществ);
- нанесены модифицированные лакокрасочные материалы на подложки (сталь) и сформированы однослойные покрытия на их основе;
- исследовано время высыхания до третьей степени и физико-механические свойства однослойных покрытий на основе модифицированных

лакокрасочных материалов (твердость, прочность при ударе, адгезия, эластичность при изгибе);

– оценены защитные свойства комплексных покрытий на основе лучших по механическим свойствам составов модифицированных лакокрасочных материалов (стойкость к статическому воздействию воды, 3%-ного раствора NaCl, индустриального масла, дизельного топлива);

– проведен сравнительный анализ модифицированных лакокрасочных материалов с выводами и рекомендациями.

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны промышленно производимые на ЧУП «Мав» грунтовка Belakor 02 и эмаль Belakor 12 (водные дисперсии акриловых сополимеров, пигментов, наполнителей, функциональных добавок, воды).

Belakor – система быстросохнущих лакокрасочных материалов для надежной защиты металлических поверхностей (железнодорожные подвижные составы, металлоконструкции, оборудование, механизмы и др.) с высокими физико-механическими показателями, эксплуатируемых в атмосферных условиях от –30 до +50°C и для окраски внутри помещений при температуре не ниже +5°C.

Перед применением грунтовку и эмаль тщательно перемешивали и оставляли для удаления воздуха на 15–20 мин.

Время высыхания до третьей степени определяли в соответствии с ГОСТ 19007, твердость по маятниковому прибору типа ТМЛ маятник А – по ГОСТ 5233, прочность при ударе – по ГОСТ 4765, адгезию методом решетчатых надрезов – по ГОСТ 15140.

Для определения времени высыхания и твердости покрытий испытываемые лакокрасочные материалы наносили на стекло размером 90×120×1,2 мм. Для определения адгезии, прочности покрытий при ударе ЛКМ наносили на пластинки из стали марки 08кп размером 70×150 мм при толщине 0,8–0,9 мм.

Для модификации грунтовок и эмалей использовали углеродные наноматериалы производства НПЗАО «Синта» (Минск) – шихта алмазосодержащая марки АШ-А (ТУ РБ 100056180.003-2003) и алмаз синтетический ультрадисперсный УДА (ТУ РБ 28619110.001-95) (табл. 1).

Получение дисперсий наночастиц заключалось в диспергировании их в дисперсионной среде в ячейке ультразвуковой ванны Vandeline Sonorex в течение определенного времени. В качестве дисперсионной среды для АШ-А использовалась вода, хорошо совместимая с лакокрасочным материалом. Для смачивания наночастиц и облегчения процесса диспергирования, а также для стабилизации дисперсий вносился диспергатор Dispex Ultra 4480 на

основе монофункционального блок-сополимера олеоалкиленоксида. Количество диспергатора, рекомендуемое производителем для диспергирования сажи при ее удельной поверхности 10–60 м²/г, составляет примерно 50% от ее массы. Поэтому количество диспергатора рассчитывалось исходя из удельной поверхности нанодобавок. Так, для получения дисперсии на основе АШ-А вносилось 300% диспергатора от массы частиц. Также использовали дисперсию на основе УДА в толуоле, полученную в производственных условиях из водного концентрата УДА-ВК путем замены водной фазы на органическую (толуол) для предотвращения агрегации и агломерации частиц синтетического ультрадисперсного алмаза в условиях получения сухого порошка.

Получали модифицированные лакокрасочные материалы, содержащие нанодобавки в концентрациях 0,005, 0,010 и 0,100 мас. % в пересчете на сухой остаток, путем смешения грунтовок или эмали с дисперсией нанодобавки.

Из немодифицированных и полученных модифицированных лакокрасочных составов были сформированы однослойные покрытия на металлических подложках. Формирование покрытий из модифицированных составов осуществляли в соответствии с техническими требованиями к немодифицированному ЛКМ, соблюдая температурный режим, толщину покрытий и другие характеристики.

Покрытия определенной толщины отверждали в естественных условиях (грунтовка) и условиях горячей сушки (эмаль, 80°C). Перед испытаниями образцы покрытий выдерживали 24 ч при комнатной температуре.

В табл. 2 представлены физико-механические свойства (твердость, прочность при ударе, адгезия) однослойных покрытий на основе модифицированных и немодифицированных лакокрасочных материалов.

Из табл. 2 видно, что через 3 сут после высыхания твердость покрытий после модификации

алмазосодержащими добавками стала лучше. Через продолжительное время (после 30 сут) формирования покрытия после завершения всех химических и физических процессов в нем твердость всех покрытий значительно увеличилась, примерно на 0,1–0,2 отн. ед. После окончательного формирования покрытий твердость их для образцов № 2–7 выше твердости немодифицированных покрытий (на 20%). Наивысшей твердостью характеризуются покрытия на основе грунтовки Belakor 02, модифицированной АШ-А в количестве 0,01%, – 0,50 отн. ед.

Анализ данных табл. 2 показывает: адгезия покрытий к стали изменяется с 2 до 1 балла уже при содержании наноалмазных частиц 0,005 мас. %. Дальнейшее увеличение содержания наночастиц как в грунтовке, так и в эмали не влияет на адгезию. Прочность при ударе вначале возрастает с 90 до 100 см (на 11%) при введении 0,005 мас. % наночастиц, а затем остается постоянной. Твердость покрытий возрастает во времени. Покрытие окончательно структурируется через 30 сут, поэтому анализируются максимально достижимые значения твердости. Твердость грунтовок с наночастицами АШ-А максимальная при концентрации 0,01 мас. % (возрастает с 0,31 до 0,42 отн. ед., т. е. на 35%). Наночастицы с УДА увеличивают твердость покрытий несколько больше (с 0,31 до 0,45 отн. ед., т. е. на 45%) при той же концентрации 0,01 мас. %.

Твердость эмали при модификации наночастицами изменяется следующим образом. Введение АШ-А в количестве 0,005 мас. % повышает твердость с 0,36 до 0,56 отн. ед. (т. е. на 56 %), а введение УДА в количестве 0,01 мас. % – с 0,36 до 0,60 отн. ед. (т. е. на 67% грунтовок и эмали). Более эффективным модификатором эмали по показателю «твердость» являются наночастицы УДА по сравнению с наночастицами АШ-А.

Таблица 1

Характеристика углеродных наноматериалов

Наименование показателя	АШ-А	УДА
Метод получения	Детонационный синтез	Химическая очистка АШ-В
Внешний вид	Черный порошок	Серый порошок
Размер и форма	Полидисперсный порошок (1–100 мкм) с неправильными частицами округлой формы	Полидисперсные порошки: 30; 40; 90; 100; 700; 900 нм со сферическими частицами
Размер единичного кристалла, нм	10	4–6
Окисляемые формы углерода, %	53,4	1,2
Удельная поверхность, м ² /г	404	295
Объем пор, см ³ /г	1,245	0,84
Функциональные поверхностные группы	COOH, CH _x , C ₆ X ₆	COOH, COOR, CH _x , C–N, C=N, C–O–O, OH, CO

Таблица 2

Физико-механические свойства ЛКМ, модифицированные наноматериалами

Номер образца	Количество наноматериала, %	Тип модификатора	Адгезия, балл	Прочность при ударе, см	Твердость, отн. ед. через 30 сут после нанесения
Belakor 02					
1	–	–	2	90	0,31
2	0,005	АШ-А	1	100	0,38
3	0,01	АШ-А	1	100	0,42
4	0,1	АШ-А	1	100	0,40
5	0,005	УДА	1	100	0,37
6	0,01	УДА	1	100	0,45
7	0,1	УДА	1	100	0,43
Belakor 12					
8	–	–	2	90	0,36
9	0,005	АШ-А	1	100	0,56
10	0,01	АШ-А	1	100	0,36
11	0,1	АШ-А	1	100	0,55
12	0,005	УДА	1	100	0,55
13	0,01	УДА	1	100	0,60
14	0,1	УДА	1	100	0,60

Из всех исследуемых образцов наилучшими свойствами обладают АШ-А (0,01%), УДА (0,01%) и УДА (0,1%). Для этих образцов определяли время высыхания до третьей степени по ГОСТ 19007 (рис. 1).

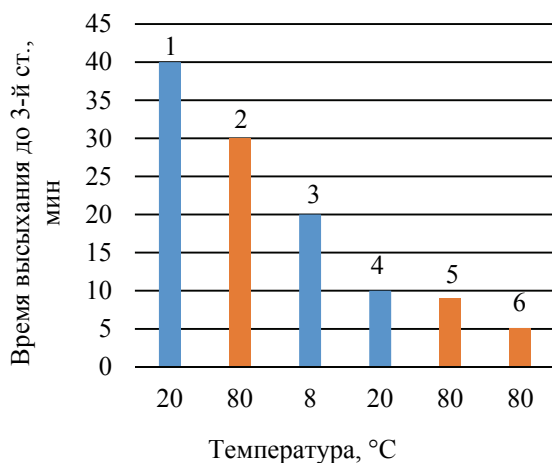


Рис. 1. Зависимость времени высыхания от температуры:

- 1 – АШ-А (грунтовка 0% при 20°C);
- 2 – УДА (эмаль 0% при 80°C);
- 3 – АШ-А (грунтовка 0,01% при 8°C);
- 4 – АШ-А (грунтовка 0,01% при 20°C);
- 5 – УДА (эмаль 0,1% при 80°C);
- 6 – УДА (эмаль 0,01% при 80°C)

Из диаграммы видно, что существенно снижается время отверждения грунтовки и эмали, модифицированных наноматериалами. Так, при концентрации УДА 0,01 мас. % время отверждения до 3-й степени составило 9 мин, а при концентрации УДА 0,1 мас. % – 5 мин (нулевая точка (0%) равна 30 мин при

80°C). При концентрации АШ-А 0,01 мас. % и температуре 20°C время отверждения достигло 10 мин, а при концентрации АШ-А 0,01 мас. % и температуре 8°C время отверждения составило 20 мин (нулевая точка (0%) равна 40 мин при естественной сушке). Существенное снижение времени отверждения грунтовки и эмали наноматериалами можно связать с образованием ими физической сетки, пронизывающей макромолекулы акриловых сополимеров. Сетка способствует вытеснению воды из формирующихся покрытий. Чем выше концентрация наночастиц, тем плотнее сетка и быстрее вытесняется вода. Это важно с точки зрения энергосбережения и повышения производительности процесса при производстве защитных покрытий по стали.

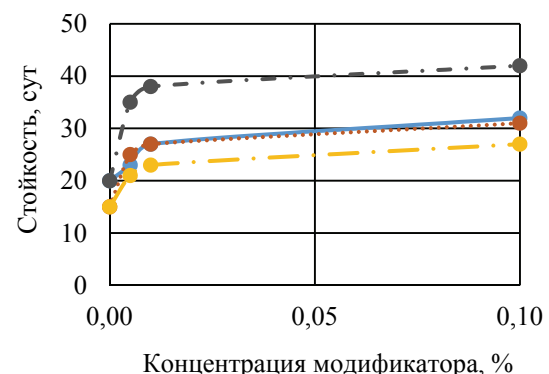


Рис. 2. Стойкость покрытия к статическому воздействию агрессивных сред для грунтовки Belakor 02 при (20 ± 2)°C, сут

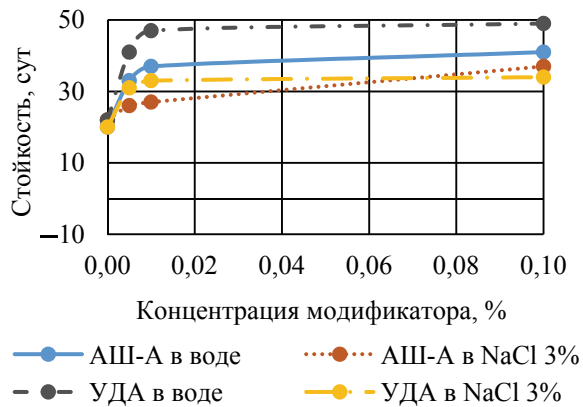


Рис. 3. Стойкость покрытия к статическому воздействию агрессивных сред для эмали Belakor 12 при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, сут

Стойкость грунтовки и эмали к статическому воздействию воды и 3%-ного NaCl (рис. 2, 3) значительно возрастает при содержании в них модификаторов АШ-А и УДА. Водостойкость грунтовки возрастает с 20 до 32 сут при содержании в ней 0,1 мас. % АШ-А (на 60%). При модификации УДА водостойкость возрастает еще больше (с 20 до 42 сут, т. е. на 110%). Стойкость эмали к действию воды еще больше возрастает при наномодификации: при введении 0,1 мас. % АШ-А – с 20 до 37 сут (на 85%), а 0,1 мас. % УДА – с 20 до 49 сут (на 145%).

Установленный факт имеет важное практическое значение. Зависимость стойкости к статическому воздействию 3%-ного раствора NaCl от природы и содержания наноалмазных частиц аналогична зависимости водостойкости. Наночастицы УДА более эффективно, чем АШ-А, повышают стойкость к 3%-ному раствору NaCl как грунтовок, так и эмалей. Установлено существенное повышение устойчивости в силовых полях и агрессивных средах покрытий по стали на основе водно-дисперсионных ЛКМ (грунтовка Belakor 02 и эмаль Belakor 12 производства ЧУП «МАН»), модифицированных наноалмазными частицами АШ-А и УДА производства НПЗАО «Синта» (г. Минск).

Заключение. Наночастицы, распределившись по всему объему покрытий и взаимодействуя друг с другом, образуют физическую сетку, усиливающую межмолекулярные взаимодействия между цепочками акриловых сополимеров. Модифицированная наноалмазными частицами надмолекулярная структура грунтовок и эмалей на металлической подложке представляет собой систему взаимопроницающих сеток, которая существенно повышает важные в практическом значении показатели: адгезию, прочность при ударе, твердость, стойкость к статическому воздействию воды и 3%-ного NaCl.

Список литературы

1. Стокозенко В. Н. Нанотехнологии сегодня и завтра // Промышленная окраска. 2006. № 3. С. 22–24.
2. Шашок Ж. С. Прокопчук Н. Р. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях. Минск: БГТУ, 2014. 232 с.
3. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение: монография. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. 344 с.
4. Зубилевич, М., Гнот В. Антикоррозионные лакокрасочные материалы нового поколения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2005. № 6. С. 7–11.
5. Агафонов, Г. И., Дринберг А. С., Ицко Э. Ф. Использование нанотехнологий в лакокрасочных материалах // Лакокрасочные материалы и их применение. 2007. № 4. С. 10–14.
6. Верхоланцев В. В. Наноматериалы в технологии лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2004. № 10. С. 20–23.

References

1. Stokozenko V. N. Nanotechnology today and tomorrow. *Promyshlennaya okraska* [Industrial painting], 2006, no. 3, pp. 22–24 (In Russian).
2. Shashok Zh. S., Prokopchuk N., R. *Primeneniye nanomaterialov v polimernykh kompozitsionnykh materialakh* [The use of carbon nanomaterials in polymer compositions], Minsk, BGTU Publ., 2014. 232 p.
3. Dolmatov V. Yu. *Ul'tradispersnyye almazы detonatsionnogo sinteza. Polucheniye, svoystva, primeneniye: monografiya* [Ultrafine detonation synthesis diamonds. Obtaining, properties, application: monograph], SPb., SPbGPU Publ., 2003. 344 p.
4. Zubilevich M., Gnot V. New generation anti-corrosion paints and varnishes. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Paints and varnishes and their application], 2005, no. 6, pp. 7–11 (In Russian).
5. Agafonov G. I., Drinberg A. S., Itsko E. F. The use of nanotechnology in paints and varnishes. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Paints and varnishes and their application], 2007, no. 4, pp. 10–14 (In Russian).

6. Verkholtantsev V. V. Nanomaterials in paint and varnish technology. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Paints and varnishes and their application], 2004, no. 10, pp. 20–23 (In Russian).

Информация об авторах

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Глоба Анастасия Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Orion-2308@yandex.ru

Лаптик Инна Олеговна – инженер кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: inna.laptik@yandex.ru

Information about the authors

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor of the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Globa Nastassia Ivanovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Orion-2308@yandex.ru

Laptik Inna Olegovna – engineer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: inna.laptik@yandex.ru

Поступила 11.11.2020

УДК 546.723+546.742+531.212;691.316

**Е. И. Барановская, Л. С. Ещенко, А. А. Мечай,
Р. А. Воронцов, М. В. Чебурахина**

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПИГМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ДЕКОРАТИВНЫЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА**

Исследованы составы и дисперсность пигментных материалов, полученных в системе $\text{FeSO}_4 - \text{CaO} (\text{CaCO}_3, \text{KOH}) - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ с использованием механоактивации, микроволновой и термической обработки. Установлена зависимость физико-механических свойств окрашенного силикатного кирпича от состава и свойств пигментных материалов, которые определяются условиями их получения. Отмечено, что пигмент-наполнитель ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4$) окрашивает кирпич в красно-оранжевый цвет, пигмент ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) – в вишнево-коричневый. Показано, что наличие примеси в виде основной соли железа в составе железоксидных пигментных материалов придает силикатному кирпичу бордовый или вишневый оттенок. Повышение прочности готовых окрашенных изделий при введении пигмента-наполнителя составляет до 10% по сравнению с контрольным составом, железоксидного пигмента – до 50% при их дозировке 3% от массы силикатной смеси.

Ключевые слова: железоксидные пигменты, пигмент-наполнитель, пигментный материал, конверсия, термическая и микроволновая обработка, дисперсность, силикатная смесь, окрашенный силикатный кирпич, физико-механические свойства.

Для цитирования: Барановская Е. И., Ещенко Л. С., Мечай А. А., Воронцов Р. А., Чебурахина М. В. Влияние состава пигментных материалов на декоративные и физико-механические свойства силикатного кирпича // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 120–125.

**Ye. I. Baranovskaya, L. S. Eshchenko, A. A. Mechay,
R. A. Vorontsov, M. V. Cheburakhina**

Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF PIGMENT MATERIALS COMPOSITION
ON DECORATIVE, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES
OF SILICATE BRICK**

In the present article there were studied compositions, dispersiveness of pigment materials, obtained in $\text{FeSO}_4 - \text{CaO} (\text{CaCO}_3, \text{KOH}) - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ system using mechanical activation, microwave and thermal treatment. It was determined dependence of physical and mechanical properties of colored silicate brick upon composition and properties of pigment materials, which define their conditions of obtaining. It was pointed out that filler pigment ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4$) colors brick into bright-red color, while pigment ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) – in cherry-brown color. It has been shown that the presence of impurity in the form of a basic iron salt in the composition of iron-oxide pigment materials gives the silicate brick a burgundy or cherry tint. Increase of strength of ready-painted products with filler-pigment added amounts up to 10% compared with control composition, with iron-oxide pigment – up to 50% under their dosage amounting 3% of silicate mixture mass.

Key words: iron-oxide pigments, filler-pigment, pigment material, conversion, chemical and microwave treatment, dispersiveness, silicate mixture, colored calcium-silicate brick, physical and mechanical properties.

For citation: Baranovskaya Ye. I., Eshchenko L. S., Mechay A. A., Vorontsov R. A., Cheburakhina M. V. Influence of pigment materials composition on decorative, physical and mechanical properties of silicate brick. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 120–125 (In Russian).

Введение. Несмотря на широкий ассортимент стеновых и отделочных строительных материалов, силикатный кирпич является одним из самых востребованных, так как обладает ря-

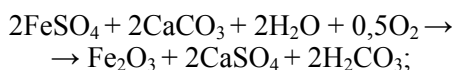
дом существенных преимуществ по сравнению с другими материалами. Основными направлениями совершенствования технологии силикатного кирпича в настоящее время являются:

снижение энергозатрат при его производстве, повышение теплотехнических характеристик, а также расширение областей его применения за счет выпуска окрашенных изделий.

Научный интерес представляют исследования особенностей формирования структуры силикатного кирпича с использованием пигментов и их влияния на физико-механические свойства готовых изделий. Многочисленные работы [1–4] посвящены проблеме получения объемно-окрашенного лицевого и колотого силикатного кирпича. Для окрашивания могут использоваться железосодержащие пигменты, характеризующиеся богатой цветовой палитрой, светостойкостью, низкой токсичностью, химической и термической стабильностью. Широкий спрос на пигментные материалы, особенно в строительной области, инициирует поиск дешевого сырья и альтернативных способов их синтеза. Для получения железоксидных пигментов используют соли двухвалентного железа, в частности $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Существует широкий спектр способов переработки сульфата железа (II) на пигментные материалы, однако большинство из них являются весьма затратными, что повышает себестоимость пигментов. В работах [5–6] исследован процесс переработки железного купороса путем щелочной конверсии в присутствии различных реагентов: CaO , CaCO_3 , KOH , Na_2CO_3 . Показано, что в зависимости от условий конверсии FeSO_4 образуется ряд метастабильных железосодержащих соединений, которые только в области температур 600–750°C превращаются в стабильную модификацию оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поэтому свойства железоксидного пигмента, его чистота, насыщенность, оттенки цвета будут определяться как содержанием фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в его составе, так и содержанием примеси, в частности железа типа $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$. Свойства пигментов, как известно, зависят от размера и формы его частиц, которые определяются условиями их получения.

Целью данной работы являлось установление влияния химического, фазового состава, дисперсности пигментных материалов, получаемых в системе $\text{FeSO}_4 - \text{CaO}$ (CaCO_3 , KOH) – $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$, на цветовую гамму и физико-механические свойства окрашенного силикатного кирпича.

Основная часть. Для получения пигментных материалов использовали технический железный купорос состава, мас. %: $\text{FeSO}_4 - 47,8$, кристаллизационная $\text{H}_2\text{O} - 47,3$, свободная $\text{H}_2\text{O} - 3,7$, свободная $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1,3$, а также KOH , CaO , CaCO_3 . Расходные нормы реагентов рассчитывали исходя из уравнений:



Конверсию проводили при избытке щелочного реагента в количестве 0,15 моля на нейтрализацию свободной серной кислоты, присутствующей в железном купоросе. Суммарная доля H_2O , с учетом кристаллизационной, поступающей с железным купоросом, в реакционной массе составляла 49,0–50,0%. Образцы пигментных материалов получали в несколько этапов. Железный купорос помещали в лабораторный блендер, приливали H_2O и вносили CaO , или CaCO_3 , или раствор KOH , перемешивали. Полученную смесь механоактивировали в планетарной мельнице в течение 10–20 мин при числе оборотов 450 в минуту. Затем пастообразную смесь подвергали микроволновой обработке в печи СВЧ при мощности 70 Вт в течение 5–6 ч до полного удаления свободной H_2O . Образовавшуюся твердую массу измельчали в планетарной мельнице, после чего подвергали термической обработке при температурах 600–750°C в течение 1,5–2 ч. В случае применения KOH процесс получения железоксидных соединений проводили по аналогичной схеме, описанной выше, но с применением дополнительной стадии отмывки после микроволновой обработки образующейся растворимой соли K_2SO_4 .

По описанной методике синтеза при заданных условиях были наработаны образцы пигментных материалов, представляющие собой железоксидные и железокальцийсульфатсодержащие соединения для окрашивания силикатного кирпича. Фазовый состав образцов был установлен методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Дрон-4 с излучением $\text{Cu} = 1,5405 \text{ \AA}$. Содержание железа (II) определяли методом окислительно-восстановительного титрования, железа (III) – методом комплексометрического титрования, а сульфат-ионов – гравиметрическим методом. Свободную серную кислоту в составе технического железного купороса определяли кислотно-основным титрованием с NaOH в присутствии метилового оранжевого. Размер частиц пигментных материалов устанавливали с помощью лазерного микроанализатора Analysette 22 фирмы Fritsch.

В качестве сырьевых материалов для получения образцов силикатного кирпича в соответствии с СТБ 1228–2000 использовали известь комовую негашеную кальциевую с содержанием активных (CaO и MgO) не менее 70 мас. %, температурой гашения (85 ± 10)°C, временем гашения не более 8 мин. В качестве кремнеземистого компонента для приготовления известково-песчаного вяжущего, а также в качестве заполни-

теля применяли песок кварцевый с содержанием кварца (несвязанный SiO_2) не менее 70 мас. %.

Пигменты вводили в состав силикатной смеси после ее полного загашивания. Результаты предыдущих исследований [4] показали, что оптимальной является дозировка пигментов 3% от массы силикатной смеси, так как с ее увеличением интенсивность окраски существенно не изменяется. Активность силикатной смеси составляла 9 мас. %, влажность перед прессованием – 6 мас. %. Гидротермальная обработка образцов осуществлялась в лабораторном автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 0,8 МПа, температуре 175°C и продолжительности изотермической выдержки 6 ч. Основные физико-механические свойства силикатного кирпича определяли по стандартным методикам в соответствии с ГОСТ 379–2015.

В табл. 1 представлены химический и фазовый состав образцов пигментных материалов в зависимости от условий термообработки промежуточных продуктов, полученных на стадиях механоактивации и микроволновой обработки. Образцы 1, 2 и 5 являются пигментами-наполнителями, образцы 3, 4, 6 и 7 – пигментами.

Как следует из экспериментальных данных, использование для конверсии сульфата железа (II), CaCO_3 , CaO приводит уже при температуре 500°C к образованию и формированию кристаллических фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Ca_5O_4 . Кроме

того, в образце 2 установлено наличие промежуточных метастабильных фаз $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, в то время как в образце 5 – только $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ за счет превращения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 650°C. Повышение температуры до 750°C сопровождается дополнительно разложением сульфата железа, вследствие чего на рентгенограмме образца 1 фиксируется $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CaSO_4 . Малоинтенсивные размытые пики можно отнести к $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, образуемому за счет твердофазного взаимодействия указанных фаз при 750°C. Содержание CaSO_4 в образцах 1, 2, 5 составляет около 63 мас. %. На долю хромофор-содержащего оксида железа с учетом примесей приходится не более 37 мас. %. Такие материалы, как известно, являются пигментами-наполнителями и используются для окрашивания строительных, резинотехнических и других изделий. Согласно результатам исследования, полученные пигменты-наполнители являются высокодисперсными материалами. Анализ диаграммы распределения частиц по размерам для образца 1 показал, что большую часть (53,52%) составляют частицы размером от 5 до 10 мкм, остальная часть образца является более высокодисперсной и, очевидно, принадлежит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При заданных условиях переработки $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ фиксируется хорошо окристаллизованный мелкодисперсный CaSO_4 с размером частиц от 4 до 14 мкм.

Таблица 1

Характеристика пигментных материалов

Номер образца	Условия получения			Результаты исследования		
	Тип реагента	Режим термообработки		Химический состав, мас. %	Фазовый состав	Химическая устойчивость: щелочустойчивость, кислотостойчивость, водостойкость
		Температура, °C	Продолжительность, ч			
1	CaCO_3	750	2	Fe_2O_3 – 36,9 SO_4^{2-} – 40,8 FeO – 0,01	CaSO_4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Устойчив к действию NaOH , HCl , H_2O
2	CaCO_3	500	2,5	Fe_2O_3 – 35,1 SO_4^{2-} – 44,0 FeO – 0,1	CaSO_4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Устойчив к действию NaOH , HCl , H_2O
3	KOH	700	1,5	Fe_2O_3 – 97,2 SO_4^{2-} – 2,4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Фиброферрит $\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Швертманнит $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$	Устойчив к действию NaOH , HCl , H_2O
4	KOH	600	2	Fe_2O_3 – 95,2 SO_4^{2-} – 2,9 FeO – 1,1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Фиброферрит $\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Швертманнит $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$	Устойчив к действию NaOH , HCl , H_2O
5	CaO	650	2,5	Fe_2O_3 – 34,9 SO_4^{2-} – 43,9	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ CaSO_4 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Устойчив к действию NaOH , HCl , H_2O

Окончание табл. 1

Номер образца	Условия получения			Результаты исследования		
	Тип реагента	Режим термообработки		Химический состав, мас. %	Фазовый состав	Химическая устойчивость: щелочустойчивость, кислотостойчивость, водостойкость
		Температура, °С	Продолжительность, ч			
6*	КОН	700	1,5	Fe ₂ O ₃ – 97,4 SO ₄ ²⁻ – 2,2	α-Fe ₂ O ₃	Устойчив к действию NaOH, HCl, H ₂ O
7	КОН	750	1,5	Fe ₂ O ₃ – 98,9 SO ₄ ²⁻ – 0,1	α-Fe ₂ O ₃	Устойчив к действию NaOH, HCl, H ₂ O

* Гидротермальное старение продукта после микроволновой обработки при 100°С.

Установлено, что при получении железооксидного пигмента на основе железного купороса и КОН, как и СаО, СаСО₃, на стадиях микроволновой и термической обработки в результате процесса окисления соединений Fe (II) образуются промежуточные метастабильные соли Fe (III), в частности фиброферрит FeSO₄(OH) · nH₂O, швертманнит Fe₈O₈(OH)₆SO₄. В области температур 700–750°С, как отмечено выше, происходят процессы их термического разложения, и образование при этом α-Fe₂O₃. Влияние температуры термообработки в интервале температур 600–750°С на фазовый состав образующихся продуктов представлен в табл. 1. Согласно приведенным данным, наличие только фазы α-Fe₂O₃ рентгенографически идентифицируется в образце 7, полученном при 750°С. Следует заметить, что дисперсность образцов, полученных в системе FeSO₄ – КОН – H₂O – O₂, несколько отличается от дисперсности образцов, содержащих Fe₂O₃ и СаСО₃. Как следует из анализа диаграммы распределения частиц по размерам, образец 7 имеет более крупные частицы (10–45 мкм) по сравнению с образцом 1. Этот факт можно объяснить тем, что образовавшиеся при термическом разложении солей железа (III) частицы α-Fe₂O₃ быстро агломерируются и затем спекаются в более крупные агрегаты.

На рисунке представлены образцы окрашенного силикатного кирпича красно-оранжевого и вишнево-коричневого цветов различных оттенков, полученные с использованием синтезированных железосодержащих пигментов, и неокрашенного.

Как следует из рисунка, применение пигментов-наполнителей для окрашивания силикатного кирпича (составы 1-1, 2-2 и 5-5) поз-

волило получить образцы красно-оранжевого цвета. Такой цвет имитирует отделочные материалы на основе глинистого сырья, что существенно расширяет области использования кирпича. Основным красящим компонентом в составе пигментов-наполнителей (1, 5) является термически и химически стабильное соединение α-Fe₂O₃, обуславливающее яркий и насыщенный цвет готовых изделий. Отличие в цвете образца кирпича с использованием пигмента 2, характеризующегося более светлым оттенком, можно объяснить присутствием в нем примесей, в частности γ-Fe₂O₃ коричневого цвета, и пониженным содержанием α-Fe₂O₃, что в конечном итоге приводит к получению изделий более светлых оттенков. Кроме того, интенсивность окраски силикатного кирпича связана с высокой дисперсностью пигментов-наполнителей.

При окрашивании силикатного кирпича образцами пигментов 3, 4 и 7 наблюдается отличие в цветовой палитре изделий. Образцы кирпича 3-3 и 4-4 имеют схожий яркий красно-оранжевый цвет. Однако более выраженный вишневый оттенок характерен для образца 4-4, что, скорее всего, обусловлено более высоким содержанием α-Fe₂O₃ в составе пигмента (табл. 1).

Образец пигмента 7, как отмечено выше, характеризуется наличием только фазы α-Fe₂O₃ и частиц с размером 40–55 мкм. Можно предположить, что отсутствие примесей и укрупнение частиц α-Fe₂O₃ является причиной окрашивания силикатного кирпича в вишнево-коричневый цвет. Материалы такой цветовой гаммы на сегодняшний день являются востребованными и часто используются для декоративной отделки элементов фасада в сочетании со светлым кирпичом.



1-0 1-1 2-2 3-3 4-4 5-5 6-6 7-7

Силикатный кирпич, окрашенный образцами пигментных материалов, соответственно: 1-1 – 1; 2-2 – 2; 3-3 – 3; 4-4 – 4; 5-5 – 5; 6-6 – 6; 7-7 – 7; 1-0 – неокрашенный (контрольный)

При использовании образца пигмента 6 получен силикатный кирпич насыщенного вишнево-коричневого цвета. Отличие в окраске по сравнению со всеми другими образцами можно объяснить тем, что при синтезе указанного пигмента применяли стадию гидротермального старения продуктов окисления, полученных после стадии микроволновой обработки в печи СВЧ по указанному выше режиму. При гидротермальном старении при 100°C, как указано в табл. 1, образуется фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, форма и размер частиц которой существенно отличаются от частиц данной фазы, формирующейся при термообработке. Такой способ синтеза пигмента позволил получить силикатный кирпич, отличный по цвету от всех других образцов. Вишнево-коричневая цветовая гамма в настоящее время является одной из самых востребованных на строительном рынке и совместима со многими классическими цветами разнообразных отделочных материалов.

Физико-механические свойства кирпича представлены в табл. 2.

Установлено, что все образцы окрашенного силикатного кирпича характеризуются требуемой устойчивой цветовой гаммой, а также высокими прочностными показателями. Введение в состав силикатной смеси пигментных материалов не снижает прочность кирпича и незначительно влияет на плотность и водопоглощение.

Таблица 2

**Физико-механические свойства
силикатного кирпича**

Номер состава	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение, мас. %
1-0	2101,0	12,2	9,6
1-1	1973,0	13,3	9,9
2-2	2066,0	13,8	8,9
3-3	2104,0	10,4	9,0
4-4	2054,0	13,9	9,4
5-5	2116,0	12,4	8,8
6-6	2125,0	14,6	8,6
7-7	2032,0	18,3	8,7

Повышение прочности готовых изделий при введении пигмента-наполнителя ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4$), окрашивающего кирпич в красно-оранжевый цвет, составляет до 10% по сравнению с контрольным составом, пигмента ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), придающего вишнево-коричневый цвет, – до 50%. Морозостойкость всех составов соответствует марке не ниже F35. Для образцов 6-6 и 7-7 прочность по сравнению с неокрашенным (1-0) повысилась в 1,2 и 1,5 раза соответственно. Улучшение прочностных свойств обусловлено изменением состава и структуры продуктов гидротермального твердения в присутствии железосодержащих пигментов. Вероятно, компоненты пигмента не являются инертными в условиях автоклавной обработки и вступают в химическое взаимодействие с SiO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и новообразованиями при гидросиликатном твердении. Железосодержащие соединения, входящие в состав пигментных материалов, способствуют интенсификации процессов гидросиликатного твердения и формированию гидроферритов, что приводит к повышению прочности силикатного кирпича. На предыдущих этапах исследования [4] установлено, что в структуре окрашенных образцов дополнительно появляются $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и железосодержащие гидросиликаты кальция.

Заключение. В работе исследованы два типа пигментных материалов (пигменты и пигменты-наполнители), получаемых разработанными способами при использовании в качестве сырья железного купороса и технологических стадий, таких как механоактивация, микроволновая и термическая обработка. Согласно результатам исследования установлено, что пигмент-наполнитель ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4$) окрашивает кирпич в красно-оранжевый цвет. Наличие примеси в виде основных солей железа в железозоксидном пигменте ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), а также высокая дисперсность оказывают влияние на оттенки красно-оранжевого и вишнево-коричневого цветов. Физико-механические свойства полученных изделий соответствуют требованиям стандарта на силикатный кирпич, а широкая цветовая палитра обуславливает их востребованность на строительном рынке.

Список литературы

1. Бабель А. Дозирование пигментов для окрашивания силикатного кирпича // Строительные материалы. 2012. № 9. С. 22–24.
2. Кузнецова Г. В., Санникова В. И. Влияние условий тепловлажностной обработки на качество цветного силикатного кирпича // Строительные материалы. 2010. № 9. С. 36–39.
3. Кузнецова Г. В., Хозин В. Г. Влияние пигментов на свойства силикатной формовочной смеси при окрашивании гашеной смеси // Строительные материалы. 2012. № 9. С. 25–28.
4. Ещенко Л. С., Мечай А. А., Новик Д. М., Бородин К. В. Получение пигментного материала в системе $\text{FeSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ для окрашивания силикатного кирпича // Труды БГТУ. Сер. 2: Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2018. № 2 (211). С. 113–117.

5. Бородина К. В., Ещенко Л. С., Новик Д. М. Образование и формирование структуры α -Fe₂O₃ при термической конверсии сульфата железа (II) // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск: БГУ, 2018. С. 57–59.

6. Ещенко Л. С., Новик Д. М., Бородина К. В. Влияние условий термощелочной конверсии сульфата железа (II) на состав и свойства образующихся продуктов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. 2018. № 3: Химическая технология и биотехнология. С. 79–89.

References

1. Babel' A. Dosing of pigments for coloring of silicate bricks. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2012, no. 6, pp. 22–24 (In Russian).

2. Kuznetsova G. V., Sannikova V. I. Influence of hydrothermal treatment on quality of colored silicate brick. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2010, no. 9, pp. 36–39 (In Russian).

3. Kuznetsova G. V., Khozin V. G. Influence of pigments on the properties of silicate molding mix when coloring the slaked mixture. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2012, no. 9, pp. 25–28 (In Russian).

4. Eshchenko L. S., Mechay A. A., Novik D. M., Borodina K. V. Obtaining of pigment material in the system FeSO₄ – CaO – H₂O for coloring of silicate bricks. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2: Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2018, no. 2 (211), pp. 113–117 (In Russian).

5. Borodina K. V., Eshchenko L. S., Novik D. M. The formatin and forming of the structure of α -Fe₂O₃ during the thermal conversion of ferrous sulfate (II). *Sviridovskie chteniya: sbornik statey* [Sviridov's readings: a collection of articles]. Minsk, BSU Publ., 2018, pp. 57–59 (In Russian).

6. Eshchenko L. S., Novik D. M., Borodina K. V. The effect of thermal-alkaline conversion of iron sulfate (II) on the composition and properties of the products being generated. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta* [PNRPU Bulletin], 2018, no. 3: Chemical Technology and Biotechnology, pp. 79–89 (In Russian).

Информация об авторах

Барановская Екатерина Ивановна – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elf01@tut.by.

Ещенко Людмила Семеновна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yeshchanko@belstu.by.

Мечай Александр Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: aa_m@tut.by.

Воронцов Роман Александрович – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yeshchanko@belstu.by.

Чебурахина Мария Васильевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elf01@tut.by.

Information about the authors

Baranovskaya Yekaterina Ivanovna – 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: elf01@tut.by.

Eshchenko Lyudmila Semenovna – DSc (Engineering), Professor, Professor of the Department of Inorganic Materials and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yeshchanko@belstu.by.

Mechay Aleksandr Anatol'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aa_m@tut.by.

Vorontsov Roman Alexandrovich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yeshchanko@belstu.by.

Cheburakhina Maria Vasil'yevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elf01@tut.by.

Поступила 05.11.2020

УДК 661.152.3

А. Н. Гаврилюк, О. Б. Дормешкин

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ,
ПРОТЕКАЮЩИХ В ОБЪЕМЕ ГРАНУЛ КОМПЛЕКСНЫХ
МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ**

На основании изучения физико-химических превращений, протекающих в объеме гранул комплексных минеральных удобрений в процессе хранения для различных марок комплексных NPK, установлено отсутствие значимого градиента концентраций отдельных компонентов в объеме гранул сложно-смешанных удобрений, что свидетельствует об оптимальной организации технологического процесса и способа введения азот-, фосфор- и калийсодержащих ингредиентов. Данные рентгенофазового анализа образцов комплексных удобрений свидетельствуют о протекании конверсионных процессов на стадии складского хранения конечной продукции. Это объясняется наличием четких рефлексов, характерных для двойных солей калия-аммония, в частности аммонийного арканита, а также отвечающих аддукту карбамида с хлоридом калия в образцах в начальный момент времени (поступление продукта на склад). Получены новые научные данные о протекании вторичных конверсионных процессов на стадии хранения, приводящих к существенному изменению минералогического состава и, как следствие, изменению физико-механических свойств удобрений.

Установлено, что при использовании приллированного карбамида конечный продукт подвержен меньшей слеживаемости по сравнению с использованием в качестве сырья гранулированного карбамида, что связано с замедлением вторичных конверсионных процессов за счет присутствующих в составе приллированного карбамида добавок. Так, отмечается факт снижения слеживаемости для образцов удобрений марки 15-15-15, рецептура которых содержит значительно меньше карбамида.

Ключевые слова: комплексные удобрения, свойства, фазовый состав, слеживаемость, конверсионные процессы, аддукты, прочность, хранение.

Для цитирования: Гаврилюк А. Н., Дормешкин О. Б. Исследование физико-химических превращений, протекающих в объеме гранул комплексных минеральных удобрений в процессе хранения // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 126–138.

A. N. Hauryliuk, O. B. Dormeshkin

Belarusian State Technological University

**RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL TRANSFORMATIONS
OCCURRING IN THE VOLUME OF GRANULES
OF INTEGRATED MINERAL FERTILIZERS IN THE STORAGE PROCESS**

Based on the study of physical and chemical transformations occurring in the volume of complex mineral fertilizer granules during storage for various brands of complex NPK, the absence of a significant concentration gradient of individual components in the volume of complex-mixed fertilizer granules was established, which indicates the optimal organization of the technological process and method. The data of X-ray phase analysis of samples of complex fertilizers confirm the course of conversion processes at the stage of warehouse storage of the final product. This is confirmed by the presence of clear reflections characteristic of double salts of potassium-ammonium, in particular, ammonium arcanite, as well as corresponding to the adduct of carbamide with potassium chloride in the samples at the initial moment of time (product arrival at the warehouse). New scientific data have been obtained on the course of secondary conversion processes at the storage stage, leading to a significant change in the mineralogical composition and, as a consequence, to a change in the physical and mechanical properties of fertilizers.

It has been established that when using prilled urea, the final product is subject to less caking compared to using granular urea as a raw material, which is associated with a slowdown in secondary conversion processes due to the additives present in the composition of prilled urea. Thus, the fact of a decrease in caking is noted for samples of fertilizers of the 15-15-15 brand, the formulation of which contains significantly less carbamide.

Key words: complex fertilizers, properties, phase composition, traceability, conversion processes, adducts, strength, storage.

For citation: Hauryliuk A. N., Dormeshkin O. B. Research of physical and chemical transformations occurring in the volume of granules of integrated mineral fertilizers in the storage process. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 126–138 (In Russian).

Введение. Среди основных показателей, регламентирующих качество минеральных удобрений, наряду с содержанием основных питательных веществ важное место занимают их физико-механические свойства – слеживаемость, гигроскопичность, статическая прочность, истираемость, рассеиваемость и др. Важность этих показателей обусловлена тем, что логистическая цепочка «франко-поле» включает много промежуточных стадий транспортировки, хранения, перегрузки и др. Кроме того, сезонность внесения минеральных удобрений сельхозпотребителями при непрерывности (круглогодичности) технологического процесса их производства предопределяет длительные сроки хранения произведенной продукции – от нескольких месяцев до полугода. Следствием указанных выше особенностей применения минеральных удобрений является наблюдаемое ухудшение физико-механических свойств, приводящее в отдельных случаях к возврату продукции производителю и значительным финансовым санкциям.

Вопросу улучшения физико-механических свойств минеральных удобрений посвящено значительное количество научных работ и публикаций [1–3]. Однако основное внимание в них уделяется рассмотрению химических и физико-химических превращений, протекающих на отдельных стадиях технологического процесса, а также вопросам кондиционирования продуктов, но не изучению протекающих процессов при хранении гранул. Имеется ряд публикаций, посвященных изучению физико-механических свойств комплексных минеральных удобрений в процессе хранения [4–5], но акцент в них сделан на описании изменения количественных показателей прочности, слеживаемости, гигроскопичности и др., а также изменения содержания отдельных форм фосфора и химического состава. Кроме того, методологически при проведении исследований отдельные гранулы рассматривались как моночастицы, имеющие однородный состав по всему объему, и соответственно приводился усредненный химический состав отдельных проб удобрений. Наиболее распространенный метод гранулирования комплексных минеральных удобрений, реализуемый в том числе и в Республике Беларусь, включает последовательное нанесение отдельных слоев (частиц или плава)

на ядро гранулы с одновременной кристаллизацией солей на поверхности формируемых гранул в процессе их окатывания в аппаратах барабанного типа (барабанный гранулятор, гранулятор-сушилка). Таким образом, можно предположить возможное протекание химических и физико-химических процессов в отдельных слоях в объеме гранулы, приводящих к изменению физико-механических свойств удобрений не только в процессе их образования, но и на стадии хранения.

Принятая номенклатура обозначения комплексных удобрений отражает только содержание отдельных макро- и микроэлементов, но не учитывает вид и качество используемого фосфатного сырья, особенности отдельных технологических процессов (вид и условия введения азот- и калийсодержащих компонентов, способ аммонизации), а также особенности применяемого оборудования. Вышеперечисленные и иные факторы в значительной степени определяют физико-механические характеристики конкретных образцов удобрений и объясняют существенные различия в свойствах аналогичных марок комплексных удобрений различных производителей, а также не позволяют апроксимировать результаты исследований конкретных марок удобрений одного производителя на аналогичные по содержанию марки иных производителей.

Таким образом, получение объективных данных физико-механических свойств комплексных минеральных удобрений, а также установление физико-химических особенностей протекающих процессов возможно только с учетом особенностей конкретного производителя.

Целью исследований, результаты которых представлены в настоящей статье, является изучение физико-химических превращений, протекающих в объеме гранул комплексных минеральных удобрений в процессе хранения для различных марок комплексных NPK удобрений.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования выбраны одни из наиболее востребованных на мировом рынке марок полных комплексных удобрений производства ОАО «Гомельский химический завод»:

– комплексное гранулированное азотно-фосфорно-калийное удобрение марки 16-16-16, полученное с использованием в качестве азотного сырья приллированного и гранулирован-

ного карбамида в массовом соотношении 50 : 50, выпускаемое цехом сложно-смешанных удобрений (ЦССМУ) – ТУ РБ 400069905.022-2003;

– комплексное гранулированное азотно-фосфорно-калийное удобрение марки 16-16-16, изготовленное с использованием в качестве азотного сырья приллированного карбамида, выпускаемое ЦССМУ – ТУ РБ 400069905.022-2003;

– комплексное гранулированное азотно-фосфорно-калийное удобрение марки 15-15-15, выпускаемое цехом гранулированного аммофоса (ЦГА) – ТУ РБ 400069905.022-2003.

Для определения распределения отдельных компонентов в объеме гранул при подготовке образцов предварительно осуществлялась классификация представленных образцов с выделением фракции 4 мм + 3 мм. Далее каждую гранулу выбранной фракции равномерно стачивали с отбором проб материала по глубине гранулы: 1 мм, 2 мм и сердцевина гранулы. Контроль толщины стачиваемого слоя осуществляли микрометром путем трех измерений в различных плоскостях. Таким образом, для каждой марки удобрения готовились 3 образца (1-й слой – наружный, 2-й слой – промежуточный и 3-й слой – сердцевина).

Для проведения количественных и качественных анализов на содержание соответствующих элементов использовались стандартные методы [6–9]. При определении фосфора и азота за результат анализа принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 0,2–0,5% (в зависимости от форм фосфора и азота) при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Содержание калия определяли методом пламенной фотометрии [10]. Допустимые расхождения между параллельными определениями согласно требованиям не превышали 0,3 абс. %.

Определение содержания сульфат-иона осуществляли весовым методом [11]. Точность метода – 0,8 отн. %. Извлечение фтора осуществляли отгонкой при постоянной температуре с последующим определением его содержания с помощью ион-селективного электрода [11].

Рентгенографическое исследование проводили с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (США). Межплоскостное расстояние рассчитывали по закону Вульфа – Брэгга. При расшифровке рентгенограмм использовали базу данных [12]. Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios фирмы PANalytical (Нидерланды). Исследования поверхностной структуры полученных образцов и поэлементного распределения отдельных компонентов проводи-

ли на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 5610LV (Япония) с использованием системы электронного зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа марки JED 22-01. Колориметрические определения проводили с использованием спектрофотометра SP 8001 (Тайвань), пламенно-фотометрические – на фотометре пламенном автоматическом PFP7 фирмы JENWAY (Англия).

Для определения влажности образцов использовали анализатор влажности MA 30 Sartorius (Германия) и сушильный шкаф FD53 фирмы BINDER (Германия). Колебания температуры не превышали $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Выделение заданной фракции удобрений осуществляли на аналитической просеивающей машине серии AS 200 фирмы Retsch (Германия).

Оценку погрешности результатов экспериментов при исследовании конверсионных процессов выполняли путем составления баланса количества молей катионов и анионов в жидкой фазе по описанной ранее методике [13].

Результаты и их обсуждение. Анализ исследуемых образцов, выполненный непосредственно после их отгрузки на склад, а также после 90 сут хранения, позволяет сделать вывод, что реализуемые на ОАО «Гомельский химический завод» технологические процессы обеспечивают получение однородных в объеме по химическому составу гранул (табл. 1–3). Колебания в содержании отдельных компонентов не выходят за пределы погрешности соответствующих методов анализов. Данный факт представляется важным, поскольку неоднородность состава является одной из причин неудовлетворительных физико-механических свойств удобрений. Сравнение результатов химических анализов содержания различных форм фосфора через 90 дней показывает отсутствие протекания процесса ретроградации для исследуемых марок удобрений. По мнению авторов, это обусловлено использованием в качестве исходного фосфатного сырья апатитового концентрата, характеризующегося низким содержанием полуторных оксидов, являющихся главной причиной протекания нежелательного процесса ретроградации. Как видно из данных химического состава, содержание оксидов алюминия и железа колеблется в пределах от 0,18 до 0,4%.

Результаты электронно-микроскопических исследований гранул удобрений марки 16-16-16 позволяют сделать заключение об однородности поверхности и отсутствии вкраплений (рис. 1).

Исследования количественного поэлементного состава гранулы марки 16-16-16 (в частности, содержания калия), выполненные с использованием системы электронного зондового

энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа марки JED 22-01, показывают, что поэлементный состав в различных зонах имеет незначительные различия в пределах погрешности измерений. Это подтверждает сделанный выше вывод о равномерности распределения отдельных ингредиентов как в объеме, так и по поверхности гранул (рис. 2).



Рис. 1. Микрофотография гранулы NPK удобрения марки 16-16-16

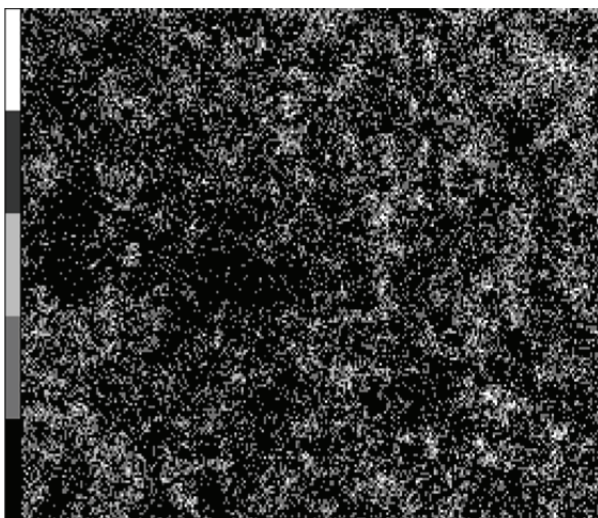


Рис. 2. Распределение калия на поверхности гранулы NPK удобрения марки 16-16-16

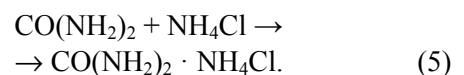
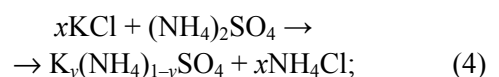
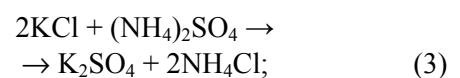
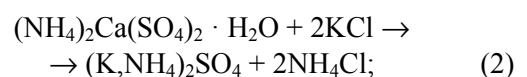
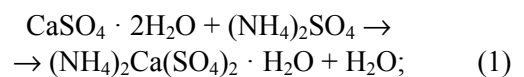
Для сравнения на рис. 3 приведена микрофотография образцов удобрения марки 10-19-25, на которых визуально отмечаются зоны неравномерности, представленные по данным рентгенофлуоресцентного анализа конкрециями хлорида калия. Это подтверждает высказанные ранее авторами рекомендации о необходимости дробного введения хлорида калия в частично аммонизированные суспензии до стадии грануляции при получении удобрений с высоким содержанием калия [14].

Для установления фазового и минералогического состава выполнен рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ образцов. Результаты исследований приведены на рис. 4 и в табл. 1–4.

Сравнительный анализ рентгенограмм трех слоев исследуемых марок удобрений показывает, что основные рефлексы и их межплоскостные расстояния совпадают не только по брэгговскому углу, но и по интенсивности, что позволяет сделать вывод об идентичности как фазового, так и количественного состава в рамках каждой марки удобрения и подтверждает выводы, сделанные выше по результатам химического анализа отдельных слоев.

Основные идентифицированные фазы образцов исследуемых марок удобрений согласно международным требованиям REACH, а также данные по количественному содержанию отдельных фаз, рассчитанные на основании результатов химического анализа (табл. 1–3) по разработанной авторами методике [14], представлены в табл. 4. Согласно химическому анализу, помимо основных фаз в образцах также присутствуют соединения фтора, железа и алюминия, количество которых, однако, находится ниже пределов чувствительности оборудования рентгенофазового анализа. Согласно литературе, указанные соединения присутствуют в виде фосфатов алюминия, железа и фторида кальция.

Обращает на себя внимание отсутствие рефлексов, характерных для сульфата аммония (в пределах чувствительности метода). В то же время имеются четкие рефлексы, характерные для двойных солей калия-аммония, в частности аммонийного арканита – $(\text{KNH}_4)_2\text{SO}_4$. Возможность образования этих соединений в исследуемой системе ранее была описана авторами в статье [15, 16]. Образование указанных двойных солей подтверждает протекание процесса конверсии хлорида калия с образующимся на стадии аммонизации сульфатом аммония. Присутствие рефлексов, отвечающих аддукту карбамида с хлоридом аммония, также подтверждает протекание конверсионных процессов:



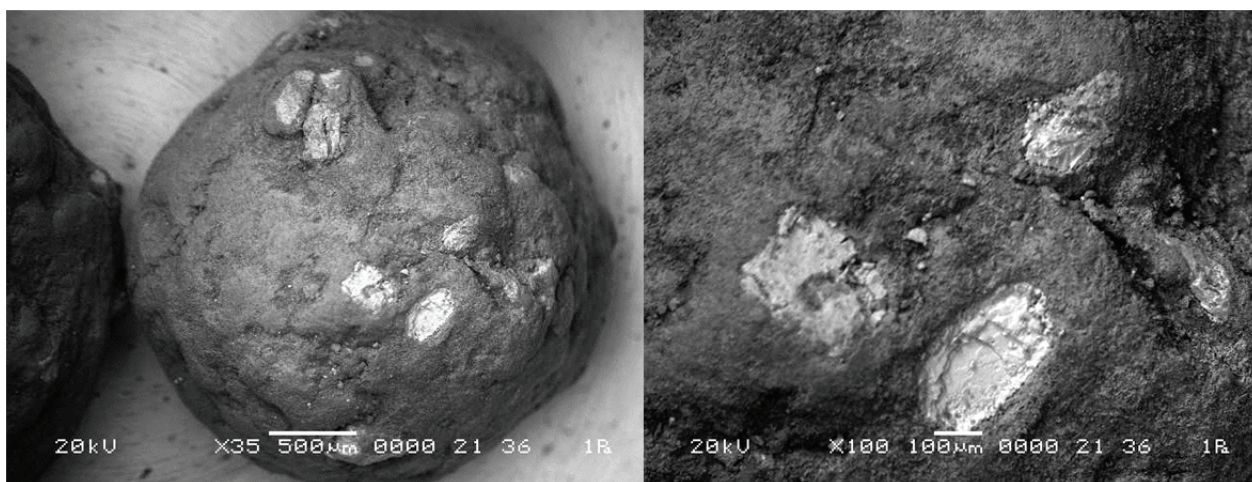


Рис. 3. Микрофотографии гранул NPK удобрения марки 10-19-25

Таблица 1

Химический состав азотно-фосфорно-калийного удобрения марки 16-16-16 с использованием прилрированного и гранулированного карбамида в соотношении 50 : 50

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %					
	1-й слой		2-й слой		3-й слой	
	0 ч	3 месяца	0 ч	3 месяца	0 ч	3 месяца
P_2O_5 общ	16,36	15,71	16,53	15,81	16,49	16,14
P_2O_5 усв (в 2%-ной лимонной кислоте)	16,07	15,18	16,17	15,42	16,09	15,81
P_2O_5 вод	14,08	13,97	14,40	14,17	15,04	14,07
$N_{общ}$	15,75	15,43	15,96	16,1	15,83	15,75
$N_{аммон}$	9,24	9,63	9,29	9,79	9,36	9,43
$N_{амид}$	6,51	5,80	6,67	6,31	6,47	6,32
$CaO_{общ}$	0,46	0,66	0,62	0,59	0,53	0,71
$CaO_{вод}$	0,39	0,37	0,34	0,39	0,41	0,33
MgO	0,35	0,35	0,33	0,28	0,36	0,31
K_2O	16,47	16,31	16,52	16,64	16,32	16,46
Fe_2O_3	0,18	0,13	0,25	0,21	0,21	0,14
Al_2O_3	0,34	0,29	0,41	0,45	0,37	0,34
F	0,12	0,18	0,16	0,21	0,15	0,28
SO_3 вод	16,12	15,78	15,87	16,21	16,37	16,04
SO_3 общ	16,18	16,07	16,02	16,43	16,38	16,36
H_2O	0,89	1,06	1,04	0,97	0,93	0,94

В процессе хранения образцов удобрения марки 16-16-16 в течение 90 дней сформировался монолитный цилиндр, который при наложении усилий разрушался, тогда как образец удобрения марки 15-15-15 практически не слежался, наблюдалось несколько отдельных небольших агломератов, которые при наложении незначительных усилий разрушились (рис. 5).

Такие различия в слеживаемости близких по составу марок удобрений при использовании однотипных исходных реагентов на первый взгляд не совсем понятны. Однако, как следует из анализа расходных норм сырья (табл. 5), количест-

во амидного азота для получения удобрений марки 16-16-16, вводимого в составе карбамида, практически в два раза выше по сравнению с маркой 15-15-15, что и является, на наш взгляд, основной причиной различия в слеживаемости указанных марок удобрений.

Анализ данных химического анализа образцов исследуемых марок удобрений через 90 сут, как было отмечено ранее, показал незначительное отличие в содержании отдельных компонентов от первоначальных значений (табл. 1–3). Сравнение рентгенограмм отдельных слоев образцов удобрений после хранения в течение

90 сут показывает их идентичность. Основные рефлексы, их межплоскостные расстояния совпадают не только по брэгговскому углу, но и по

интенсивности, что подтверждает однородность количественного и качественного состава по глубине гранул (рис. 4).

Таблица 2

Химический состав азотно-фосфорно-калийного удобрения марки 16-16-16 с использованием приллированного карбамида

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %					
	1-й слой		2-й слой		3-й слой	
	0 ч	3 месяца	0 ч	3 месяца	0 ч	3 месяца
P_2O_5 общ	16,19	15,93	16,53	15,72	16,69	16,14
P_2O_5 усв (в 2%-ной лимонной кислоте)	16,08	15,33	16,47	15,25	16,52	15,62
P_2O_5 вод	14,56	14,95	15,52	14,72	16,16	15,25
$N_{общ}$	15,58	15,62	15,63	15,79	15,83	15,48
$N_{аммон}$	8,71	9,11	8,95	9,75	9,63	9,37
$N_{амид}$	6,87	6,51	6,68	6,04	6,20	6,11
$CaO_{общ}$	0,39	0,45	0,35	0,38	0,47	0,49
$CaO_{вод}$	0,34	0,39	0,29	0,31	0,43	0,42
MgO	0,31	0,31	0,18	0,36	0,11	0,25
K_2O	16,27	15,61	16,04	16,15	15,86	16,38
Fe_2O_3	0,21	0,18	0,32	0,27	0,27	0,31
Al_2O_3	0,36	0,31	0,34	0,37	0,46	0,39
F	0,23	0,22	0,19	0,24	0,16	0,18
SO_3 вод	15,86	15,68	16,01	15,91	16,12	16,12
SO_3 общ	16,03	16,16	16,21	16,37	16,17	16,42
H_2O	0,98	1,36	0,87	0,94	1,03	1,13

Таблица 3

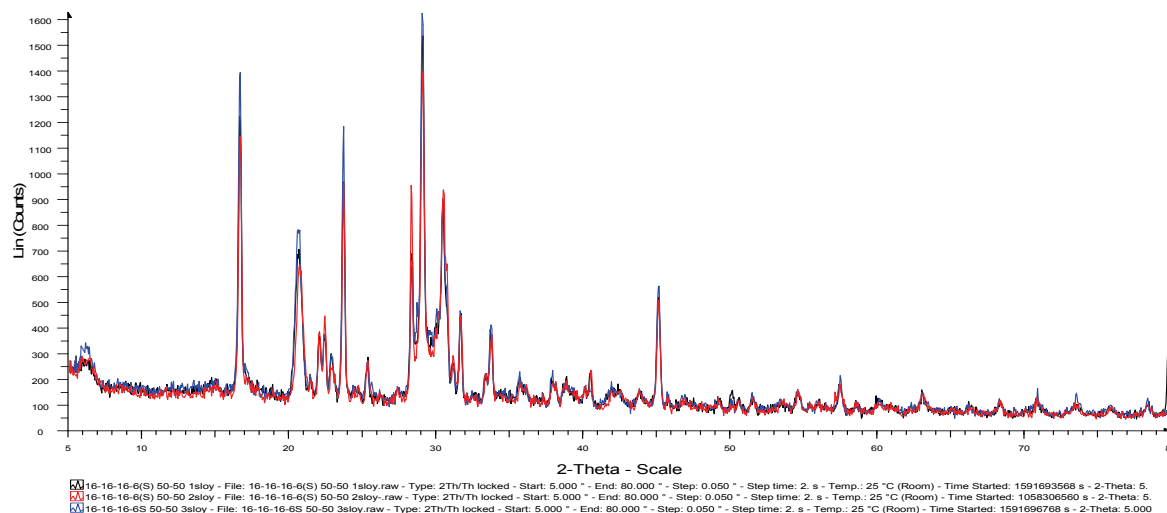
Химический состав азотно-фосфорно-калийного удобрения марки 15-15-15

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %					
	1-й слой		2-й слой		3-й слой	
	0 ч	3 месяца	0 ч	3 месяца	0 ч	3 месяца
P_2O_5 общ	14,54	14,73	15,04	15,12	15,21	15,03
P_2O_5 усв (в 2%-ной лимонной кислоте)	14,51	14,22	14,76	14,67	14,90	14,73
P_2O_5 вод	12,96	13,75	13,60	14,14	14,08	13,87
$N_{общ}$	14,68	14,87	14,81	15,02	14,86	14,95
$N_{аммон}$	10,81	10,79	11,13	11,26	11,34	11,19
$N_{амид}$	3,87	4,08	3,68	3,76	3,52	3,76
$CaO_{общ}$	0,36	0,41	0,27	0,33	0,38	0,32
$CaO_{вод}$	0,32	0,32	0,16	0,25	0,23	0,24
MgO	0,35	0,30	0,24	0,26	0,18	0,24
K_2O	15,88	15,38	15,35	15,41	15,08	15,16
Fe_2O_3	0,18	0,22	0,21	0,28	0,25	0,19
Al_2O_3	0,27	0,28	0,23	0,34	0,35	0,29
F	0,37	0,34	0,41	0,29	0,33	0,37
SO_3 вод	22,01	22,84	22,97	22,45	23,04	23,00
SO_3 общ	22,04	23,11	23,13	22,85	23,35	23,26
H_2O	1,37	1,21	1,21	1,04	1,17	1,19

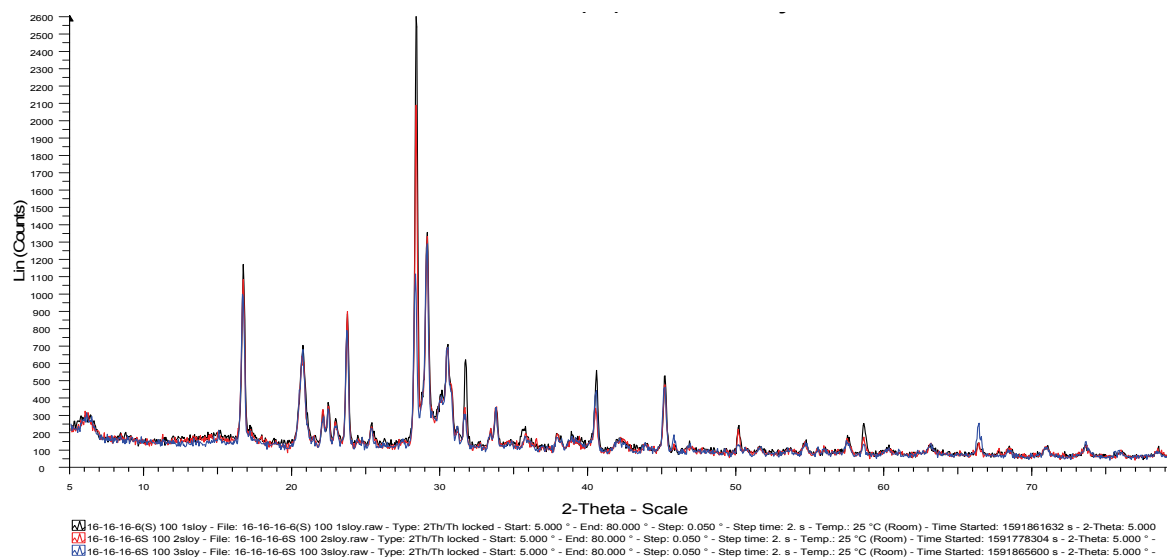
Таблица 4

Изменение минералогического состава образцов комплексных НРК удобрений в процессе хранения

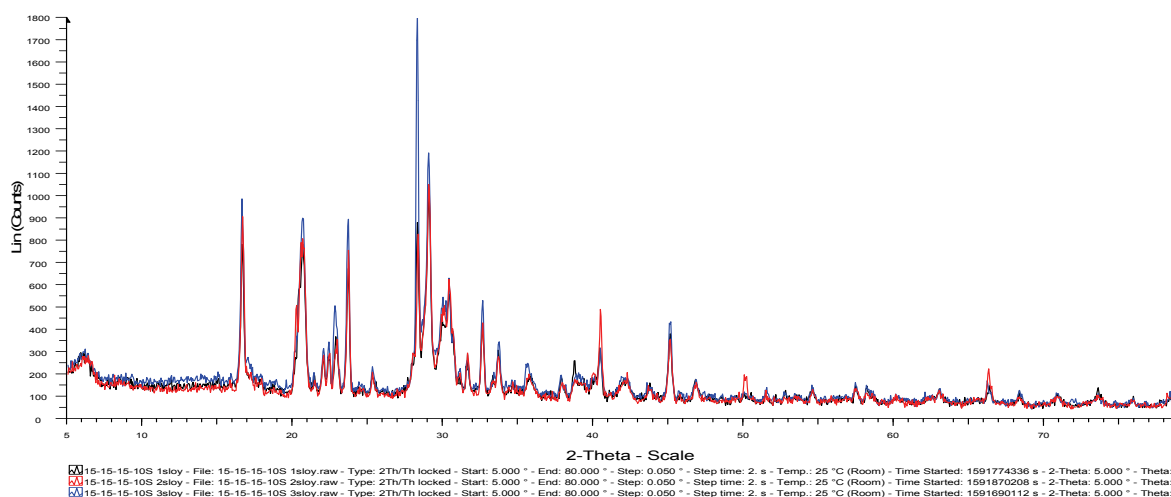
Химические вещества, входящие в состав продукта (включая примеси $\geq 1\%$)	ЕС наименование	Молекулярная формула	Содержание в продукте, мас. %					
			16-16-16 (50 : 50)		16-16-16 (100)		15-15-15	
			0 ч	3 месяца	0 ч	3 месяца	0 ч	
Дигидрофосфат аммония	Ammonium digidrogen orthophosphate	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	27,91	2,25	25,41	7,40	23,24	5,99
Хлорид калия	Potassium chloride	KCl	9,07	1,89	9,48	5,31	2,49	1,13
Карбамид	Urea	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	6,54	6,37	4,70	4,83	3,23	4,21
Двойная соль сульфат калия-аммония	Ammonium potassium sulfate	$[\text{K}_{x,y}(\text{NH}_4)_{1-y}]_2\text{SO}_4$	32,00	26,15	32,83	29,15	44,85	40,81
Двойная соль дигидрофосфат калия-аммония	Potassium ammonium digidrogen phosphate	$(\text{K}_{x,y}(\text{NH}_4)_{1-x})\text{H}_2\text{PO}_4$	Не обнаружен	27,41	Не обнаружен	22,39	Не обнаружен	20,11
Хлорид аммония	Ammonium chloride	NH_4Cl	5,18	10,93	3,10	6,61	11,63	12,97
Аддукт карбамида с хлоридом аммония	Ammonium chloride urea	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$	12,37	13,54	17,80	16,84	8,83	7,72
Фторид кальция	Calcium fluoride	CaF_2	0,29	0,46	0,40	0,44	0,76	0,47
Сульфат кальция дигидрат	Calcium sulphate dihydrate	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,26	1,76	0,69	0,40	1,26	0,07
Фосфат железа	Iron orthophosphate	FePO_4	0,38	0,30	0,50	0,48	0,40	0,43
Фосфат алюминия	Aluminium orthophosphate	AlPO_4	0,84	0,86	0,93	0,85	0,68	0,73
Сульфат магния двухводный	Magnesium sulfate dihydrate	$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,30	2,02	0,98	1,20	0,80	1,04
Оксид кремния	Silicon dioxide	SiO_2	2,86	2,71	2,83	2,69	1,83	1,79



a



б



в

Рис. 4. Рентгенограммы всех слоев НПК удобрений:
a – марка 16-16-16 с использованием приллированного и гранулированного карбамида в соотношении 50 : 50;
б – марка 16-16-16 с использование приллированного карбамида; *в* – марка 15-15-15

Таблица 5

Нормы расхода сырья

Продукт	Сырьевой компонент (материал)	Норма расхода, кг
Цех гранулированного аммофоса		
NPK 15-15-15-10S, 1 т натуры	Кислота фосфорная, 100% P ₂ O ₅ , кг	150,871
	Кислота серная, кг мнг	292,499
	Аммиак, 100% NH₃, кг	140,309
	Калий хлористый, 100% K ₂ O, кг	150,645
	Карбамид, 46,2% N, кг натуры	78,883
Цех сложно-смешанных минеральных удобрений		
NPK 16-16-16-6S, 1 т натуры	Кислота фосфорная, 100% P ₂ O ₅ , кг	160,723
	Кислота серная, кг мнг	205,828
	Аммиак, 100% NH₃, кг	112,262
	Калий хлористый, 100% K ₂ O, кг	160,481
	Карбамид, 46,2% N, кг натуры	134,634



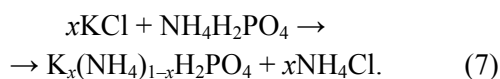
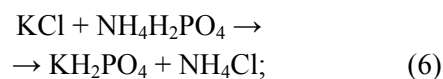
а

б

Рис. 5. Образцы NPK удобрений после трехмесячного хранения:
а – марка 16-16-16; б – марка 15-15-15

Однако совмещение двух рентгенограмм для одного и того же слоя исследуемых марок удобрений, снятых в начальный момент времени и после трехмесячного хранения в условиях, соответствующих нахождению гранул удобрений в контейнерах (рис. 6–7), позволяет сделать вывод о протекании химических и физико-химических превращений, приводящих к изменению как фазового состава, так и количественного содержания отдельных фаз. В частности, для всех марок удобрений наблюдаются пики при следующих значениях 2θ : 20,5; 28,2; 29; 30,3; 32,8; 40,6; 42,3; 47; 50,2; 66,5. При 2θ , равном 28,2; 40,6 и 50,2, происходит значительное снижение или полное исчезновение пиков, которые соответствуют кристаллическому хлористому калию, а при 2θ , равном 32,8 и 47, происходит увеличение

интенсивности пиков, которые соответствуют хлористому аммонiu. При остальных значениях 2θ происходит изменение интенсивности пиков, что говорит об увеличении или уменьшении содержания отдельных фаз. Помимо указанных ранее реакций 1–5, как видно из табл. 1, для всех марок удобрений наблюдается значительное снижение содержания дигидрофосфата аммония с 23,24–27,91 до 2,25–7,40%, а также хлорида калия и образование новой фазы – двойной соли фосфата калия-аммония (до 27,41%) по следующей реакции:



Обращает на себя внимание наличие на рентгенограмме образца удобрения марки 16-16-16, полученного с использованием приллированного карбамида (рис. 6, б), пиков хлористого калия, позволяющих отнести данный компонент к основным фазам, что подтверждается максимальным содержанием хлористого калия и дигидрофосфата аммония в образце данного удобрения по сравнению с другими удобрениями. Это свидетельствует о замедлении протекания вторичных конверсионных превращений в процессе хранения удобрения при использовании приллированного карбамида и, вероятно, обусловлено влиянием химических добавок, вводимых в процессе приллирования плава карбамида для снижения его гигроскопичности.

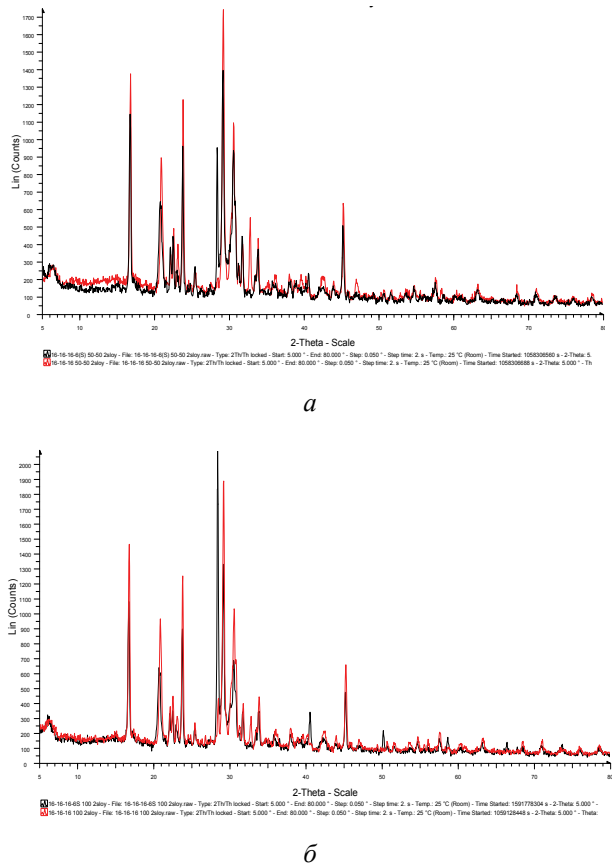


Рис. 6. Рентгенограммы 2-го слоя NPK удобрения марки 16-16-16 в первоначальный момент времени (----) и после трехмесячного хранения (—):
 а – с использованием приллированного и гранулированного карбамида в соотношении 50 : 50;
 б – с использованием приллированного карбамида

Заключение. Результаты химических и физико-химических исследований показывают отсутствие значимого градиента концентраций отдельных компонентов в объеме гранул сложно-смешанных удобрений марок 16-16-16 и 15-15-15, что свидетельствует об оптимальной организа-

ции технологического процесса и способа введения азот-, фосфор- и калийсодержащих ингредиентов.

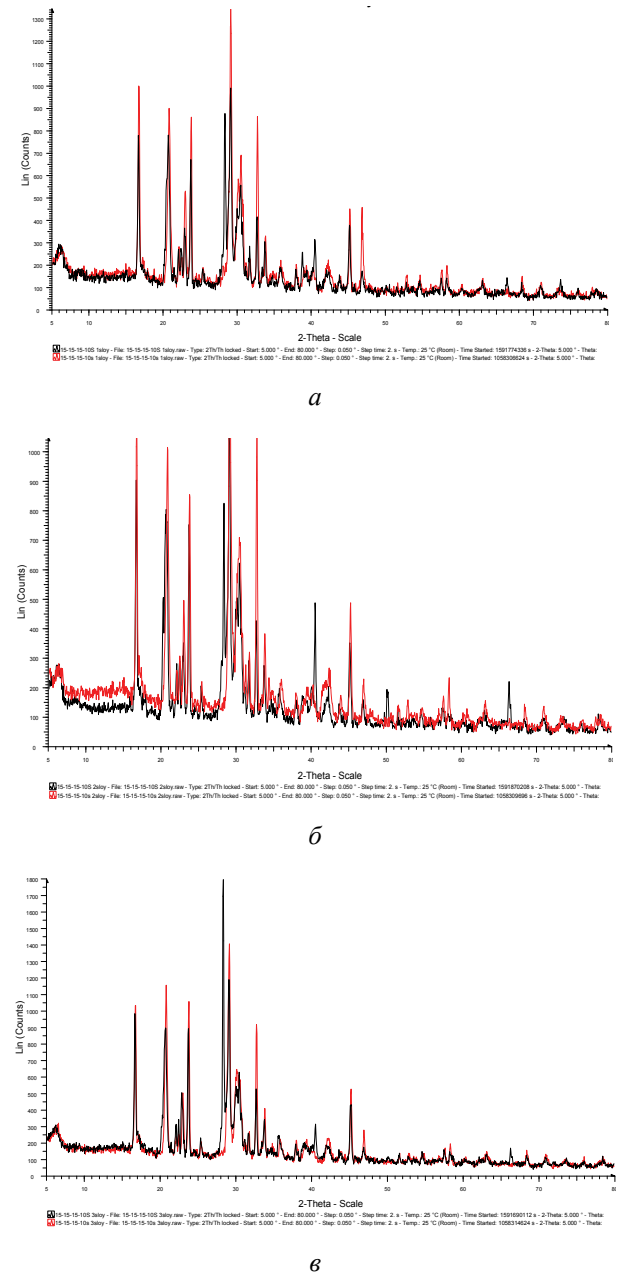


Рис. 7. Рентгенограммы отдельных слоев NPK удобрения марки 15-15-15 в первоначальный момент времени (----) и после трехмесячного хранения (—):
 а – первый слой; б – второй слой; в – третий слой

Данные рентгенофазового анализа образцов комплексных удобрений подтверждают протекание конверсионных процессов как на стадии гранулирования и сушки, так и в процессе складского хранения конечной продукции. Это подтверждается наличием четких рефлексов, характерных для двойных солей калия-аммония, в частности аммонийного арканита – $(K, NH_4)_2SO_4$,

а также отвечающих аддукту карбамида с хлоридом калия в образцах в начальный момент времени (поступление продукта на склад). Получены новые научные данные о протекании вторичных конверсионных процессов на стадии хранения, приводящих к существенному изменению минералогического состава и, как следствие, изменению физико-механических свойств удобрений. В частности, при хранении в течение 90 сут содержание дигидрофосфата аммония снижается с 23,24–27,91 до 2,25–7,40%, а хлорида калия с 9,07–9,48 до 1,89–5,31%. При этом в составе продукта установлено образование новой фазы – двойной соли дигидрофосфата калия-аммония (до 27,41%).

Определено, что при использовании прилированного карбамида конечный продукт подвержен меньшей слеживаемости по сравнению с использованием в качестве сырья гранулированного карбамида, что, по мнению авторов, связано с замедлением вторичных конверсионных процессов за счет присутствующих в составе прилированного карбамида добавок. Так, отмечается факт снижения слеживаемости для образцов удобрений марки 15-15-15, рецептура которых содержит значительно меньше карбамида.

Полученные результаты будут использованы для разработки рекомендаций по улучшению физико-механических свойств комплексных удобрений.

Список литературы

1. Классен П. В., Гришаль И. Г. Основные процессы технологии минеральных удобрений. Л.: Химия, 1990. 304 с.
2. Норов А. М., Суходолова В. Ю. Применение опыта и научного потенциала АО «НИУИФ» для создания и внедрения наилучших доступных гибких технологий комплексных фосфорсодержащих удобрений // Труды НИУИФ: к 100-летию основания института: в 2 т. Вологда: Древности севера, 2019. Т. 2. С. 250–261.
3. Кононов А. В., Стерлин В. Н., Евдокимова Л. И. Основы технологии комплексных удобрений. М.: Химия, 1988. 320 с.
4. Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds / J. R. Lehr [et al.] // Chem. Eng. Bull. 1967. No. 6. P. 37.
5. Колпаков В. М., Кочетова И. М., Норов А. М., Соколов В. В. Сравнительный анализ свойств гранулированных NPK-удобрений, полученных различными способами // Труды НИУИФ: к 100-летию основания института: в 2 т. Вологда: Древности севера, 2019. Т. 2. С. 191–199.
6. Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли азота в удобрениях, содержащих азот в нитратной форме: ГОСТ 30181.3–94. Введ. 01.07.94. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1996. 6 с.
7. Удобрения минеральные. Метод определения суммарной массовой доли азота, содержащегося в сложных удобрениях и селитрах в аммонийной и нитратной формах: ГОСТ 30181.4–94. Введ. 01.07.94. Минск: Межгос. со-вет по стандартизации, метрологии и сертификации; Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1996. 9 с.
8. Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли амидного азота в сложных удобрениях: ГОСТ 30181.5–94. Введ. 01.07.94. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1996. 5 с.
9. Удобрения минеральные. Методы определения содержания калия: ГОСТ 20851.3–75. Введ. 01.01.76. М.: Гос. ком. СССР по стандартам; Издательство стандартов, 1983. 22 с.
10. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М.: Госхимиздат, 1961. 635 с.
11. Удобрения минеральные. Методы испытаний: ГОСТ 21560.1–82 – ГОСТ 21560.3–82. Введ. 01.01.83. М.: Гос. ком. СССР по стандартам; Издательство стандартов, 1985. 19 с.
12. JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.
13. Исследование состава продукции ОАО «Гомельский химический завод», экспортируемой в страны ЕС и подлежащей регистрации в соответствии с регламентом REACH / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2009. Вып. XVII. С. 92–97.
14. Дормешкин О. Б. Реологические свойства карбамидсодержащих суспензий при получении комплексных NPK и NPKS удобрений // Химическая технология. 2016. № 12. С. 538–543.
15. Малоотходная технология получения новых видов серосодержащих комплексных NPKS удобрений / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2007. Вып. XV. С. 3–8.

16. Дормешкин О. Б. Особенности химических превращений, протекающих на стадии гранулирования и сушки комплексных удобрений в присутствии KCl // Труды БГТУ. 2016. № 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 54–59.

References

1. Klassen P. V., Gryshal' Y. G. *Osnovnye protsessy tekhnologii mineral'nykh udobreniy* [Main processes of the technology of mineral fertilizers]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 304 p.
2. Norov A. M., Sukhodolova V. Y. Applying the experience and scientific potential of JSC "NIUIF" to create and implement the best available flexible technologies for complex phosphorus-containing fertilizers. *Trudy NIUIF: k 100-letiyu osnovaniya instituta* [Proceedings of the NIUIF: to the 100th anniversary of the Institute's Foundation], Vologda, 2019, vol. 2, pp. 250–261 (In Russian).
3. Kononov A. V., Sterlyn V. N., Edokymova L. Y. *Osnovy tekhnologii kompleksnykh udobreniy* [Fundamentals of complex fertilizer technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 320 p.
4. J. R. Lehr [et al.]. Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds. *Chem. Eng. Bull*, 1967, no. 6, pp. 37.
5. Kolpakov V. M., Kochetova Y. M., Norov A. M., Sokolov V. V. Comparative analysis of properties of granular NPK-fertilizers obtained by various methods. *Trudy NIUIF: k 100-letiyu osnovaniya instituta* [Proceedings of the NIUIF: to the 100th anniversary of the Institute's Foundation], Vologda, 2019, vol. 2, pp. 191–199 (In Russian).
6. GOST 30181.4-94. *Metod opredeleniya massovoy doli azota v udobreniyakh, sodержashchikhsya v slozhnykh ydobreniyakh i selitrakh v ammoniynoy i nitratnoy phormakh* [Method for determining the mass fraction of nitrogen in fertilizers containing nitrogen in nitrate form]. Minsk, Belarus. gos. in-t standartizatsii i sertifikatsii Publ., 1996. 6 p. (In Russian)
7. GOST 30181.4-94. *Metod opredeleniya summarnoy doli azota, sodержashchikh azot v nitratnoy phorme* [Method for determining the mass fraction of amide nitrogen in complex fertilizers]. Minsk, Belarus. gos. in-t standartizatsii i sertifikatsii Publ., 1996. 9 p. (In Russian)
8. GOST 30181.5-94. *Metod opredeleniya massovoy doli amidnogo azota v slozhnykh ydobreniyakh* [Mineral fertilizers. Method for determining the mass fraction of amide nitrogen in complex fertilizers]. Minsk, Belarus. gos. in-t standartizatsii i sertifikatsii Publ., 1996. 5 p. (In Russian)
9. GOST 20851.3-75. *Metody opredeleniya sodержaniya kaliya* [Mineral fertilizers. Methods for the determination of potassium content]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1983. 22 p. (In Russian)
10. Kreshkov A. P. *Osnovy analiticheskoy khimii* [Fundamentals of analytical chemistry]. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1961. 635 p.
11. GOST 21560.1-82 – 21560.3-82. *Ydobreniya mineral'nye. Metody ispytaniy* [Mineral fertilizers. Test methods]. Moscow, Gos. kom. SSSR po standartam Publ., 1985. 19 p. (In Russian).
12. JCPDS International Centre for Diffraction Data 2003.
13. Dormeshkin O. B., Vorob'ev N. I., Cherches G. Kh., Gavrilyuk A. N. Study of the composition of products of JSC "Gomel Chemical Plant" exported to the EU countries and subject to registration in accordance with the REACH regulation. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], Series 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2009, issue 17, pp. 92–97 (In Russian).
14. Dormeshkin O. B. Rheological properties of urea-containing suspensions in the preparation of complex NPK and NPKS fertilizers. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2016, no. 12, pp. 538–543 (In Russian).
15. Dormeshkin O. B., Vorob'ev N. I., Cherches G. Kh., Gavrilyuk A. N. Low-waste technology for producing new types of sulfur-containing complex NPKS fertilizers. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], Series 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2007, issue 15, pp. 3–8 (In Russian).
16. Dormeshkin O. B. Features of chemical transformations occurring at the stage of granulation and drying of complex fertilizers in the presence of KCl. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 54–59 (In Russian).

Информация об авторах

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

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Information about the authors

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

Dormeshkin Oleg Borisovich – DSc (Engineering), Professor, Professor of the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Поступила 11.11.2020

УДК 676.085.4

А. Ю. Ключев

Белорусский государственный технологический университет

**ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И РАЗРАБОТКА
ТЕХНОЛОГИИ МОДЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ**

В статье описывается разработка рецептур и технологий модельных составов с использованием модифицированной канифоли для точного литья металлических изделий сложной геометрической конфигурации. Полученные экспериментальные образцы МС-1–МС-6 аналогичны промышленным составам ЗГВ-101 и ЗГВ-107 и прошли испытания в лабораториях БГТУ и ОАО «Завод горного воска». Для этого из экспериментальных составов, используя метод запрессовки под давлением при помощи гидравлического пресса, в пресс-формах были получены образцы в виде брусков, которые были подвергнуты испытаниям. В первых двух сериях полученных МС наблюдаются идентичные закономерности в изменениях физико-механических характеристик экспериментальных составов. С увеличением количества гидроксильных групп и молекулярной массы алканоламина, используемого для модификации канифоли в процессе получения МС, наблюдаются снижение предела прочности при изгибе σ_u и увеличение теплоустойчивости T_y соответственно для каждой из серий: σ_u – 9,5–9,0 и 8,7–8,5 МПа; T_y – 40,0–42,0 и 43,0–45,0°С. Эти свойства позволяют повысить качество получаемых отливок, которые не требуют последующей дополнительной обработки.

Экспериментально установлено, что МС I серии обладают большей прочностью на 15–20%, чем МС II серии. В то же время МС II серии более теплоустойчивы, чем МС I серии. Изменения свойств МС можно объяснить природой и физико-химическими свойствами алканоламиновых солей сосново-живичной канифоли и диспропорционированной сосново-живичной канифоли, которые в дальнейшем определяют прочность и теплоустойчивость МС.

С использованием наиболее термостабильных триэаноламиновых солей сосново-живичной (ТАССЖК) и диспропорционированной живичной канифолей (ТАСДЖК) была улучшена рецептура и технология промышленного состава ЗГВ-101, разработаны рецептуры и технологии новых МС ЗГВ-101М и ЗГВ-103М для разных технологических операций точного литья по выплавляемым моделям. Исследование свойств показало, что все полученные экспериментальные образцы по физико-механическим свойствам превосходят промышленные составы.

Ключевые слова: модифицирование канифоли, модельный состав, точное литье, алканоламин, термостабильная соль.

Для цитирования: Ключев А. Ю. Получение, исследование свойств и разработка технологии модельных составов для точного литья с использованием модифицированной канифоли // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 139–146.

А. Yu. Klyuev

Belarusian State Technological University

**OBTAINING, STUDYING PROPERTIES AND DEVELOPMENT TECHNOLOGIES
FOR PRECISION CASTING MODELS USING THE MODIFIED ROSIN**

The article describes the development of formulations and technologies of model compositions using modified rosin for precision casting of metal products of complex geometric configuration. The obtained experimental samples MS-1 – MS-6 are similar to the industrial compositions ZGV-101 and ZGV-107 and have been tested in the laboratories of BSTU and OJSC “Mining Wax Plant”. For this, samples in the form of bars were obtained from the experimental compositions using the method of pressing under pressure using a hydraulic press, which were subjected to tests. In the first two series of the obtained MS, identical regularities are observed in the changes in the physico-mechanical characteristics of the experimental compositions. With an increase in the number of hydroxyl groups and the molecular weight of alkanolamine used to modify rosin in the process of obtaining MS, a decrease in the ultimate strength in bending σ_u and an increase in the heat resistance of T_y are observed, respectively, for each of the series: σ_u – 9.5–9.0 and 8.7–8.5 MPa; T_y – 40.0–42.0 and 43.0–45.0°С. These properties make it possible to improve the quality of the resulting castings, which do not require subsequent additional processing.

It was found experimentally that series I MS have 15–20% higher strength than series II MS. At the same time, series II MS are more heat-resistant than series I MS. Changes in the properties of MS can be

explained by the nature and physicochemical properties of alkanolamine salts of pine-gum rosin and disproportionated pine-gum rosin, which subsequently determine the strength and heat resistance of MS.

With the use of the most thermostable triethanolamine salts of pine gum (TSPG) and disproportionated gum rosin (TSDGR), the formulation and technology of the industrial composition of ZGV-101 was improved, formulations and technologies of new MS ZGV-101M and ZGV-103M were developed for various technological operations of precision investment casting. The study of the properties showed that all the experimental samples obtained are superior to the industrial compositions in terms of physical and mechanical properties.

Key words: rosin modification, model composition, precision casting, alkanolamine, thermostable salt.

For citation: Kluev A. Yu. Obtaining, studying properties and development technologies for precision casting models using the modified rosin. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology*, 2021, no. 1 (241), pp. 139–146 (In Russian).

Введение. Метод литья по выплавляемым моделям является лучшим способом для получения сложных по форме изделий из различных металлов. Он применяется для изготовления скульптур, ювелирных украшений, в стоматологии, в машино- и приборостроении. Возрастающий поток научно-технической информации в области литья по выплавляемым моделям свидетельствует о серьезном интересе к этой технологии практически всех ведущих машиностроительных компаний мира.

С целью разработки новых высокоэффективных модельных составов (МС) нами был проведен глубокий анализ патентной и научной литературы по рецептурам, способам получения и применения МС в литейном производстве для точного литья по выплавляемым моделям [1].

Проведенный анализ показал, что наиболее востребованные МС содержат в качестве ингредиентов парафин, стеарин, буроугольный и полиэтиленовые воски, целевые добавки (этилцеллюлоза, борная кислота, карбамид) и немодифицированные канифоли.

Применение канифоли обусловлено тем, что она придает МС повышенную прочность, термостойкость и теплоустойчивость. Однако при большом содержании канифоли (до 80,0 мас. %) в МС он приобретает хрупкость, прилипает к оснастке, утрачивает технологические свойства при многократном использовании.

В настоящее время исключительное значение приобретает проблема повышения технологических и эксплуатационных свойств МС, что требует новых подходов к подбору ингредиентов и созданию более эффективных композиций на их основе. В Республике Беларусь одним из перспективных направлений является использование в качестве компонента МС вторичных продуктов канифоли.

Производимые на ОАО «Завод горного воска» МС являются экспортоориентированными и поставляются на машиностроительные заводы Российской Федерации.

Основная часть. Исследование свойств модельных составов, полученных с использовани-

ем модифицированной канифоли. Для наработки экспериментальных образцов МС в качестве базовых видов канифоли использовались: канифоли сосново-живичная (СЖК) и диспропорционированная живичная (ДЖК), талловая (ТК) и диспропорционированная талловая (ДТК).

Одним из требований, предъявляемых к МС на ряде машиностроительных предприятий Российской Федерации, является их низкое КЧ $\leq 18,0$ мг КОН/г, так как более высокое КЧ МС приводит к коррозии пресс-форм, в которых получают модели. Поэтому карбоксильные группы СК канифоли необходимо дополнительно модифицировать. Для этого были получены этанол-, диэтанол- и триэтанолминовые соли СЖК, ДЖК и ТК, ДТК. Они представляли собой вязкие водорастворимые продукты с КЧ = 2–4 мг КОН/г и $T_p < 30^\circ\text{C}$.

Диспропорционированные канифоли ДЖК и ДТК получали из живичной и талловой канифоли при 215–225°C в присутствии катализатора I^2 (0,5 мас. %).

С использованием термостабильных солей канифоли (СЖК и ДЖК, ТК и ДТК) [2, 3] были получены экспериментальные МС.

В качестве аналогов рассмотрены промышленные образцы МС марок ЗГВ-101, ЗГВ-103 и ЗГВ-107 [4, 5], производимые на ОАО «Завод горного воска». Однако из-за нестабильности физико-механических свойств (механическая прочность, теплоустойчивость, налипание в пресс-формах, расслоение), связанных с несоблюдением рецептур МС при их производстве и непостоянными физико-химическими свойствами исходных компонентов, на машиностроительных предприятиях Российской Федерации периодически возникают проблемы с их эксплуатацией. В связи с этим актуальны исследования, посвященные разработке рецептур МС, полученных с использованием более эффективных компонентов (в частности, модифицированной канифоли), для повышения их эксплуатационных свойств. Полученные экспериментальные образцы МС (МС-1–МС-6) прошли лабораторные испытания по расширенной но-

менклатуре показателей в лабораториях БГТУ по методикам [6–8]. Стендовые испытания образцов МС были проведены в исследовательской лаборатории ОАО «Завод горного воска» по методике [5].

Для проведения испытаний по методикам [6–8] из экспериментальных образцов МС методом свободной заливки в стальные хромированные формы были получены лопатки и бруски, которые были подвергнуты механическому воздействию (в лабораториях БГТУ). Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, I серия составов МС-1–МС-3 содержит алканоламиновые соли СЖК. II серия составов МС-4–МС-6 содержит алканоламиновые соли ДЖК. Промышленный состав ЗГВ-101 [5] содержит соль ТАССЖК.

Состав ЗГВ-107 [4] вместо соли канифоли содержит смолу НФПС, которая не является термостабильной и в процессе эксплуатации МС выделяет в воздух рабочей зоны цеха стирол, ксилол и толуол.

В сериях I и II наблюдаются идентичные закономерности в изменениях физико-механических свойств экспериментальных МС. Так, с увеличением молекулярной массы алканоламина (от ЭА до ТЭА), используемого для модифицирования канифоли в процессе получения МС, наблюдаются снижения величин для I серии: σ_m – 4,79–3,46 МПа; σ_p – 4,59–3,26 МПа; σ_u – 8,98–5,47 МПа и соответственно для II серии: σ_m – 3,85–3,57 МПа; σ_p – 3,87–2,90 МПа; σ_u – 7,09–5,30 МПа.

При этом МС I серии по физико-механическим свойствам превышают на 15–20% соответствующие свойства МС II серии. Следует отметить, что составы I и II серий по физико-механическим свойствам превышают составы ЗГВ-101 [5] и ЗГВ-107 [4].

Физико-механические свойства МС, полученных с применением алканоламиновых солей канифоли ТК и ДТК, не приводят ввиду того, что они находятся на одном уровне с аналогичными свойствами составов МС-1–МС-6 и превышают по показателям составы ЗГВ-101 и ЗГВ-107.

В табл. 2 приведены физико-механические свойства МС, испытанных по методике [5] (в исследовательской лаборатории ОАО «Завод горного воска»).

Для этого из экспериментальных составов методом запресовки под давлением при помощи гидравлического пресса в пресс-формах были получены бруски, которые были подвергнуты механическому воздействию.

Как видно из данных табл. 2, в первых двух сериях МС наблюдаются идентичные закономерности в изменениях физико-механических свойств экспериментальных составов.

Так, с увеличением молекулярной массы алканоламина, используемого для модификации канифоли в процессе получения МС, наблюдается снижение предела прочности и увеличение теплоустойчивости соответственно для каждой из серий: σ_m – 9,5–9,0 и 8,7–8,5 МПа; T_y – 40–42 и 43–45°C.

Таблица 1

Физико-механические свойства экспериментальных модельных составов

Номер серии	Образец	Алканоламиновая соль, входящая в МС	T_k , °C	Предел текучести σ_m , МПа	Предел прочности σ_p , МПа	Предел прочности при статическом изгибе при температуре $(19 \pm 1)^\circ\text{C}$ σ_b , МПа
I	МС-1	ЭАССЖК*	92,0	4,79	4,59	8,98
	МС-2	ДАССЖК*	88,5	4,49	4,29	6,72
	МС-3	ТАССЖК*	88,0	3,46	3,26	5,47
II	МС-4	ЭАСДЖК*	91,5	3,85	3,87	7,09
	МС-5	ДАСДЖК*	88,0	3,70	3,67	5,67
	МС-6	ТАСДЖК*	87,0	3,57	2,9	5,30
III	ЗГВ-101 [5]	ТАССЖК**	89,0	3,4	2,89	4,87
IV	ЗГВ-107 [4]	Смола НФПС	87,0	3,2	2,6	4,0

* Содержание алканоламиновой соли канифоли составляет 15,0 мас. %.

** Содержание алканоламиновой соли канифоли составляет 13,5 мас. % + 1,5–4,0 мас. % несвязанного ТЭА.

Таблица 2

Физико-механические свойства экспериментальных модельных составов

Номер серии	Образец	σ_u , МПа	T_y , °C	Массовая доля золы, %, не более	T_k , °C	У, %
I	МС-1*	9,5	40,0	0,031	92,0	0,98
	МС-2*	9,2	41,0	0,03	88,5	0,98
	МС-3*	9,0	42,0	0,08	88,0	0,96

Окончание табл. 2

Номер серии	Образец	$\sigma_{и}$, МПа	T_y , °С	Массовая доля золы, %, не более	T_k , °С	У, %
II	МС-4*	8,7	43,0	0,02	90,0	0,95
	МС-5*	8,6	44,0	0,018	88,0	0,95
	МС-6*	8,5	45,0	0,07	87,0	0,83
III	ЗГВ-101 [5]	5,5	38,0	0,1	89,0	1,0
IV	ЗГВ-107 [4]	6,0	40,0	0,1	87,0	1,1

* МС получены по [9].

Как видно, МС I серии обладают прочностью, большей на 15–20%, чем МС II серии. В то же время МС II серии более теплоустойчивы, чем МС I серии. Такое поведение в изменениях свойств МС, очевидно, можно объяснить природой и физико-химическими свойствами алканоламиновых солей СЖК и ДЖК, которые в дальнейшем и определяют прочность и теплоустойчивость МС.

По физико-механическим свойствам: пределу прочности и теплоустойчивости – экспериментальные МС-1–МС-6 превосходят составы ЗГВ-101 [5] и ЗГВ-107 [4].

Ввиду того что физико-механические свойства МС, полученных с использованием солей канифоли ТК и ДТК, находятся на уровне соответствующих свойств составов МС-1–МС-6, их данные в табл. 2 не приводятся.

Как видно из табл. 1 и 2, данные исследований МС, полученные при использовании разных методик [5–8] в лабораторных и стендовых испытаниях, подтверждают достоверность полученных результатов и дополняют друг друга.

Далее с использованием наиболее термостабильных солей: ТАССЖК и ТАСДЖК с различным их содержанием от 4,0 до 26,3 мас. % – были получены экспериментальные МС, рецептуры и свойства которых приведены в табл. 3.

При этом соотношение в них компонентов (см. образцы 2–8 и 10–16): буроугольный воск, парафин и полиэтиленовый воск – было рассчитано пропорционально рецептуре МС, приведенной в образце 1.

Определение физико-механических свойств МС проводили по методике [5].

Таблица 3

Состав и физико-механические свойства модельных составов

Образец	Экспериментальный состав, мас. %					Физико-механические свойства				
	Буроугольный воск Romonta	Парафин	Полиэтиленовый воск ПВ-200	СЖК / ДЖК	ТЭА	$\sigma_{и}$, МПа	T_y , °С	Массовая доля золы, мас. %	T_k , °С	У, %
Составы, полученные с использованием СЖК										
1	35,3	52,9	11,8	–	–	10,5	38,0	0,13	98,0	1,2
2	33,9	50,8	11,3	2,5	1,5	10,1	39,0	0,12	97,0	1,1
3	32,7	48,9	10,9	5,0	2,5	9,8	40,0	0,10	95,0	1,0
4	31,4	47,1	10,5	7,5	3,5	9,5	41,0	0,09	93,0	0,98
5	30,0	45,0	10,0	10,0	5,0	9,0	42,0	0,08	88,0	0,96
6	28,8	43,1	9,6	12,5	6,0	8,6	42,0	0,07	87,0	0,87
7	27,4	41,0	9,1	15,0	7,5	8,4	43,0	0,07	86,0	0,85
8	26,0	39,0	8,7	17,5	8,8	7,0	43,0	0,07	85,0	0,82
Составы, полученные с использованием ДЖК										
9	35,3	52,9	11,8	–	–	10,5	38,0	0,13	98,0	1,2
10	33,9	50,8	11,3	2,5	1,5	9,6	40,0	0,11	97,0	1,1
11	32,7	48,9	10,9	5,0	2,5	9,4	42,0	0,09	93,0	1,0
12	31,4	47,1	10,5	7,5	3,5	9,1	43,0	0,08	91,0	0,85
13	30,0	45,0	10,0	10,0	5,0	8,5	45,0	0,07	87,0	0,83
14	28,8	43,1	9,6	12,5	6,0	8,2	46,0	0,07	86,0	0,90
15	27,4	41,0	9,1	15,0	7,5	8,0	46,0	0,07	85,0	0,78
16	26,0	39,0	8,7	17,5	8,8	6,5	47,0	0,07	84,0	0,77
ЗГВ-101 [5]	30,0	46,0	10,0	9,0	5,0	Не менее 5,5	Не менее 38,0	0,1	89,0	1,0

Примечание. Образцы 4–7 – улучшенный состав ЗГВ-101 [9]; образцы 11–15 – состав ЗГВ-101М [9].

Как видно из данных табл. 3, введение в рецептуры МС (образцы 2–7) канифоли СЖК от 2,5 до 15,0 мас. %, что соответствует содержанию соли ТАССЖК от 4,0 до 22,5 мас. % (массовый процент соли канифоли определяется суммарным содержанием массовых процентов канифоли и ТЭА), влияет на физико-механические свойства состава.

С увеличением введения в МС канифоли СЖК, а значит, и с повышением содержания соли ТАССЖК в нем увеличивается T_y МС с 39,0 до 43,0°C. Однако при этом наблюдается снижение σ_u МС с 10,1 до 8,4 МПа.

Наиболее эффективными являются составы, рецептуры которых приведены в образцах 4–7 (улучшенный состав ЗГВ-101) [9]. По своим физико-механическим свойствам эти МС ($\sigma_u = 9,5–8,4$ МПа и $T_y = 41–43$ °C) превосходят промышленный состав ЗГВ-101 [5].

По величинам U (усушка) и массовой доли золы экспериментальные составы незначительно отличаются от требований ТУ РБ 00203358.003-98 [5].

Как видно из данных табл. 3, введение в рецептуры МС (образцы 10–15) канифоли ДЖК от 2,5 до 15,0 мас. %, что соответствует содержанию соли ТАССДЖК от 4,0 до 22,5 мас. % (массовый процент соли канифоли определяется суммарным содержанием массовых процентов канифоли и ТЭА), также влияет на физико-механические свойства состава.

С увеличением введения в МС канифоли ДЖК, а значит, и с повышением содержания соли ТАССДЖК в нем увеличивается T_y МС с 40,0 до 46,0°C. Однако при этом наблюдается снижение σ_u МС с 9,6 до 8,0 МПа.

Наиболее эффективными являются составы, рецептуры которых приведены в образцах 11–15 (состав ЗГВ-101М) [9]. По своим физико-механическим свойствам эти МС ($\sigma_u = 9,4–8,0$ МПа и $T_y = 42,0–46,0$ °C) превосходят состав ЗГВ-101 [5]. По величинам U и массовой доли золы экспериментальные составы незначительно отличаются от требований ТУ РБ 00203358.003-98 [5].

Ввиду того что физико-механические свойства МС, полученных на основе канифолей ТК и ДТК, находятся на уровне соответствующих свойств составов на основе канифоли СЖК и ДЖК, их данные в табл. 3 не приводятся.

Разработанные нами образцы МС, полученные с использованием триэтианоламиновой соли канифоли ДЖК (состав ЗГВ-101М), прошли успешные лабораторные испытания в исследовательской лаборатории ОАО «Завод горного воска» и были рекомендованы для расширенных испытаний в Российской Федерации.

Для выпуска опытно-промышленной партии МС ЗГВ-101М на ОАО «Завод горного воска» была разработана техническая документация.

Полученные данные были использованы в улучшенном составе ЗГВ-101 и разработанном ЗГВ-101М [9].

На ОАО «Завод горного воска» в 2016–2017 гг. выпущена и поставлена на машиностроительные предприятия Российской Федерации партия улучшенного состава ЗГВ-101 [9] в количестве 286,0 т.

Полученные данные были использованы для разработки состава ЗГВ-103М с повышенной пластичностью [10]. В составе использована триэтианоламиновая соль канифоли ДЖК и церезин.

Таким образом, как показывают исследования, использование термостабильных солей канифоли СЖК и ДЖК в рецептурах МС обеспечивает повышение эксплуатационных свойств последних. Наличие же в Республике Беларусь достаточной сырьевой базы (отечественного возобновляемого терпеноидного сырья) для производства канифоли (ОАО «Лесохимик»), а также возможность ее переработки во вторичные продукты делают потенциально возможной разработку и выпуск новых высокоэффективных конкурентоспособных МС для точного литья.

С использованием экспериментальных данных был разработан состав ЗГВ-103М для замены промышленного состава ЗГВ-103.

Технология модельных составов для точного литья с использованием модифицированной канифоли. Полученные результаты исследований легли в основу разработки рецептур и технологий МС марки ЗГВ-101М [9].

Технологическая схема процесса получения модельных составов для точного литья представлена на рисунке.

Получение МС осуществляется на установке, состоящей из следующего оборудования: реактора 1 из нержавеющей стали с обогреваемой рубашкой, снабженного мешалкой 3 с мотор-редуктором и загрузочным люком, расположенным на крышке с уплотнителем и холодильником 8. Снизу реактор снабжен сливным патрубком, перекрываемым вентилем. Теплогенератор 5 заполнен теплоносителем (силиконовое масло) с установленными в нем электронагревателями, автоматическим датчиком – регулятором температуры, и циркуляционным насосом 2 с электроприводом. Плавление исходных компонентов осуществляется в плавильниках ТЭА 10, полиэтиленового 11 и бурого угольного воска 12, парафина 13.

Заданное количество канифоли ДЖК загружают в реактор 1 и включают обогрев. При достижении температуры 105–115°C включают мешалку и перемешивают до получения однородной массы. С целью снижения КЧ и придания композиции пластифицирующих свойств в

реактор загружают ТЭА из плавильника 10, который взаимодействует с канифолью в расплаве при температуре 105–115°C.

Далее из плавильника 11 при температуре 90–100°C в реактор 1 загружают расплавленный полиэтиленовый воск, который сплавляют с триэтанолоаминовой солью канифоли при постоянном перемешивании.

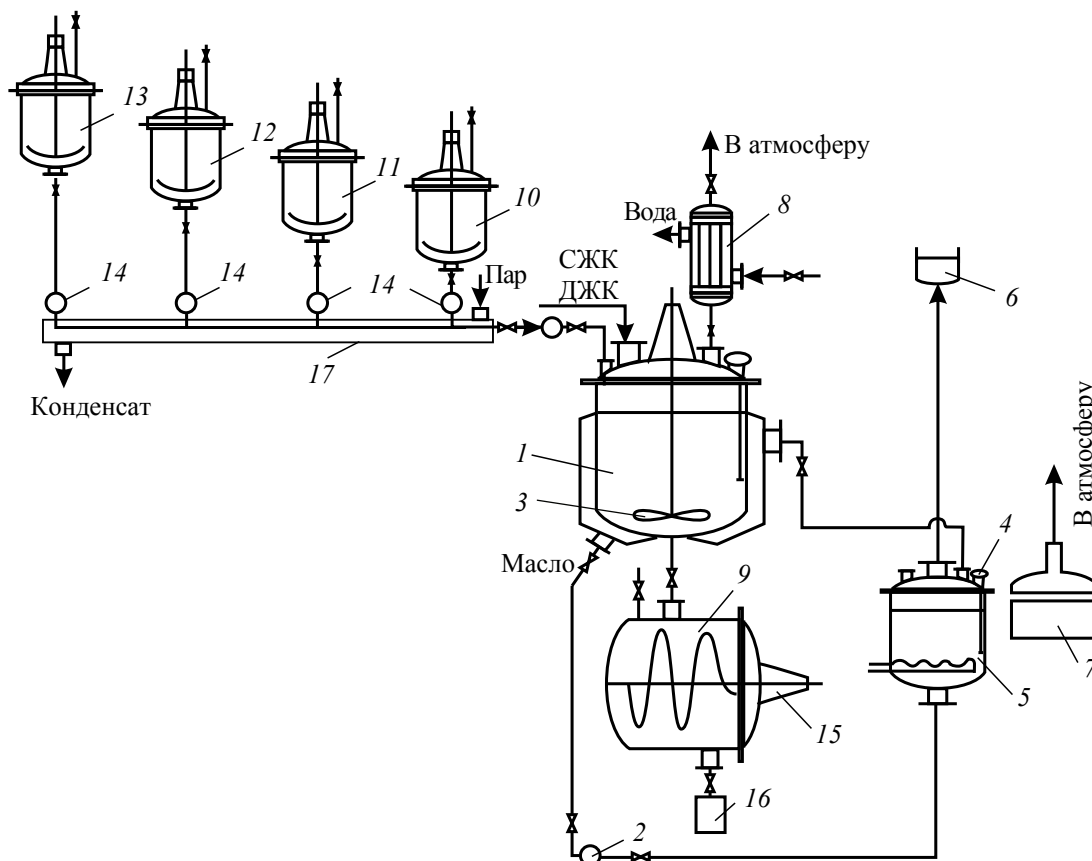
Из плавильника 12 при температуре 85–90°C в реактор 1 загружают буроугольный воск и перемешивают до получения однородной массы. Затем из плавильника 13 при температуре 80–85°C в реактор 1 загружают расплавленный парафин.

Гомогенизацию МС осуществляют в течение 60 мин при температуре 105–115°C. В процессе реакции контролируют температуру и интенсивность перемешивания. Контроль за ходом реакции осуществляют путем отбора проб и определения их T_k и КЧ. При достижении реакционной смесью заданных T_k и КЧ обогрев реактора выключают и МС сливают в промежуточную емкость 9. Расплав охлаждают

до температуры 70–80°C. Открывают вентиль сливного патрубка и готовый продукт сливают в картонные барабаны 16 через фильтр с размером ячейки 0,16×0,16 мм (на рисунке фильтр не показан).

Заключение. Как показали проведенные исследования, при химическом модифицировании канифоли СЖК и ДЖК алканаминами с ЭА до ТЭА с увеличением их молекулярной массы в процессе получения модельных составов у последних наблюдается увеличение теплоустойчивости с 40,0 до 46,0°C и соответственно снижение предела прочности с 9,8 до 8,0 МПа. Наиболее оптимальными для производства модельных составов являются триэтанолоаминовые соли канифоли СЖК и ДЖК.

Разработана рецептура и технология улучшенного модельного состава ЗГВ-101 с использованием триэтанолоаминовой соли канифоли СЖК. Установлено, что с увеличением содержания в составе соли с 4,0 до 22,5 мас. % теплоустойчивость возрастает с 39,0 до 43,0°C, а предел прочности снижается с 10,1 до 8,4 МПа.



Примерная технологическая схема получения модельного состава для точного литья ЗГВ-101М:

- 1 – реактор с обогреваемой рубашкой; 2 – циркуляционный насос; 3 – мешалка;
- 4 – термометр; 5 – теплогенератор; 6 – расширительный бачок;
- 7 – емкость для дробления канифоли; 8 – холодильник; 9 – промежуточная емкость;
- 10 – плавильник триэтанолоамина; 11 – плавильник полиэтиленового воска;
- 12 – плавильник буроугольного воска; 13 – плавильник парафина; 14 – масса-расходомер;
- 15 – шнекер с приводом; 16 – сборник МС; 17 – теплообменник

Разработана рецептура и технология модельного состава ЗГВ-101М с использованием триэтаноламиновой соли канифоли ДЖК. Установлено, что с увеличением содержания в составе соли с 4,0 до 22,5 мас. % теплоустойчивость возрастает с 40,0 до 46,0°C, а предел прочности снижается с 9,6 до 8,0 МПа. Опытные образцы состава ЗГВ-101М прошли положительные лабораторные исследования и

были рекомендованы для дальнейших опытно-промышленных испытаний на машиностроительных предприятиях Российской Федерации.

На производство состава ЗГВ-101М были разработаны опытно-промышленный технологический регламент и ТУ ВУ 600125053.077-2015. Улучшенный состав ЗГВ-101 производится на ОАО «Завод горного воска».

Список литературы

1. Исследование возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья (обзор) / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Труды БГТУ. 2012. № 4 (151): Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 106–118.
2. Зандерман В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. М.: Лесная промышленность, 1964. 576 с.
3. Zur kenntnis der diterpene. Oxidativer abbau der Lavo-pimarsaure und ihres additions produktes an maleinsaure anhydrid / L. Ruzicka [et al.] // Helv. Chim. Acta. 1938. Vol. 21. P. 583–591.
4. Модельный состав для точного литья (варианты): пат. ВУ 12477 заявл. 20.02.2008; опубл. 30.10.2009. Афіцыйны бюл. 6 с.
5. Составы модельные. Технические условия: ТУ РБ 00203358.003-98. Введ. 11.11.2011. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1998. 13 с.
6. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб: ГОСТ 4648–71. Введ. 01.01.1973. М.: Издательство стандартов, 1971. 12 с.
7. Пластмассы. Метод испытания на растяжение: ГОСТ 11262–80. Введ. 01.12.1980. М.: Издательство стандартов, 1980. 11 с.
8. Нефтепродукты. Метод определения температуры каплепадения: ГОСТ 6793–74. Введ. 01.01.1975. М.: Издательство стандартов, 1974. 3 с.
9. Модельный состав для точного литья и способ его получения: пат. ВУ 21222; № а 20140125; заявл. 20.02.2014; опубл. 18.04.2017. Афіцыйны бюл. № 4. С. 80.
10. Модельный состав для точного литья и способ его получения: пат. 18054 Респ. Беларусь, МПК В 22 С 7/02; № а 20120409; заявл. 21.03.2012; опубл. 28.02.2014. Афіцыйны бюл. 2014. № 1. С. 79.

References

1. Prokopchuk N. R., Gorshcharik N. D., Klyuev A. Yu., Kozlov N. G., Rozhkova E. I., Latyshevich I. A. Research possibility of using modified rosin in model compositions for precision casting (Review). *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 106–118 (In Russian).
2. Zanderman V. *Prirodnyye smoly, skipidary, tallovoe maslo* [Natural resins, turpentine, tall oil]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1964. 576 p.
3. Ruzicka L., Bacon R. G. R., Lukes R., Rose J. D. Zur kenntnis der diterpene. Oxidativer abbau der Lavo-pimarsaure und ihres additions produktes an maleinsaure anhydrid. *Helv. Chim. Acta*, 1938, vol. 21, pp. 583–591.
4. Mulyarchik V. V., Konstantinov V. G., Danishevskiy V. N., Ryazantseva A. A., Titenkova R. V. *Model'nyy sostav dlya tochnogo lit'ya (varianty)* [Model composition for precision casting (options)]. Patent ВУ, no. 12477, 2009.
5. TU RB 00203358.003-98. *Sostavy model'nyye. Tekhnicheskiye usloviya* [Model compositions. Technical conditions]. Minsk, Belorusskiy gosudarstvennyy institut standartizatsii i sertifikatsii Publ., 1998. 13 p. (In Russian).
6. GOST 4648–71. *Plastmassy. Metod ispytaniya na staticheskiy izgib* [Plastics. Static bending test method]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1971. 12 p. (In Russian).
7. GOST 11262–80. *Plastmassy. Metod ispytaniya na rastyazheniye* [Plastics. Tensile test method]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1980. 11 p. (In Russian).
8. GOST 6793–740. *Nefteprodukty. Metod opredeleniya temperatury kaplepadeniya* [Petroleum products. Dropping point method]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 3 p. (In Russian).

9. Mulyarchik V. V., Danishevskiy V. N., Konstantinov V. G., Titenkova R. V., Prokopchuk N. R., Kluev A. Yu., Kozlov N. G., Rozhkova E. I. *Model'nyy sostav dlya tochnogo lit'ya i sposob ego polucheniya* [Model composition for precision casting and method of its obtaining]. Patent BY, no. 21222, 2017.

10. Titenkova R. V., Kluev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mulyarchik V. V., Danishevskiy V. N., Konstantinov V. G., Kozlov N. G., Latyshevich I. A. *Model'nyy sostav dlya tochnogo lit'ya i sposob ego polucheniya* [Model composition for precision casting and method of its obtaining]. Patent BY, no. 18054, 2013.

Информация об авторе

Клюев 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'evich – DSc (Engineering), Professor of 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 11.11.2020

УДК 676.085.4

А. Ю. Ключев

Белорусский государственный технологический университет

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТЕРПЕНОМАЛЕИНОВЫХ СМОЛ ИЗ ЖИВИЧНОГО, ЭКСТРАКЦИОННОГО
И СУЛЬФАТНОГО СКИПИДАРОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Перспективность исследования свойств терпеномалеиновых смол (ТМС) и их модифицирования различными методами обусловлена наличием в Республике Беларусь достаточной сырьевой базы в виде возобновляемого терпеноидного сырья, а также возможности их промышленной переработки во вторичные продукты. Совместно с сотрудниками БГТУ для сокращения длительности процесса и увеличения выхода смолы ТМС была разработана технология ее производства в присутствии катализатора P_2O_5 . Для получения смол ТМС при более стабильных условиях предложены катализаторы NH_4Cl и NH_4I в количестве 0,05–0,50 мас. %, которые способствуют повышению выхода ТМС с 88,0 до 96,0%. При этом наблюдается снижение кислотного числа с 320,0 до 308,0 мг/КОН г и T_p с 65,0 до 45,0°C.

При обработке канифолетерпеномалеиновых аддуктов (КТМА), канифолетерпеностирольномалеиновых аддуктов (КТСМА), терпеномалеиновых смол, а также канифольномалеиновых аддуктов, модифицированных олеиновой кислотой (ОКМА), алканоламинами, многоатомными спиртами, ацетатами металлов, диаминами, эпоксидными смолами, октофорами N и S_{10} были получены новые ценные продукты и композиционные составы на их основе и разработаны их технологии. Синтезированные терпеномалеиновые смолы могут быть использованы в качестве отвердителя эпоксидных смол для получения лаковых покрытий, обладающих высокой механической прочностью и диэлектрикой.

Ключевые слова: модифицирование канифоли, канифолетерпеномалеиновые аддукты, терпетин, катализатор, малеиновый ангидрид, терпеномалеиновые смолы.

Для цитирования: Ключев А. Ю. Получение и исследование физико-химических свойств терпеномалеиновых смол из живичного, экстракционного и сульфатного скипидаров в присутствии катализаторов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 147–152.

A. Yu. Klyuev

Belarusian State Technological University

**OBTAINING AND RESEARCH OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES
TERPENOMALINE RESINS FROM RESIN, EXTRACTIVE
AND SULFATE SKIPIDARS IN THE PRESENCE OF CATALYSTS**

The prospect of studying the properties of terpene-maleic resins (TMR) and their modification by various methods is due to the presence in the Republic of Belarus of a sufficient raw material base in the form of renewable terpenoid raw materials, as well as the possibility of their industrial processing into secondary products. Together with the staff of BSTU, in order to reduce the duration of the process and increase the yield of TMS resin, a technology for its production in the presence of a P_2O_5 catalyst was developed. To obtain TMS resins under more stable conditions, catalysts NH_4Cl and NH_4I have been proposed in an amount of 0.05–0.50 wt. %, which contribute to an increase in the yield of TMS from 88.0 to 96.0%. At the same time, there is a decrease in the acid number from 320.0 to 308.0 mg/KOH g and T_p from 65.0 to 45.0°C.

In the treatment of rosin-copolymerpene-maleic adducts (RCMA), rosin-copolyester-styrene-maleic adducts (RCSNA), terpene-maleic resins, as well as rosin-maleic adducts modified with oleic acid (OKMA), alkanolamines, polyhydric alcohols, N-epoxides, metal acetates, 10 new valuable products and composite compositions based on them and developed their technologies. The synthesized terpene-maleic resins can be used as a hardener for epoxy resins to obtain varnish coatings with high mechanical strength and dielectric.

Key words: modification of rosin, rosin-terpene-maleic adducts, terpetine, catalyst, maleic anhydride, terpene-maleic resins.

For citation: Klyuev A. Yu. Obtaining and research of physico-chemical properties terpenomaline resins from resin, extractive and sulfate skipidars in the presence of catalysts. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 147–152 (In Russian).

Введение. Одним из перспективных направлений вторичной переработки скипидаров является синтез на их основе терпеномалеиновых смол (ТМС), которые получают путем обработки скипидара малеиновым ангидридом (МА).

В зависимости от исходного сырья и условий проведения технологических процессов возможно получить большое разнообразие смол ТМС с различными свойствами, что позволяет их использовать в производстве различных видов продукции.

Пионером в области получения ТМА (или ТМС), несомненно, является фирма Hercules Powder, благодаря которой в 30-х гг. прошлого века были проведены большие исследования, посвященные синтезу этого продукта [1–4].

В 1980–2000 гг. глубокие и всесторонние исследования проводились в БГТУ на кафедре химической переработки древесины (г. Минск, Республика Беларусь). Заведующим кафедрой кандидатом химических наук А. И. Ламоткин, старшим преподавателем кафедры кандидатом технических наук А. Н. Проневичем и доцентом кафедры кандидатом химических наук Ю. П. Клюевым были проведены исследования [5–7] по получению ТМС из различных видов скипидара, индивидуальных терпеновых углеводородов и подобраны условия их получения.

Автором [7] была предложена схема взаимодействия терпеновых углеводородов скипидара с малеиновым ангидридом (рисунок).

В виду того что реакции взаимодействия терпеновых углеводородов скипидара (терпентина) с МА окончательно не изучены, можно только предположить, что бициклические терпеновые углеводороды типа α -пинена (1), β -пинена (2) и Δ^3 -карена (3) при 100,0°C и выше могут изомеризоваться в монотерпеновые углеводороды (реакция идет с раскрытием бицикла) типа α -терпинена (4), α -фелландрена (5), 2,4-*n*-ментадиена (6), 3,8(9)-*n*-ментадиена (7), которые далее, по всей вероятности, реагируют с МА, образуя смесь аддуктов ТМА.

На основе ТМС были синтезированы вторичные продукты, исследованы их свойства и применение в различных отраслях промышленности. Полученные данные легли в основу разработки технологии ТМС, которая была внедрена на ОАО «Лесохимик» (г. Борисов, Республика Беларусь).

Основная часть. В продолжение начатых в БГТУ работ совместно с ИФОХ НАН Беларуси для сокращения длительности процесса и увеличения выхода был разработан способ получения смолы ТМС в присутствии катализатора P_2O_5 [8, 9].

Смолы ТМС получали путем обработки живичного, экстракционного и сульфатного скипидаров при 140–200°C МА с последующей отгонкой остатков скипидара и МА под вакуумом. Количество вводимого МА рассчитывали из расчета 1 г · моль терпена на 1 г · моль МА.

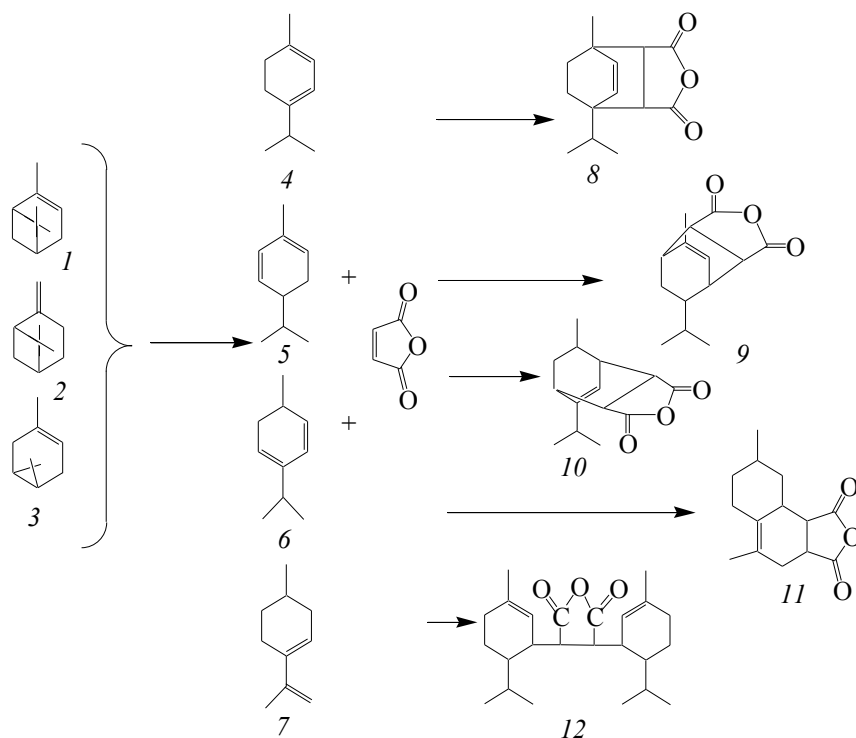


Схема получения терпеномалеиновых аддуктов:

- 1 – α -пинен; 2 – β -пинен; 3 – Δ^3 -карен; 4 – α -терпинен; 5 – α -фелландрен; 6 – 2,4-*n*-ментадиен;
7 – 3,8(9)-*n*-ментадиен; 8 – моноаддукт α -терпинена; 9 – моноаддукт α -фелландрена;
10 – моноаддукт 2,4-*n*-ментадиена; 11 – моноаддукт 3,8(9)-*n*-ментадиена; 12 – диаддукт

Контроль реакции проводили по изменению T_p смеси и содержанию остаточного МА. Если величина T_p смеси и содержание остаточного МА (не более 2,0 мас. %) оставались постоянными в течение 1 ч, реакцию прекращали.

В табл. 1 приводятся данные по получению и исследованию физико-химических свойств ТМС в присутствии катализатора P_2O_5 .

Как видно из данных табл. 1, вид используемого скипидара не оказывает влияния на физико-химические свойства получаемых ТМС. Необходимыми количествами фосфорного ангидрида, используемого в качестве катализатора, являются 0,05–0,15% от массы скипидара, которые способствуют повышению выхода целевого продукта и снижению продолжительности процесса при температуре 150–190°C.

Так, при $T_{реакц} = (170,0 \pm 2)^\circ\text{C}$ и количестве катализатора 0,05–0,15 мас. % физико-химические свойства для ТМС, полученных из живичного скипидара, составляют: $T_p = 60,0\text{--}54,0^\circ\text{C}$, КЧ = 320,0–312,0 мг КОН/г, выход – 90,4–94,1%; для ТМС, полученных из экстракционного скипидара: $T_p = 60,0\text{--}55,0^\circ\text{C}$, КЧ = 320,0–311,0 мг КОН/г, выход – 90–94%; для ТМС, полученных из сульфатного скипидара: $T_p = 60,0\text{--}55,0^\circ\text{C}$,

КЧ = 320,0–312,0 мг КОН/г, выход – 90–94%. При этом длительность процесса составляла 8–10 ч.

Как видно, увеличение массы катализатора P_2O_5 ведет к увеличению выхода ТМС, но при этом снижается T_p получаемых продуктов. Следует отметить, что процесс получения смолы ТМС в присутствии катализатора P_2O_5 протекает бурно, экзотермичен, идет с образованием пены и на производстве требует применения специальных пеногасителей. В связи с этим нами были предложены катализаторы NH_4Cl [10, 11] и NH_4I [12], использование которых дало возможность получить смолу ТМС при более стабильных условиях.

В табл. 2 приведены данные физико-химических свойств смолы ТМС, полученной в присутствии катализатора NH_4Cl .

Как видно из данных табл. 2, необходимыми количествами катализатора NH_4Cl , которые способствуют увеличению выхода целевого продукта от 89,0 до 94,0% и сокращению продолжительности процесса с 9 до 6 ч при $T_{реакц} = (170 \pm 2)^\circ\text{C}$, являются 0,05–0,35% от массы скипидара. При этом T_p продуктов снижается с 60,0 до 50,0°C, а КЧ – с 320,0 до 310,0 мг КОН/г.

Таблица 1

**Получение и исследование физико-химические свойства смол ТМС в присутствии P_2O_5
($T_{реакц} = 140\text{--}200^\circ\text{C}$, $P = 0,0026$ МПа)**

Вид скипидара	$T_{реакц}$, °C	Массовая доля P_2O_5 , мас. %	τ , ч	T_p , °C	КЧ, мг КОН/г	Выход смолы ТМС, %
Скипидар живичный	140 ± 2	0,05	16	49,0	320,0	86,2
	150 ± 2	0,10	14	56,0	315,0	91,2
	170 ± 2	0,04	10	60,0	320,0	87,1
	170 ± 2	0,05	10	60,0	320,0	90,4
	170 ± 2	0,10	9	56,0	314,0	92,2
	170 ± 2	0,15	8	54,0	312,0	94,1
	170 ± 2	0,20	7	51,0	310,0	94,0
	190 ± 2	0,10	8	57,0	312,0	91,6
	200 ± 2	0,05	8	66,0	320,0	86,4
Скипидар экстракционный	140 ± 2	0,05	16	46,0	320,0	86,7
	150 ± 2	0,10	14	56,0	315,0	91,0
	170 ± 2	0,04	10	60,0	320,0	87,2
	170 ± 2	0,05	10	60,0	320,0	90,0
	170 ± 2	0,10	9	57,0	315,0	92,0
	170 ± 2	0,15	8	55,0	311,0	94,0
	170 ± 2	0,20	7	50,0	310,0	94,0
	190 ± 2	0,10	8	58,0	313,0	91,2
	200 ± 2	0,05	8	67,0	320,0	87,5
Скипидар сульфатный	140 ± 2	0,10	14	50,0	315,0	86,8
	150 ± 2	0,10	12	56,0	315,0	90,8
	170 ± 2	0,04	10	60,0	320,0	86,0
	170 ± 2	0,05	10	60,0	320,0	90,0
	170 ± 2	0,10	9	57,0	315,0	91,8
	170 ± 2	0,15	8	55,0	312,0	94,0
	170 ± 2	0,20	7	50,0	310,0	93,9
	190 ± 2	0,10	8	58,0	315,0	91,1
	200 ± 2	0,10	7	67,0	314,0	87,0

Таблица 2

Получение и исследование физико-химические свойства смол ТМС в присутствии NH_4Cl
 $(T_{\text{реакц}} = (170 \pm 2)^\circ\text{C}, P = 0,0026 \text{ МПа})$

Вид скипидара	Массовая доля NH_4Cl , мас. %	τ , ч	T_p , $^\circ\text{C}$	КЧ, мг КОН/г	Выход смолы ТМС, %
Скипидар живичный	0,04	11,0	60,0	320,0	88,0
	0,05	9,0	60,0	320,0	89,0
	0,10	8,5	59,0	318,0	91,0
	0,15	8,0	58,0	316,0	91,5
	0,20	7,5	56,0	314,0	92,0
	0,25	7,0	55,0	312,0	93,0
	0,30	6,5	53,0	311,0	94,0
	0,35	6,0	50,0	310,0	94,0
	0,40	5,5	49,0	310,0	95,0
0,50	5,0	48,0	309,0	96,0	

Таблица 3

Получение и исследование физико-химические свойства смол ТМС в присутствии NH_4I
 $(T_{\text{реакц}} = (170 \pm 2)^\circ\text{C}, P = 0,0026 \text{ МПа})$

Вид скипидара	Массовая доля NH_4I , мас. %	τ , ч	T_p , $^\circ\text{C}$	КЧ, мг КОН/г	Выход смолы ТМС, %
Скипидар живичный	0,04	11,0	60,0	320,0	88,0
	0,05	9,0	59,0	319,0	89,0
	0,10	7,5	58,0	318,0	91,0
	0,20	7,0	55,0	316,0	92,0
	0,30	6,0	51,0	316,0	93,0
	0,40	5,5	48,0	314,0	96,0
	0,50	5,0	45,0	308,0	96,0
	0,60	5,0	45,0	308,0	96,0

В табл. 3 приведены данные по получению и исследованию физико-химических свойств разработанной нами смолы ТМС в присутствии катализатора NH_4I . Необходимыми количествами катализатора NH_4I являются: 0,05–0,50% от массы скипидара, которые способствуют увеличению выхода целевого продукта от 89,0 до 96,0% и уменьшению продолжительности процесса с 9 до 5 ч при $T_{\text{реакц}} = (170 \pm 2)^\circ\text{C}$. При этом T_p продуктов снижается с 59,0 до 45,0 $^\circ\text{C}$, а КЧ с 319,0 до 308,0 мг КОН/г.

Благодаря бифункциональности смолы ТМС обладают высокими реакционноспособными свойствами, что делает их ценными для синтеза вторичных продуктов, которые по своим физико-химическим свойствам превосходят аналоги, полученные на основе традиционной канифоли СЖК, и имеют перспективы для проведения дальнейших исследований по их использованию.

Таким образом, разработаны три способа получения смолы ТМС [9–12], которые с успехом могут быть использованы для проведения дальнейших исследований по созданию на их основе новых эффективных материалов. Так, по способу получения [9] в рамках продажи

лицензии № 708 (8907) АО «Объединенные бумажные фабрики» (г. Валкеакоски, Финляндия) на ОАО «Лесохимик» было наработано 28,0 т смолы ТМС. Благодаря содержанию моноэтанолаиновых солей ТМС рабочие растворы СОЖ ЛХ-1 и ЛХ-2 обладают хорошими моющими и смазывающими свойствами. По способу получения [10, 11] на ПО «Оргхим» (г. Урень, Российская Федерация) была наработана 1,0 т смолы ТМС, которая была использована для получения «Лака электроизоляционного покровного ЛА-6Г».

В ХТЦ НАН Беларуси смола ТМС использовалась при производстве СОЖ ЛХ-1 и ЛХ-2 [9, 12, 13] и поставлялась на предприятия Республики Беларусь, где применялась механическая обработка металлов, которая была использована для получения антисептического состава АС-1.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования позволили разработать новые малеиновые аддукты и их технологии, которые по своим физико-химическим свойствам превосходят основную живичную канифоль и являются уникальными ее заменителями. Использование катализаторов повышает выход смолы ТМС и сокращает время ее получения.

Список литературы

1. Terpene-maleic anhydride reaction, product and method of production: pat. US 1993031 [Electronic resource]. Publ. date 05.03.1935. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=1993031A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19350305&DB=EPODOC&locale=ru_ru (date of access: 20.09.2016).
2. Synthetic resin and method of producing: pat. US 1978598 [Electronic resource]. Publ. date 30.10.1934. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=1978598A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19341030&DB=EPODOC&locale=ru_ru (date of access: 20.09.2016).
3. Synthetic resin and method of producing the same: pat. US 1993032 [Electronic resource]. Publ. date 05.03.1935. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=1993032A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19350305&DB=EPODOC&locale=ru_ru (date of access: 20.09.2016).
4. Composition of matter and method of producing: pat. US 1993027 [Electronic resource]. Publ. date 24.07.1934. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=1993027A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19350305&DB=EPODOC&locale=ru_ru (date of access: 20.09.2016).
5. Препрег: а. с. SU 1068447. № 3472992; заявл. 15.06.1982; опубл. 23.01.1984. Бюл. № 3. 6 с.
6. Препрег: а. с. SU 1062230. № 3472991; заявл. 15.06.1982; опубл. 23.12.1983. Бюл. № 47. 6 с.
7. Проневич А. Н. Получение, свойства и применение терпеномалеиновых смол: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Бел. гос. технол. ун-т. Минск, 1999. 22 с.
8. Терпеномалеиновая смола – новый лесохимический продукт, выпускаемый на Борисовском бумажно-лесохимическом заводе / А. И. Ламоткин [и др.] // Химия и использование экстрактивных веществ дерева: III Всесоюз. науч.-техн. конф., Горький, 15–18 мая 1990 г.: тез. докл. / Науч. совет АН СССР по проблеме «Химия древесины и ее основных компонентов», М-во лесн. пром-ти СССР, Центр. и Горьков. обл. правления ВНТОбумдревпрома [и др.]. Горький, 1990. С. 21–22.
9. Способ получения терпеномалеиновой смолы: а. с. 1678011 СССР, МКИ С 08 F 122/06; № 4721136/05; заявл. 19.07.89; опубл. 15.05.91 (Без права публикации в открытой печати).
10. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 2017771 РФ, МКИ С 09 D 5/08, С 09 D 163/02, С 09 D 155:04; № 4954424/05; заявл. 29.04.91; опубл. 15.08.94. Офиц. бюл. № 15. С. 79.
11. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 1103 Респ. Беларусь, МКИ С 09 D 163/02, С 09 D 5/08, (С 09 D 163/02, 153:04); № 1852 А; заявл. 31.03.94; опубл. 14.03.96. Афіцыйны бюл. № 1. С. 124.
12. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. 4211 Респ. Беларусь, МПК7 С 10 М 173/02, (С 10 М 173/02Б 125:20, 125:24, 133:04), С 10 N 40:20; № 970677; заявл. 04.12.97; опубл. 30.12.01. Афіцыйны бюл. № 4. С. 150.
13. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов: пат. 7936 Респ. Беларусь, МПК7 С 10 М 173/02, (С 10 М 173/02, 125:20, 125:24, 133:04), С 10 T 40:20; № а20020429; заявл. 21.05.02; опубл. 30.12.03. Афіцыйны бюл. № 2. С. 90–91.

References

1. Peterson E. G. Terpene-maleic anhydride reaction, product and method of production: pat. US 1993031. Publ. date 05.03.1935. Available at: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=1993031A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19350305&DB=EPODOC&locale=ru_ru (accessed 20.09.2016).
2. Peterson E. G. Synthetic resin and method of producing: pat. US 1978598. Publ. date 30.10.1934. Available at: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=1978598A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19341030&DB=EPODOC&locale=ru_ru (accessed 20.09.2016).
3. Peterson E. G. Synthetic resin and method of producing the same: pat. US 1993032. Publ. date 05.03.1935. Available at: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=1993032A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19350305&DB=EPODOC&locale=ru_ru (accessed 20.09.2016).
4. Peterson E. G. Composition of matter and method of producing: pat. US 1993027. Publ. date 24.07.1934. Available at: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=1993027A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19350305&DB=EPODOC&locale=ru_ru (accessed 20.09.2016).
5. Shlyashinskiy R. G., Horuzhiy V. M., Kluev Yu. P., Manukov E. N., Shaginov A. A., Meteshkina L. P., Savinyh G. V., Vahrameeva A. A. *Prepreg* [Prepreg]. Certificate of authorship SU, no. 1068447, 1984.

6. Shlyashinskiy R. G., Horuzhiy V. M., Manukov E. N., Kluev Yu. P., Voytehovskaya G. I., Kazuscik V. G., Mihaylovskaya L. I. *Prepreg* [Prepreg]. Certificate of authorship SU, no. 1062230, 1983.

7. Pronevich A. N. *Polucheniye, svoystva i primeneniye terpenomaleinovykh kislot: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk* [Obtaining, properties and application of terpene-maleic resins: abstract of thesis PhD (Engineering)]. Minsk, 1999. 22 p.

8. Lamotkin A. I., Pronevich A. N., Shlyashinskiy R. G., Kluev A. Yu. Terpene-maleic resin is a new wood chemical product produced at the Borisov paper and wood chemical plant. *Materialy III Vsesoyuznoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Khimiya i ispol'zovaniye ekstraktivnykh veschestv dereva"* (Nauchnyy sovet An SSSR po probleme "Khimiya drevesiny i eyo osnovnykh komponentov") [Materials of the III All-union scientific and technical conference "Chemistry and use of wood extractives" (Scientific Council of the USSR Academy of Sciences on the problem "Chemistry of wood and its main components")]. Gorky, 1990, pp. 21–22 (In Russian).

9. Lamotkin A. I., Pronevich A. N., Shlyashinskiy R. G., Kluev A. Yu., Puyat S. S., Peshkov I. B., Izrailev A. E., Belyy D. I., Strakh A. K., Mel'nikov Z. E. *Sposob polucheniya terpenomaleinovoy smoly* [Method of obtaining terpene maleic resin]. Certificate of authorship SU, no. 1678011, 1991.

10. Shlyashinskiy R. G., Kluev A. Yu., Izrailev A. E., Belyy D. I., Valendo A. Ya., Sodatov V. S., Titov A. I., Erdman A. A., Puyat S. S., Zelenina R. I., Kluev Yu. P., Adrianov A. V., Antonevich I. V. *Kompozitsiya dlya antikorrozionnogo pokrytiya* [Composition for anti-corrosion coating]. Patent RF, no. 2017771, 1994.

11. Shlyashinskiy R. G., Kluev A. Yu., Turchaninova I. V., Erdman A. A., Stromskiy A. S., Titov A. I., Izrailev A. E., Puyat S. S., Belyy D. I., Zelenina R. I. *Kompozitsiya dlya antikorrozionnogo pokrytiya* [Composition for anti-corrosion coating]. Patent BY, no. 1103, 1996.

12. Kluev A. Yu., Shlyashinskiy R. G., Erdman A. A., Stromskiy A. S., Petuhov A. A., Zhdanovich O. E., Rakovskiy V. V. *Smazochno-ohlazhdayuschaya zhidkost' dlya mekhanicheskoy obrabotki metallicheskih splavov i sposob eyo polucheniya* [Cooling lubricant for mechanical processing of metal alloys and a method for its production]. Patent BY, no. 4211, 2001.

13. Kluev A. Yu., Petukhov A. A., Agabekov V. E., Prokopchuk N. R., Zhdanovich O. E., Stromskiy A. S., Udarov B. G. *Smazochno-okhlazhdayuschaya zhidkost' dlya mekhanicheskoy obrabotki metallicheskih splavov* [Cooling lubricant for mechanical processing of metal alloys]. Patent BY, no. 7936, 2004.

Информация об авторе

Клюев 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 of 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 11.11.2020

УДК 630*866:668.472.002.611/.612

А. Ю. Клюев

Белорусский государственный технологический университет

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФЛЮСУЮЩИХ СОСТАВОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНЫХ
ТЕРПЕНОИДНЫХ ПРОДУКТОВ**

В статье освещается разработка рецептур флюсующих составов, полученных с использованием терпеноидных продуктов и их технологий. Исследована возможность использования канифоли СЖК, химически модифицированной 3,0 мас. % глицерина ($T_{\text{реакц}} = (280 \pm 5)^\circ\text{C}$) со свойствами: $T_p = 75,0^\circ\text{C}$, КЧ = 100,0 мг КОН/г, паяемость $S = 155,0 \text{ мм}^2$, – в рецептуре полимерного флюсующего состава (полиизобутилен, сэвилен, ДБФ), предназначенного для защиты медных проволок монтажных проводов вместо оловянного припоя ПОС-61. По совокупности параметров (S , адгезии, пластичности и $T_{\text{пл}}$) наиболее эффективными являются рецептуры составов, содержащие 30–40 мас. % модифицированной сосновой живичной канифоли.

Сосновая живичная канифоль, модифицированная 3,0 мас. % глицерина, получила название КМЖФ-1, а разработанный состав, содержащий 30,0–40,0 мас. % канифоли КМЖФ-1, – антикоррозионный флюсующий состав САФ-1. На ПО «Беларуськабель» (г. Мозырь, Республика Беларусь) была выпущена опытная партия монтажных проводов (30 км) МСВ и МСВМ сечением 0,2; 0,35; 0,75 мм² с покрытием скрученной медной и комбинированной (35% луженых и 65% медных проволок) жил составом САФ-1. Опытная партия проводов прошла положительные испытания.

Применение состава САФ-1 в монтажных проводах вместо олова дает для изготовителя снижение расхода олова или других припоев с 90 до 38 г/км и снижение толщины изоляционного покрытия с 0,45 до 0,41 мм благодаря улучшению электроизоляционных свойств последнего.

Ключевые слова: модифицирование канифоли, флюс, антикоррозионный состав, припой, монтажный провод, живичная канифоль, паяемость, глицерин.

Для цитирования: Клюев А. Ю. Разработка и исследование свойств флюсующих составов, полученных с использованием вторичных терпеноидных продуктов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 153–162.

A. Yu. Klyuev

Belarusian State Technological University

**DEVELOPMENT AND RESEARCH OF PROPERTIES FLUSHING COMPOUNDS
OBTAINED USING SECONDARY TERPENOID PRODUCTS**

The article highlights the development of formulations for fluxing compositions obtained using terpenoid products and their technologies. The possibility of using FFA carnifols chemically modified with 3.0 wt. % glycerin ($T_{\text{reaktion}} = (280 \pm 5)^\circ\text{C}$) with the properties: $T_r = 75.0^\circ\text{C}$, acid number = 100.0 mg KOH/g, solderability $S = 155.0 \text{ мм}^2$, – in the formulation of a polymer fluxing composition (polyisobutylene, sevilen, DBF) and designed to protect copper wires of installation wires instead of POS-61 tin solder. In terms of the set of parameters (S , adhesion, plasticity and T_m), the most effective formulations are those containing 30–40 wt. % modified pine gum rosin.

Pine gum rosin, modified with 3.0 wt. % glycerin, was called KMZhF-1, and the developed composition containing 30.0–40.0 wt. % KMZhF-1 rosin, – SAF-1 anticorrosive fluxing composition. A pilot batch of assembly wires (30 km) for MSV and MSVM with a cross-section of 0.2 мм² was produced at PA “Belaruskabel” (Mozyr, Republic of Belarus); 0.35 мм²; 0.75 мм² coated with stranded copper and combined (35% tinned and 65% copper wires) cores of SAF-1 composition. An experimental batch of wires has passed positive tests.

The use of the SAF-1 composition in installation wires instead of tin gives the manufacturer a decrease in the consumption of tin or other solders from 90 to 38 g/km and a decrease in the thickness of the insulating coating from 0.45 to 0.41 mm due to the improvement of the electrical insulating properties of the latter.

Key words: rosin modification, flux, anticorrosive compound, solder, mounting wire, living rosin, solderability, glycerin.

For citation: Kluev A. Yu. Development and research of properties flushing compounds obtained using secondary terpenoid products. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 153–162 (In Russian).

Введение. Дальнейшее развитие таких отраслей промышленности, как электротехника, радиотехника и электроника, неразрывно связано с разработкой и производством всевозможных радио- и электротехнических изделий, конденсаторов, трансформаторов, печатных плат, электротехнических контактов, монтажных проводов, силовых и телефонных кабелей и т. д.

Благодаря их большому разнообразию и количеству различных технологических операций, связанных с процессами пайки, всегда существует потребность в широком спектре флюсов целевого назначения. Известно, что медь, используемая в производстве электротехнических изделий, в атмосфере воздуха и при нагревании мгновенно окисляется и на ее поверхности образуется слой оксидной пленки. Поэтому при работе с такой медью процессы пайки и лужения (процесс образования металлической связи в системе $Cu - Sn - Cu$) становятся невозможными.

Роль флюса и состоит в том, что в процессе пайки или лужения при $T = 230 - 270^\circ C$ происходит удаление оксидной пленки на поверхности меди путем химического взаимодействия компонентов флюса с окисью меди, растворение последних и образование паяного шва.

Канифоль в силу своей природы (высоких пленкообразующих и кислотных свойств) широко используется в рецептурах флюсующих составов. Однако для повышения флюсующих свойств канифоли ее дополнительно модифицируют: вводят в нее различные добавки или дополнительно обрабатывают различными химическими реагентами. В связи с этим актуальны исследования, посвященные повышению флюсующей активности канифоли, в частности путем ее химической модификации.

В 70-е гг. XX в. в лаборатории химии терпеноидов ИФОХ АН БССР под руководством члена-корреспондента, профессора И. И. Бардышева проводились широкие исследования [1] по созданию на основе канифоли и ее производных эффективных спирторастворимых флюсующих материалов.

Настоящее исследование является логическим продолжением предыдущих и посвящено разработке полимерных, органо- и водорастворимых флюсующих составов для различных технологических операций, используемых на предприятиях радио- и электротехнической промышленности.

Основная часть. Исследование влияния группового состава канифоли на ее флюсующую активность. При пайке элементов радиоэлектронной аппаратуры и электротехнических приборов широко используются канифольные флюсы.

Канифоль СЖК не вызывает коррозии места спая, когда нельзя удалить остатки флюса с поверхности паяных изделий. При приготовлении флюса следует принимать во внимание химический состав и физико-химические свойства применяемой канифоли (T_p , КЧ и v^{20}) [2].

Ввиду того что сосновая живица является сезонным продуктом, добывается весной, летом и осенью и в различных географических местах (Беларусь, Россия, Китай), то получаемая из нее канифоль обладает различными химическим составом и физико-химическими свойствами.

Известно, что в сосновой живичной, талловой и экстракционной канифоли содержится соответственно 0,4–1,5; 6–8 и 10–12 мас. % смесей жирных кислот (олеиновой, линолевой, линоленовой, пальмитиновой и стеариновой).

Содержание ангидридов смоляных кислот (СК), которые образуются в канифоли в процессе переработки терпентина, составляет 0,2–0,5 мас. %, нейтральных и окисленных веществ – 0,2–8,0 мас. % и 0,2–1,0 мас. % соответственно [3].

Так как в литературе нет обобщенных данных по влиянию группового состава канифоли на ее флюсующую активность, были проведены исследования в этом направлении [4, 5].

Для исследования влияния жирных кислот на флюсующую активность канифоли СЖК [4] их выделяли из сырого таллового масла по методике [2].

Растекаемость припоя (S) и его краевой угол смачивания (Θ) в присутствии флюса определяли по методике, приведенной в работе [6].

Влияние жирных кислот на флюсующую активность и краевой угол смачивания припоя приведены на рис. 1. Между величинами S и Θ наблюдается обратно пропорциональная зависимость. Возрастание содержания смесей жирных кислот в канифоли до 15,0 мас. % сопровождается увеличением S до 128 мм² и уменьшением величин Θ до 37° по сравнению с канифолью СЖК ($S = 105$ мм² и $\Theta = 54^\circ$).

По-видимому, при введении жирных кислот основным фактором, определяющим характер изменения S и Θ , является улучшение смачиваемости канифолью паяемого металла и облегчение удаления окисной пленки металла и припоя.

Увеличение содержания жирных кислот от 15,0 до 30,0 мас. % приводит к незначительному изменению величины S и Θ . При этом S повышается до 135 мм², а Θ снижается до 26°.

Для исследования влияния ангидридов СК на флюсующую активность канифоли [5] их выделяли по методике [2].

Флюсующую активность образцов оценивали по S и Θ [6]. Зависимость их от содержания ангидридов СК представлена на рис. 2.

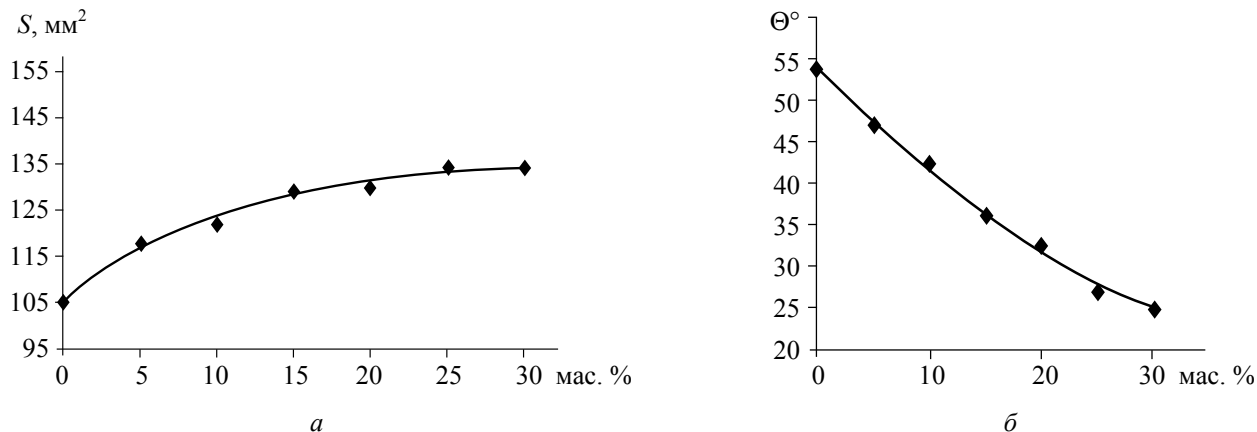


Рис. 1. Зависимость площади растекания припоя S , мм², (а) и краевого угла смачивания Θ (б) от содержания жирных кислот в канифоли (мас. %)

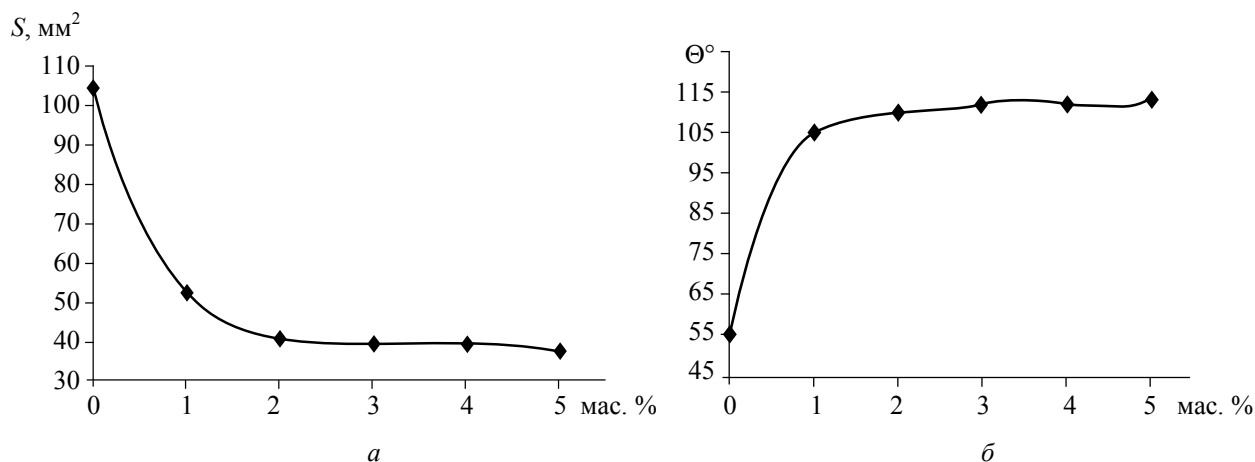


Рис. 2. Зависимость площади растекания припоя S , мм², (а) и краевого угла смачивания Θ (б) от содержания ангидридов смоляных кислот (мас. %)

Из рис. 2 видно, что при увеличении содержания ангидридов СК в образцах флюса от 0,2 до 1,0 мас. % S снижается до 52 мм², а Θ увеличивается до 104°. При увеличении содержания ангидридов СК от 1,0 до 5,0 мас. % величины припоя S и Θ изменяются менее резко, S снижается до 38 мм², а Θ возрастает с 54° до 113°.

Известно [6], что S по паяемому материалу определяется его поверхностным натяжением и Θ , взаимосвязь которых зависит от физико-химических свойств флюса, припоя и паяемой поверхности. Характер изменения растекаемости припоя при введении ангидридов СК можно объяснить суммарным эффектом увеличения поверхностного натяжения припоя и уменьшения активности флюса.

Отрицательное влияние ангидридов СК на флюсующую активность канифоли следует учитывать при создании флюсующих материалов на ее основе.

В работе [7] было изучено влияние нейтральных и окисленных веществ канифоли на ее флюсующую активность и установлено,

что нейтральные вещества снижают флюсующую активность, а окисленные – повышают.

Таким образом, анализируя полученные нами [4, 5] и ранее опубликованные [7] данные, можно сделать вывод, что флюсующая активность канифоли определяется ее групповым составом. Поэтому очевидно, что повысить флюсующую активность канифоли можно путем варьирования ее группового состава. Для этого, используя методы лабораторной техники: перегретым острым паром, под вакуумом или омылением щелочью смоляных и жирных кислот окисления канифоли – можно удалять нейтральные вещества и ангидриды СК.

Следует ожидать, что снижение содержания нейтральных веществ и ангидридов СК канифоли и соответственно увеличение содержания в ней смеси жирных кислот и окисленных веществ повысит активность канифоли флюса. Ввиду того что в практике при изготовлении флюсов для повышения активности канифоли СЖК иногда используют способы ее химического модифицирования, можно рекомендовать дополнительно использовать методы очистки

канифоли, приведенные выше, после ее модификации.

Исследование флюсующей активности терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов. Для разработки новых флюсующих материалов необходимо применение в их рецептурах эффективных продуктов, которые обладали бы:

- высокими диэлектрическими свойствами;
- реакционной способностью к окиси меди при температуре 230–270°C;
- хорошим совмещением с полимерными материалами;
- пленкообразующими свойствами (защита изделия из электротехнической меди);
- способностью образовывать водорастворимые аминовые соли, которые легко удаляются водой с поверхности печатных плат;
- экологической безопасностью.

В табл. 1 приводятся флюсующие свойства известных и разработанных терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов в сравнении с канифолью СЖК.

Таблица 1

Флюсующие свойства терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов

Смола	$T_p, ^\circ\text{C}$	КЧ, мг КОН/г	$S, \text{мм}^2$	$K_{p, \text{пр}}$	$\Theta, ^\circ$
СЖК	65,0	165,0	105,0	2,76	54,0
ТМ	78,0	190,0	112,0	2,94	51,0
КМЖФ	75,0	120,0	145,0	3,80	48,0
ТМА	60,0	320,0	150,0	3,95	40,0
КТМА	72,0	272,0	125,0	3,29	45,0
КМА	135,0	265,0	120,0	3,15	47,0
ОКМА	97,5	280,0	128,0	3,40	43,0
КТСМА	100,0	304,0	135,0	3,60	48,0

Примечание: ТМ – талловая канифоль, модифицированная 3–5 мас. % фумаровой кислоты; КМЖФ – канифоль СЖК, модифицированная 3,0 мас. % $\text{Ca}(\text{OH})_2$; ТМА – терпеномалеиновый аддукт; КТМА – канифолетерпеномалеиновый аддукт; КМА – канифольномалеиновый аддукт; ОКМА – аддукт КМА, модифицированный олеиновой кислотой; КТСМА – канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт; $K_{p, \text{пр}}$ – коэффициент растекаемости припоя.

По флюсующим свойствам известные и традиционные канифольные продукты, а также разработанные нами аддукты ТДМА превосходят традиционную канифоль СЖК.

Из данных табл. 1 следует, что флюсующая активность смол определяется в первую очередь величиной КЧ и находится по отношению к ней в прямой зависимости. Так, чем выше КЧ, тем выше S и тем ниже Θ .

Поэтому можно предположить, что аддукты ТДМА и канифольные продукты могут быть с успехом использованы в различных флюсующих материалах:

– высокая кислотность аддуктов ТДМА позволяет их использовать в традиционных бытовых органорастворимых флюсах;

– высокие пленкообразующие свойства и совместимость с полимерными материалами позволяют использовать терпеноидномалеиновые и канифольные продукты в лаках-флюсах для защиты паяемой поверхности печатных плат и в полимерных составах для защиты медных проволок монтажных проводов от окисления в процессе пайки и лужения;

– водорастворимые аминовые соли на основе аддуктов ТДМА могут быть использованы как флюсующие и антикоррозионные материалы для паяемых поверхностей.

Таким образом, продукты, полученные химическим модифицированием сосновой живицы – канифольные продукты и аддукты ТДМА – могут быть использованы при создании новых флюсующих материалов для радио-, электротехники и электроники.

Разработка и исследование свойств полимерных флюсующих составов, полученных с использованием канифоли, модифицированной глицерином. В литературе известны способы изготовления композиционных флюсов на основе канифоли и полимеров [8–11], обеспечивающих активность при пайке, антикоррозионную и адгезионную способность для изделий, законсервированных на период межоперационного хранения до монтажа или пайки.

Однако к недостаткам данных флюсующих составов можно отнести невысокие коррозионную стойкость и флюсующую активность. Поэтому актуальной становится разработка флюсующих составов, позволяющих частично или полностью заменить олово, применяемое в монтажных проводах типа НВ для лужения медных проволок.

В продолжение начатых исследований [8–11] мы разработали эффективную рецептуру флюсующего состава [12], состоящего из эввилена (сополимера этилена с винилацетатом), полиизобутилена, дибутилфталата и модифицированной канифоли.

Выбор глицерина в качестве модификатора канифоли был обусловлен тем, что такая модифицированная канифоль повышает флюсующую активность к меди и сплаву олова со свинцом, $T_{\text{пл}}$ флюса, способствует более полному смачиванию проволок токопроводящей жилы флюсом и замедляет процесс старения полимерной изоляции электрических проводов.

Химическое модифицирование канифоли глицерином с образованием триабиетата и частично тетраабиетата протекает по схеме, приведенной на рис. 3 [13]. Получение частично модифицированной канифоли глицерином проводили при $T_p = (280 \pm 5)^\circ\text{C}$.

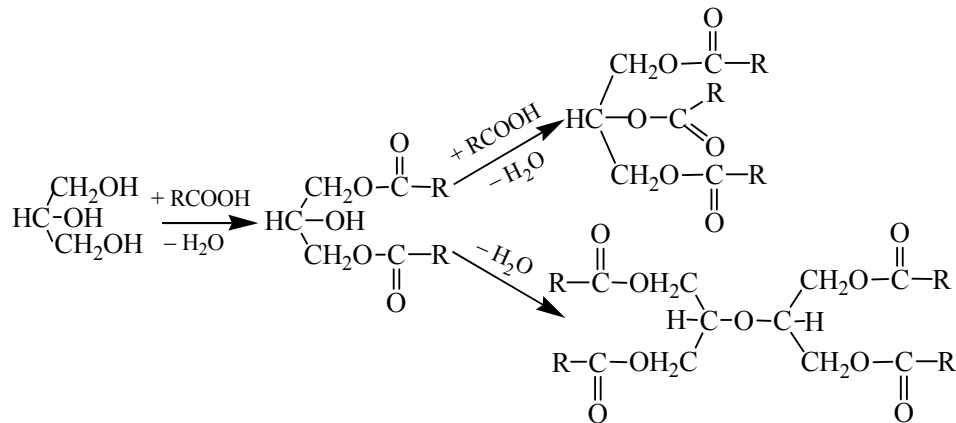


Рис. 3. Продукт взаимодействия смоляных кислот канифоли с глицерином

Флюсующую активность модифицированной канифоли определяли по методике, приведенной в работе [6].

Как видно из данных рис. 4, флюсующие свойства полученных продуктов всегда были выше флюсующих свойств исходной канифоли.

Наиболее резкое увеличение (в 1,5 раза) S наблюдается при химическом модифицировании канифоли СЖК 3,0 мас. % глицерина. При дальнейшем химическом модифицировании канифоли наблюдается незначительное снижение ее S . Так, при химическом модифицировании канифоли СЖК 4,0 мас. % глицерина S составила 150 мм^2 , а при модифицировании 5,0 мас. % – 140 мм^2 .

Следует отметить, что дальнейшая обработка канифоли глицерином изменяет ее физико-химические свойства: повышается T_p и v^{20} . Канифоль СЖК, модифицированная 1,0 мас. % глицерина и выше, не кристаллизуется из растворов в ацетоне, этаноле, толуоле и из других органических растворителей.

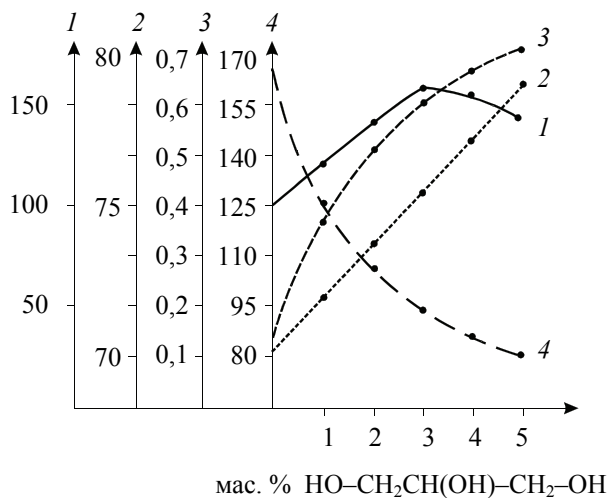


Рис. 4. Свойства канифоли, модифицированной различными количествами глицерина:
 1 – S , мм²; 2 – T_p , °С;
 3 – $v^{20} = 1 \cdot 10^2$, сСт; 4 – КЧ, мг КОН/г

Снижение КЧ и S можно объяснить увеличением содержания образующихся нейтральных веществ, связанных с декарбоксилированием смоляных кислот канифоли при температуре $(280 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Далее нами было изучено влияние времени модификации канифоли СЖК 3,0 мас. % глицерина на свойства получаемых продуктов.

Как видно из данных на рис. 5, оптимальным временем реакции модификации является 2 ч.

Так, например, S получаемого продукта имеет максимальное значение ($S = 155 \text{ мм}^2$). При дальнейшем увеличении времени реакции (до 4 ч) S начинает понижаться ($S = 150 \text{ мм}^2$), в то время как T_p и v^{20} продукта незначительно продолжают увеличиваться, а КЧ – уменьшаться.

Для повышения флюсующих свойств канифоли СЖК ($S = 155 \text{ мм}^2$), достаточно ее модифицировать 3,0 мас. % глицерина в течение 2 ч.

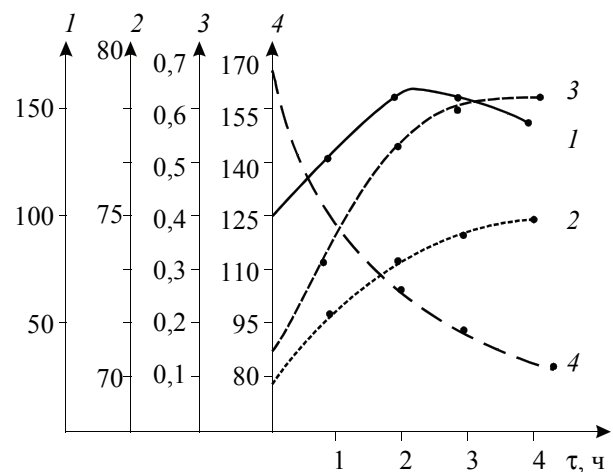


Рис. 5. Влияние продолжительности модификации сосновой живичной канифоли глицерином на свойства продуктов:
 1 – S , мм²; 2 – T_p , °С;
 3 – $v^{20} = 1 \cdot 10^2$ сСт; 4 – КЧ, мг КОН/г

Так как процесс получения модифицированной канифоли СЖК протекает при высокой температуре ($(280 \pm 5)^\circ\text{C}$), то СК при этом претерпевают необратимые химические превращения [13].

В связи с этим был изучен процесс химических превращений СК в условиях модификации канифоли СЖК 3,0 мас. % глицерина, так как такая модифицированная канифоль имела наиболее высокие флюсующие свойства.

Методом ГЖХ-анализа был определен их качественный и количественный состав [14].

Кинетика химических превращений СК в процессе частичной модификации канифоли СЖК глицерином представлена на рис. 6.

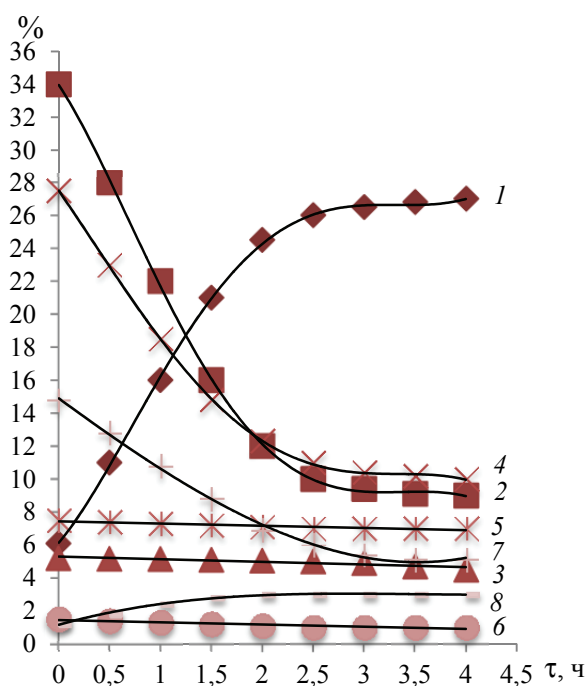


Рис. 6. Изменение состава смесей свободных смоляных кислот в процессе реакции, %:

- 1 — дегидроабиетиновая;
 2 — абиетиновая; 3 — изопимаровая;
 4 — левопимаровая и палюстровая;
 5 — пимаровая; 6 — сандаракопимаровая;
 7 — неоабиетиновая; 8 — дигидроабиетиновая

Как видно из данных рис. 6, содержание абиетиновой кислоты начинает быстро уменьшаться с 34,0% и к концу процесса модификации (через 2–3 ч) составляет 10,0%. Содержание левопимаровой, палюстровой и неоабиетиновой кислот постепенно уменьшается с 27,5 и 14,8% и к концу процесса модификации составляет соответственно 11,0 и 6,0%.

Содержание дегидроабиетиновой кислоты резко увеличивается с 6,1% и к концу процесса модификации составляет 26,0%. В этих условиях наблюдается незначительный рост дигидроабиетиновой кислоты, что составляет 3,0%.

Увеличение содержания дегидро- и дигидроабиетиновой кислот в продуктах равно уменьшению суммарного содержания абиетиновой, палюстровой, левопимаровой и неоабиетиновой кислот. Содержание пимаровой (7,5%), изопимаровой (5,2%) и сандаракопимаровой (1,5%) кислот в процессе модификации канифоли практически не изменяется.

Три кислоты неустановленного строения X_1 , X_2 , и X_3 [14], суммарное содержание которых в исходной смеси СК составляет 2,2%, в процессе реакции практически не изменяются.

Для выяснения целесообразности применения модифицированной глицерином канифоли СЖК в рецептуре флюсующего состава [12] были изучены его физико-механические свойства.

Результаты исследований представлены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, по совокупности параметров (паяемости, адгезии, пластичности и T_p) оптимальными рецептурами флюсующих составов являются рецептуры, содержащие 30–40 мас. % модифицированной канифоли СЖК (примеры 3–5).

Канифоль СЖК, модифицированная 3,0 мас. % глицерина, была названа канифолью флюсующей марки КМЖФ-1.

Состав, содержащий 30–40 мас. % канифоли КМЖФ-1, был назван антикоррозионным флюсующим составом марки САФ-1.

Таблица 2

Свойства флюсующих составов с различным содержанием канифоли СЖК, модифицированной 3,0 мас. % глицерина

Образец	Состав полимерной композиции, мас. %				Свойства полимерной композиции			
	Канифоль, модифицированная 3,0 мас. % глицерина	Полиизобутилен, мас. %	Сэвилен	Дибутилфталат	S_p , мм ²	Адгезия, кг/мм ²	Пластичность, %	T_p , °C
1	20	6	65	9	120	59	80	78
2	30	1	65	4	136	56	77	78
3	30	6	60	4	139	54	70	77
4	40	1	55	4	142	53	65	76

Окончание табл. 2

Образец	Состав полимерной композиции, мас. %				Свойства полимерной композиции			
	Канифоль, модифицированная 3,0 мас. % глицерина	Полиизобутилен, мас. %	Сэвилен	Дибутилфталат	S , мм ²	Адгезия, кг/мм ²	Пластичность, %	T_p , °С
5	40	3	55	2	141	52	60	76
6	40	6	50	4	140	48	55	75
7	50	3	45	2	147	45	50	74

Нами была разработана техническая документация на производство опытных партий КМЖФ-1 и САФ-1.

На экспериментальной установке, разработанной ИФОХ АН БССР совместно с Вологодским лесохимическим заводом (г. Вологда, Российская Федерация), была выпущена опытная партия САФ-1, которая успешно прошла испытания во ВНИИКП.

На ПО «Беларуськабель» (г. Мозырь, Республика Беларусь) была выпущена опытная партия монтажных проводов (30 км) марок МСВ и МСВМ сечением 0,2; 0,35; 0,75 мм² с покрытием скрученной медной и комбинированной (35% луженых и 65% медных проволок) жилами антикоррозионным флюсующим составом марки САФ-1.

Изготовленные провода прошли расширенные производственные испытания в ОТК ПО «Горизонт».

На основании проведенных испытаний была установлена возможность использования монтажных проводов с применением состава САФ-1 в качестве покрытия (вместо олова) в монтажно-сборочном производстве и соответствие требованиям, разработанным на провода монтажные самофлюсующиеся с пластмассовой изоляцией.

Применение состава САФ-1 в монтажных проводах взамен олова позволит для изготовителя: снизить расход олова или других припоев с 90 до 38 г/км; толщину изоляционного покрытия с 0,45 до 0,41 мм благодаря улучшению электроизоляционных свойств; трудоемкость, энергозатраты и количество линий технологического оборудования для лужения; для

потребителя: ликвидировать флюсование перед пайкой; на 5,2% снизить массу провода для сечения 0,35 мм²; на 30–40% увеличить скорость пайки; увеличить антикоррозионную стойкость и снизить влагопроницаемость изоляции; в 2–2,5 раза повысить электроизоляционные свойства изоляции; на 30–40% повысить надежность и длительность эксплуатации проводов.

Разработка и исследование свойств органо- и водорастворимых флюсующих составов, полученных с использованием терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов.

Разработанный органорастворимый флюс [15] представляет собой лак-флюс, предназначенный для защиты паяемой поверхности (печатной платы) в процессе пайки и на межоперационный период (более 12 ч).

Для повышения и сохранения флюсующей способности во времени лак-флюс в качестве пленкообразующего содержит поливинилацетат, а в качестве флюса – канифолетерпеномалеиновый аддукт при следующем соотношении компонентов: поливинилацетат – 20–35 мас. %; канифолетерпеномалеиновый аддукт – остальное. Флюс растворим в спиртах, эфирах, кетонах (20%-ный раствор).

Состав и активность разработанного лака-флюса приведены в табл. 3.

$K_{р.пр}$ определяли по методике, приведенной в работе [6].

Как видно из табл. 3, необходимое количество поливинилацетата составляет 25–30 мас. % (образцы 2–3). На выпуск опытной партии лака-флюса ЛФМ-1 разработана техническая документация.

Таблица 3

Состав и свойства разработанного флюса

Образец	Соотношение КТМА : поливинилацетат, мас. %	Свойства				
		Физические свойства	$K_{р.пр}$			Коррозионная активность
			после нанесения	через 12 ч	через 40 ч	
1	80 : 20	Пластичная масса коричневого цвета	2,0	2,0	2,0	Коррозия
2	75 : 25		1,9	1,9	1,9	Коррозия отсутствует
3	70 : 30		1,8	1,8	1,8	Коррозия отсутствует
4	65 : 35		1,4	1,4	1,4	Коррозия отсутствует

Таблица 4

Состав и свойства водорастворимого флюса

Образец	Состав флюса, мас. ч.				Свойства		
	Глицерин	Аммониевая соль КТМА	Катионоактивное ПАВ	Вода	S , мм ²	$K_{p,pp}$	Θ , °
1	25	5	0,5	100	69,3	1,8	29
2	25	10	1,0	100	99,6	2,6	15
3	25	15	1,0	100	106,8	2,8	13
4	25	20	1,5	100	112,3	2,95	10
5	25	25	1,5	100	95,0	2,5	22
6	25	20	2,0	100	90,0	2,3	26
7	25	20	2,5*	100	–	–	–

* В образце при 10-суточном хранении происходит выпадение катионоактивного ПАВ в виде белых кристаллов.

Водорастворимый флюс [16] предназначен для защиты паяемой поверхности от окисления в процессе пайки и лужения медных проволок провода, а также для снижения поверхностного натяжения на границе металл – припой – флюс и содержит, мас. ч.: глицерин – 25,0; четвертичную аммониевую соль – 1,0–1,5; аммониевую соль аддукта КТМА – 10–25; воду – 100,0.

Данные опытов приведены в табл. 4.

S , $K_{p,pp}$ и Θ определяли по методике, приведенной в работе [6].

Как видно из данных табл. 4, необходимое количество аммониевой соли КТМА и катионоактивного ПАВ, введенного во флюс, составляют соответственно 10–25 и 1,0–1,5 мас. % (образцы 2–5).

Использование этих компонентов в количестве, меньшем или большем оптимальных (образцы 1 и 6), сопровождается снижением активности флюса и смачиваемости металлов. Кроме того, с увеличением содержания катионоактивного ПАВ до 2,5 мас. % после 10 сут хранения наблюдается выпадение этого вещества в виде белых кристаллов (образец 7).

Разработанные составы флюсов (образцы 2–5) обладают большой активностью ($S = 95,0–112,3$ мм²). Использование данного флюса [16] позволяет повысить качество пайки за счет лучшей растекаемости припоя ($\Theta = 10–22^\circ$), что обеспечивает сплошное лужение медной проволоки провода и отсутствие коррозии.

На выпуск опытной партии водорастворимого флюсующего состава ВФС-1 разработана техническая документация.

Заключение. 1. Изучено влияние компонентов канифоли на ее флюсующую активность. Установлено, что варьируя групповой

состав канифоли, можно повышать ее флюсующую активность. Возрастание содержания смесей жирных кислот в канифоли СЖК до 15,0 мас. % сопровождается увеличением площади растекания припоя до 128 мм² и уменьшением краевого угла смачивания до 37,0° по сравнению с канифолью СЖК. При увеличении содержания жирных кислот от 15,0 до 30,0 мас. % величина площади растекания припоя повышается до 135 мм², а краевого угла смачивания снижается до 26°.

2. При увеличении содержания ангидридов смоляных кислот в образцах флюса от 0,2 до 1,0 мас. % величина площади растекания припоя снижается до 52 мм², а краевого угла смачивания увеличивается до 104°. При увеличении содержания ангидридов смоляных кислот от 1,0 до 5,0 мас. % величина площади растекания припоя снижается до 38 мм², а краевого угла смачивания увеличивается до 113°.

3. Разработана технология модифицированной канифоли СЖК марки КМЖФ-1 и антикоррозионного флюсующего состава марки САФ-1 на ее основе, а также техническая документация на производство канифоли КМЖФ-1 и состава САФ-1.

4. Разработаны рецептуры полимерных органических и водорастворимых флюсующих составов на основе терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов. Установлены их параметры. Разработана техническая документация на производство водорастворимых флюсующих составов. Опытные партии составов прошли положительные испытания на кабельных заводах и были рекомендованы к опытно-промышленному производству для предприятий радио- и электротехнической промышленности Республики Беларусь и стран ЕАЭС.

Список литературы

1. Синтез активных флюсующих материалов: отчет о НИР / ИФОХ АН БССР; рук.: И. И. Бардышев, В. М. Акулович. Минск, 1973. 150 с.

2. Вершук В. И., Гурич Н. А. Методы анализа сырья и продуктов канифольного производства. Л.: Гослесбумиздат, 1960. 190 с.
3. Справочник лесохимика / С. В. Чудинов [и др.]; под ред. С. В. Чудинова. М.: Лесная промышленность, 1987. 272 с.
4. Шляшинский Р. Г., Клюев А. Ю. Влияние жирных кислот на флюсующую активность канифоли // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1989. № 2. С. 15.
5. Шляшинский Р. Г., Клюев А. Ю. Зависимость флюсующей активности канифоли от количества ангидридов смоляных кислот // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1990. № 2. С. 10–11.
6. Лоцманов С. Н., Петрунин Н. Е., Фролов В. П. Справочник по пайке. М.: Машиностроение, 1975. 275 с.
7. Влияние нейтральных и окисленных веществ канифоли на ее флюсующую активность / Р. Г. Шляшинский [и др.] // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1987. № 6. С. 18–19.
8. Flux composition: pat. JP 55-81097 [Electronic resource] Publ. date: 18.06.1980. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=2890141A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19590609&DB=EPODOC&Locale=ru_ru (date of access: 20.09.2016).
9. Флюс для пайки проводов с изоляцией: а. с. SU 1354545. Оpubл. 28.06.1989.
10. Способ получения модифицированной канифоли: заявка SU 4169149. Оpubл. 20.11.1989.
11. Клюев А. Ю. Вторичные продукты на основе канифоли для электротехнической промышленности: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.04 / Ленингр. лесотехн. акад. Л., 1988. 20 с.
12. Флюс для пайки проводов с изоляцией: а. с. 1563082 СССР, МКИ5 В 23 К 35/363 № 4474603/31-27; заявл. 16.08.88 (Без права публикации в открытой печати).
13. Зандерман В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. М.: Лесная промышленность, 1964. 576 с.
14. Бардышев И. И., Булгаков А. Н., Ударов Б. Г. Газожидкостная хроматография метиловых эфиров смоляных кислот на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1970. Т. 6. С. 102–104.
15. Флюс для низкотемпературной пайки: а. с. 1745478 СССР, МКИ5 В 23 К 35/363; № 4808010/08; заявл. 13.02.90; опубл. 07.07.92. Открытия. Изобрет. № 25. С. 50–51.
16. Флюс для низкотемпературной пайки: пат. 2089367 РФ, МКИ6 В 23 К 35/363; № 93013412/08; заявл. 16.03.93; опубл. 10.09.97. Афицыйны бюл. № 25. С. 212.

References

1. Akulovich V. M. *Sintez aktivnykh flyusuyushchikh materialov* [Synthesis of active fluxing materials]. Minsk, 1973. 150 p.
2. 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 Publ., 1960. 190 p.
3. Chudinov S. V. *Spravochnik lesokhimika* [Handbook of wood chemist]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1987. 272 p.
4. Shlyashinskiy R. G., Kluev A. Yu. Influence of fatty acids on the fluxing activity of rosin. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and wood-chemical industry], 1989, no. 2, p. 15 (In Russian).
5. Shlyashinskiy R. G., Kluev A. Yu. Dependence of rosin fluxing activity on the amount of resin acid anhydrides. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and wood-chemical industry], 1990, no. 2, pp. 10–11 (In Russian).
6. Lotsmanov S. N., Petrunin N. E., Frolov V. P. *Spravochnik po payke* [Soldering guide]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1975. 275 p.
7. Shlyashinskiy R. G. Influence of neutral and oxidized substances of rosin on its fluxing activity. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and wood-chemical industry], 1987, no. 6, pp. 18–19 (In Russian).
8. Taguchi Akitoshi, Kobata Yukitsugu. Flux composition: pat. JP 55-81097. Publ. date 18.06.1980. Available at: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=2890141A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19590609&DB=EPODOC&Locale=ru_ru (accessed 20.09.2016).
9. Belyy D. I., Potapova S. S., Izrailev A. E. *Flus dlya payki provodov s izolyatsiyey* [Flux for soldering insulated wires]. Certificate of authorship SU, no. 1354545, 1989.
10. Shlyashinskiy R. G., Belyy D. I., Izrailev A. E. *Sposob polucheniya modifitsirovannoy kanifoli* [Method for obtaining modified rosin]. Request SU, no. 4169149, 1989.

11. Kluev A. Yu. *Vtorichnyye produkty na osnove kanifoli dlya elektrotekhnicheskoy promyshlennosti: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk* [Rosin-based secondary products for the electrical industry: abstract of thesis PhD (Engineering)]. Leningrad, 1988. 20 p.

12. Shlyashinskiy R. G., Belyy D. I., Izrailev A. E., Tupikov M. G., Novikov V. T., Puyat S. S., Popova T. V., Kir'yanov R. N., Pahomenkova N. N., Kluev A. Yu., Elizarov A. P., Stromskiy A. S., Balgin V. G., Shevelev V. V. *Flus dlya payki provodov s izolyatsiyey* [Flux for soldering insulated wires]. Certificate of authorship SU, no. 1563082, 1990.

13. Zanderman V. *Prirodnyye smoly, skipidary, tallovoe maslo* [Natural resins, turpentine, tall oil]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1964. 576 p.

14. Bardyshev I. I., Bulgakov A. N., Udarov B. G. Gas-liquid chromatography of methyl esters of resin acids on a chromatograph with a flame ionization. *Vesti Natsional'noy akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk* [News from the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Science Series], 1970, vol. 6, pp. 102–104 (In Russian).

15. Shlyashinskiy R. G., Kluev A. Yu., Valendo A. Ya., Belyy D. I., Izrailev A. E., Kluev Yu. P., Novikov V. T., Svalov G. G., Erdman A. A., Stromskiy A. S., Puyat S. S., Kraskina E. R., Nikulyonok T. V., Antonovich I. V. *Flus dlya nizkotemperaturnoy payki* [Flux for low temperature brazing]. Certificate of authorship SU, no. 1745478, 1992.

16. Shlyashinskiy R. G., Kluev A. Yu., Kulevskaya I. V., Soldatov V. S., Titov A. I., Izrailev A. E., Puyat S. S., Novitskaya L. V., Stromskiy A. S., Zelenina R. I., Antonovich I. V. *Flus dlya nizkotemperaturnoy payki* [Flux for low temperature brazing]. Patent RF, no. 2089367, 1997.

Информация об авторе

Клюев 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 of 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 11.11.2020

УДК 676.262.014

**Т. В. Чернышева, Н. В. Черная, С. А. Гордейко,
С. В. Карпова, О. А. Мисюров, С. А. Дашкевич**
Белорусский государственный технологический университет

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКИСЛЕННЫХ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ТЕРМООКИСЛЕНИЯ КАНИФОЛИ

Смоляные кислоты канифоли в процессе модифицирования и нейтрализации дополнительно подвергаются частичной термоокислительной деструкции, что влияет на их структуру и физико-химические свойства. Эти процессы усиливаются в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности (кобальта Co^{2+} , железа Fe^{2+} , никеля Ni^{2+} , марганца Mn^{2+} и хрома Cr^{3+}). Последние способны самопроизвольно переходить в реакционную смесь из стенок оборудования, изготовленного из легированной стали. Этому способствуют температура 150–250°C и продолжительность процессов модифицирования, а также присутствие «следов» влаги. Отсутствие в современной литературе информации о влиянии протекающего процесса термоокислительной деструкции на структуру и физико-химические свойства смоляных кислот канифоли не позволяют повысить эффективность процессов модифицирования и нейтрализации, что обуславливает необходимость проведения в этом направлении исследования, результаты которого представляют научный и практический интерес.

Разработана методика определения степени термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли в зависимости от условий процесса термоокисления. Установлено, что термоокисление в присутствии кислорода воздуха и «следов» влаги приводит к появлению окисленных смоляных кислот преимущественно (60–70%) низкой степени окисления. Эти кислоты содержат в своем составе одну или несколько гидроксильных групп и являются оксикислотами, что приводит к уменьшению кислотного и йодного чисел на 9,2 мг КОН/г и 5,8 г $\text{J}_2/100$ соответственно и увеличению температуры размягчения канифоли на 5,9°C. Дополнительное введение в реакционную смесь катионов металлов переменной валентности приводит к образованию в преобладающих количествах (55–60%) окисленных смоляных кислот более высокой степени окисления. Эти кислоты имеют более ненасыщенный характер и содержат одну или несколько кетонных групп.

Определена динамика накопления окисленных веществ канифоли в зависимости от природы катиона металла переменной валентности. Установлено, что наибольшая скорость накопления окисленных веществ наблюдается в присутствии катионов Co^{2+} , а наименьшая – в присутствии катионов Cr^{3+} .

Установлено, что процесс термоокисления, протекающий при температуре 220°C в течение 5 ч, усиливается в присутствии катионов металлов переменной валентности, что приводит к ухудшению физико-химических свойств канифоли. Об этом свидетельствуют уменьшение кислотного числа канифоли на 20,7 мг КОН/г, увеличение ее йодного числа на 20,0 г $\text{J}_2/100$, повышение температуры размягчения на 7,4°C и ухудшение цветности на 7–8 эталонов цветности.

Ключевые слова: канифоль, смоляные кислоты, термоокисление, структура, динамика, спектроскопия.

Для цитирования: Чернышева Т. В., Черная Н. В., Гордейко С. А., Карпова С. В., Мисюров О. А., Дашкевич С. А. Изучение структуры и физико-химических свойств окисленных смоляных кислот в зависимости от условий процесса термоокисления канифоли // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 163–171.

**T. V. Chernysheva, N. V. Chernaya, S. A. Gordeiko,
S. V. Karpova, O. A. Misurov, S. A. Dashkevich**
Belarusian State Technological University

STUDY OF STRUCTURE AND PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OXIDIZED RESIN ACIDS DEPENDING ON FROM THE CONDITIONS OF THE PROCESS OF THERMAL OXIDATION OF ROSIN

Resin acids in the process of modification and neutralization of rosin additionally undergo partial thermal-oxidative degradation, which affects their structure and physical and chemical properties. These processes are enhanced in the presence of air oxygen and cations of metals of variable valence (cobalt Co^{2+} , iron Fe^{2+} , nickel Ni^{2+} , manganese Mn^{2+} , and chromium Cr^{3+}). The latter can spontaneously pass into the reaction mixture from the walls of equipment made of alloy steel. This is facilitated by a temperature of 150–250°C and the duration of the modification processes, as well as the presence of

"traces" of moisture. The lack of information in the modern literature on the effect of the ongoing process of thermo-oxidative degradation on the structure and physical and chemical properties of resin acids can not improve the efficiency of modification and neutralization processes, which makes it necessary to conduct research in this direction, the results of which are of scientific and practical interest.

A method has been developed for determining the degree of thermal-oxidative degradation of rosin resin acids depending on the conditions of the thermal oxidation process. It was found that thermal oxidation in the presence of air oxygen and "traces" of moisture leads to the appearance of oxidized resin acids mainly (60–70%) of a low degree of oxidation. These acids contain one or more hydroxyl groups and are oxyacids, which leads to a decrease in the acid and iodine numbers by 9.2 mg KOH/g and 5.8 g J₂/100, respectively, and an increase in the softening temperature of rosin by 5.9°C. Additional introduction of metal cations of variable valence into the reaction mixture leads to the formation of oxidized resin acids of a higher degree of oxidation in predominant amounts (55–60%). These acids are more unsaturated and contain one or more ketone groups.

The dynamics of accumulation of oxidized rosin substances depending on the nature of the metal cation of variable valence is determined. It was found that the highest rate of accumulation of oxidized substances is observed in the presence of Co²⁺ cations, and the lowest – in the presence of Cr³⁺ cations.

It was found that the process of thermal oxidation, which occurs at a temperature of 220°C for 5 hours, increases in the presence of metal cations of variable valence, which leads to a deterioration of the physical and chemical properties of rosin. This is evidenced by a decrease in the acid number of rosin by 20.7 mg KOH/g, an increase in its iodine number by 20.0 g J₂/100, an increase in the softening temperature of 7.4°C and a deterioration in color by 7–8 color standards.

Key words: rosin, resin acids, thermal oxidation, structure, dynamics, spectroscopy.

For citation: Chernysheva T. V., Chernaya N. V., Gordeiko S. A., Karpova S. V., Misyurov O. A., Dashkevich S. A. Study of structure and physical and chemical properties oxidized resin acids depending on from the conditions of the process of thermal oxidation of rosin. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 163–171 (In Russian).

Введение. В настоящее время канифоль (живичная и талловая) является незаменимой сырьевой базой для получения на ее основе модифицированных продуктов, отличающихся структурой, физико-химическими свойствами, областью применения. Многотоннажными потребителями таких продуктов выступают предприятия целлюлозно-бумажной, лакокрасочной, полиграфической, резинотехнической, химической, электро- и радиотехнической, мебельной, пищевой, строительной, автомобильной, автотракторной и других отраслей промышленности. Химический состав канифоли оказывает существенное влияние на ее физико-химические свойства и область применения.

Целлюлозно-бумажная промышленность является одним из крупнейших потребителей различных видов канифоли и продуктов ее модификации. К основным ее компонентам относятся смоляные кислоты, которые представляют собой трудноразделимую смесь дитерпеновых монокарбоновых кислот состава C₁₉H₂₉COOH, отличающихся друг от друга структурой, числом и положением двойных связей. Содержание смоляных кислот изменяется от 75 до 95% в зависимости от вида канифоли [1, 2].

Для большинства потребителей неприемлемыми являются такие свойства канифоли, как низкая температура размягчения, высокое кислотное число, недостаточные влагустойчивость и мягкость, а также склонность к кристаллизации. Особое значение имеет склон-

ность смоляных кислот к окислению в присутствии кислорода воздуха и каталитических соединений. Нежелательные окислительные процессы усиливаются, во-первых, при увеличении срока хранения канифоли и, во-вторых, при термическом воздействии на смоляные кислоты в реакторе при проведении процессов модифицирования и нейтрализации [3].

Отрицательные свойства канифоли вынуждают большинство ее потребителей использовать это ценное вещество в виде производных, к числу которых относятся эфиры, амиды, резинаты и т. д. Негативные свойства канифоли усиливают, по нашему мнению, способность ее смоляных кислот подвергаться термоокислительной деструкции в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности. Основными причинами попадания их в реакционную смесь являются, во-первых, используемые производственные воды (содержат соли временной и постоянной жесткости) и, во-вторых, десорбция из поверхностных слоев (стенок) оборудования и трубопроводов (изготовлены из различных видов легированной стали). Во втором случае количество катионов металлов переменной валентности является незначительным.

Однако их присутствие в реакционной смеси изменяет структуру и физико-химические свойства смоляных кислот из-за протекающего процесса термоокислительной деструкции, усиливающейся в присутствии кислорода воздуха [4].

В настоящее время в научной и технической литературе отсутствует информация о влиянии продуктов термоокислительной деструкции смоляных кислот, протекающей в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности, на состав и физико-химические свойства канифоли.

Основной нерешенной научной проблемой является отсутствие конкретных знаний о свойствах окисленных смоляных кислот канифоли, динамике их накопления и их строении.

Цель исследования – разработка методики определения степени термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли в зависимости от условий процесса термоокисления и использование ее для изучения влияния процесса термоокисления на динамику накопления.

Для достижения поставленной цели решены следующие основные задачи:

- разработка методики, позволяющей определить степень термоокислительных превращений смоляных кислот канифоли, полученных при разных условиях окисления;

- изучение физико-химических свойств смоляных кислот канифоли, окисленных в различных условиях;

- исследование динамики накопления окисленных смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности.

Предметом исследования являлся процесс термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли, протекающий в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности (кобальта Co^{2+} , железа Fe^{2+} , никеля Ni^{2+} , марганца Mn^{2+} и хрома Cr^{3+}).

Основная часть. Объектом исследования являлись окисленные смоляные кислоты живичной канифоли.

Исходная живичная канифоль представляла собой стекловидную массу янтарного цвета и

имела следующие физико-химические свойства: кислотное число – 174,5 мг КОН/г, температура размягчения – 70°C, массовая доля неомыляемых веществ – 6,0%, интенсивность окраски – X, Wg эталонов цветности, йодное число – 118,5 г $\text{J}_2/100$. Содержание окисленных веществ составляло 5,45%.

Процесс термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли моделировали в лабораторных условиях. Исследования проводили при разных условиях окисления:

- обычное термическое воздействие;
- термоокисление в присутствии кислорода воздуха;

- термоокисление в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности – кобальта Co^{2+} , железа Fe^{2+} , никеля Ni^{2+} , марганца Mn^{2+} и хрома Cr^{2+} .

Продувку воздуха в расплавленную канифоль осуществляли с помощью воздухоподводяного устройства Air-pump AC-1000. Скорость подачи кислорода воздуха составляла 650 $\text{см}^3/\text{мин}$. Реагенты, содержащие катионы металлов переменной валентности, вводили в количестве 0,1 мас. % в пересчете на катион металла.

Изучение процессов термоокисления смоляных кислот канифоли проводили при температуре 200 и 220°C в течение 5 ч.

Физико-химические свойства продуктов окисления смоляных кислот канифоли определяли по известным методикам [5, 6] и характеризовали такими показателями, как кислотное и йодное числа, температура размягчения, цветность и содержание окисленных веществ.

ИК-спектры исследуемых образцов канифоли получали и анализировали по известным методикам [7–10].

Результаты и их обсуждение. Результаты исследования представлены в таблице.

Физико-химические свойства продуктов окисления смоляных кислот канифоли в зависимости от условий окисления

Условие процесса окисления		Физико-химические показатели				
Температура, °C	Продолжительность, ч	Кислотное число, мг КОН/г	Йодное число, г $\text{J}_2/100$	Температура размягчения, °C	Интенсивность окраски (эталон цветности)	Содержание окисленных веществ, %
Термическое воздействие						
200	5	170,5	116,3	72,1	J, H	7,83
220	5	169,4	116,9	73,2	H, G	9,65
Термоокисление кислородом воздуха						
200	5	166,5	114,5	75,4	F, E	17,84
220	5	165,3	112,7	75,9	E, D	18,05
Термоокисление кислородом воздуха в присутствии катионов металлов переменной валентности (на примере катионов Co^{2+})						
200	5	154,7	137,1	77,0	D	19,17
220	5	153,8	138,5	77,4	D, B	19,56

Из данных таблицы следует, что условия окисления значительно влияют на качественный и количественный состав продуктов окисления канифоли.

Обычное термическое воздействие при температурах 200 и 220°C приводит к незначительному ухудшению физико-химических свойств смоляных кислот канифоли.

Однако термоокисление в присутствии кислорода воздуха в течение 5 ч при температуре 220°C приводит, во-первых, к уменьшению кислотного и йодного чисел на 9,2 мг КОН/г и 5,8 г J₂/100 соответственно и, во-вторых, к увеличению температуры размягчения на 5,9°C. В этих же условиях цветность канифоли соответствует эталонам E, D, что по шкале цветности позволяет отнести ее к канифоли II сорта. Содержание окисленных веществ возрастает в 3,3 раза.

Присутствие в реакционной смеси катионов металлов переменной валентности (на примере катионов Co²⁺) приводит к дальнейшему снижению кислотного числа до 153,8 мг КОН/г (200°C) и увеличению температуры размягчения до 77,4°C (220°C).

Следует отметить, что в условиях термоокисления в присутствии катионов Co²⁺ наблюдается увеличение йодного числа на 18,6 г J₂/100 (200°C) и 20,0 г J₂/100 (220°C) в сравнении с исходной канифолью. Это позволяет предположить, что продукты окисления канифоли в данных условиях имеют более ненасыщенный характер. Полученные в этих условиях образцы окисленной канифоли имеют более темную окраску, что соответствует эталоном D, B.

Содержание окисленных веществ возрастает в этом временном интервале в 3,52 (200°C) и 3,65 (220°C) раза. Эти данные свидетельствуют об увеличении скорости протекающих термоокислительных процессов в присутствии катализирующих агентов, к числу которых относятся катионы металлов переменной валентности.

С целью изучения влияния активирующих агентов на скорость протекающих термоокислительных процессов и изучения динамики накопления окисленных веществ исследования проводились с каждым агентом отдельно при температуре 200°C в течение 5 ч с продувкой кислородом воздуха. Через каждый час отбирали пробы и определяли концентрацию окисленных смоляных кислот в продуктах окисления.

Динамика накопления окисленных смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха и исследуемых катионов переменной валентности представлена на рис. 1.

Присутствие кислорода воздуха и особенно катионов металлов переменной валентности при-

водит к возрастанию скорости процессов термоокисления, приводящих к образованию окисленных смоляных кислот. Динамика их накопления (рис. 1) зависит от вида присутствующих катионов кобальта Co²⁺ (кривая 1), железа Fe²⁺ (кривая 2), никеля Ni²⁺ (кривая 3), марганца Mn²⁺ (кривая 4) и хрома Cr³⁺ (кривая 5).

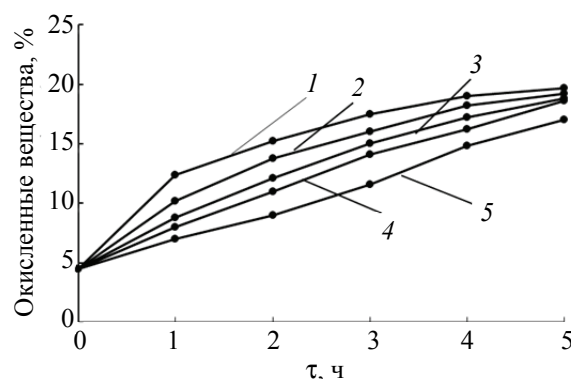


Рис. 1. Динамика накопления окисленных смоляных кислот при термоокислении канифоли (200°C) в присутствии кислорода воздуха (0,1 мас. % исследуемых катионов металлов переменной валентности: 1 – Co²⁺; 2 – Fe²⁺; 3 – Ni²⁺; 4 – Mn²⁺; 5 – Cr³⁺

Из рис. 1 видно, что увеличение времени нахождения в реакционной смеси каждого исследуемого катиона приводит к увеличению концентрации окисленных смоляных кислот. Установлено, что после первого часа термоокисления концентрация окисленных веществ, образовавшихся в присутствии катионов Co²⁺, превышает в 1,8 раза концентрацию окисленных веществ, образовавшихся в присутствии катионов Cr³⁺.

После трех часов протекания процесса термоокисления содержание окисленных веществ при этом же сравнении увеличивается в 1,5 раза, а после пяти часов выдержки – в 1,2 раза. После пяти часов термоокисления смоляных кислот канифоли в присутствии катионов Co²⁺ в реакционной смеси присутствует в 4,4 раза больше окисленных веществ, чем в исходном образце, а в присутствии катионов Cr³⁺ – только в 3,8 раза. Эти данные свидетельствуют о том, что наибольшая скорость протекания реакции окисления достигается в первые часы, а к пятому часу – заметно уменьшается. В исследуемых реакционных смесях наибольшую каталитическую активность проявляют катионы Co²⁺, а наименьшую – катионы Cr³⁺. Принципы концепции механизма термоокислительной деградации смоляных кислот канифоли сводятся, по нашему мнению, к образованию окси- или оксо-соединений, содержащих спиртовую или кетонную группу. Полученные нами данные не противоречат, а наоборот, дополняют известные [11]. Обра-

зованию этих соединений предшествует, благодаря активному кислороду, возникновение пероксидных и гидропероксидных соединений. Последние разлагаются с образованием вторичных продуктов окисления, представляющих собой оксиды оксокислоты.

Образовавшиеся оксикислоты отличаются степенью окисления. Их структура и динамика накопления зависят от условий процессов окисления и самоокисления, протекание которых провоцируют кислород воздуха, присутствующие катионы металлов переменной валентности, температура (150–250°C и более), «следы» влаги и продолжительность воздействия. Условно их можно разделить на две группы: оксикислоты низкой степени окисления и оксикислоты высокой степени окисления.

Установлено [11], что к оксикислотам низкой степени окисления можно отнести оксикислоты смоляных кислот канифоли, имеющие общие эмпирические формулы $C_{20}H_{30}O_4$, $C_{20}H_{32}O_4$, $C_{20}H_{32}O_5$, $C_{20}H_{28}O_5$, $C_{20}H_{30}O_5$.

К оксикислотам высокой степени окисления можно отнести окисленные смоляные кислоты, имеющие общие эмпирические формулы состава $C_{20}H_{30}O_6$, $C_{15}H_{20}O_6$, $C_{20}H_{26}O_6$, $C_{20}H_{26}O_7$ [13].

Окисленные смоляные кислоты содержат гидроксильные и кетонные группы. Кислоты низкой степени окисления содержат в основном гидроксильные группы. Этим можно объяснить снижение показателей кислотного и йодного чисел, а также увеличение температуры размягчения.

По нашему мнению, и исходя из литературных источников [12, 14], в условиях термо-

окисления в присутствии кислорода воздуха и следов влаги при окислении смоляных кислот, когда температура достигает 200°C и более, образуются преимущественно кислоты низкой степени окисления. Содержание их может достигать 60–70% от массы всех окисленных кислот в зависимости от условий окисления.

Присутствие в реакционной смеси катионов металлов переменной валентности в сочетании с температурным фактором, наличием кислорода воздуха и «следов» влаги могут несколько изменить механизм образования оксикислот в сторону образования оксокислот, содержащих кетонные группы, что способствует переходу оксикислот низкой степени окисления в более высокую степень окисления. Наличие большего количества двойных связей в образовавшихся оксикислотах является, по нашему мнению, основной причиной увеличения йодного числа в продуктах окисления канифоли, полученных в исследуемых условиях.

Важным показателем качества канифоли является интенсивность ее окраски. В исследуемых условиях окисления канифоли отмечено снижение показателей цветности на 7–8 эталонов (по шкале цветности), что приводит к заметному ухудшению ее физико-химических свойств канифоли. Это объясняется присутствием в структуре окисленных смоляных кислот хиноидной группы, придающей темную окраску полученным оксикислотам.

Для последующей идентификации окисленных смоляных кислот дальнейшее исследование исследуемых образцов проводили с использованием ИК-спектров (рис. 2).

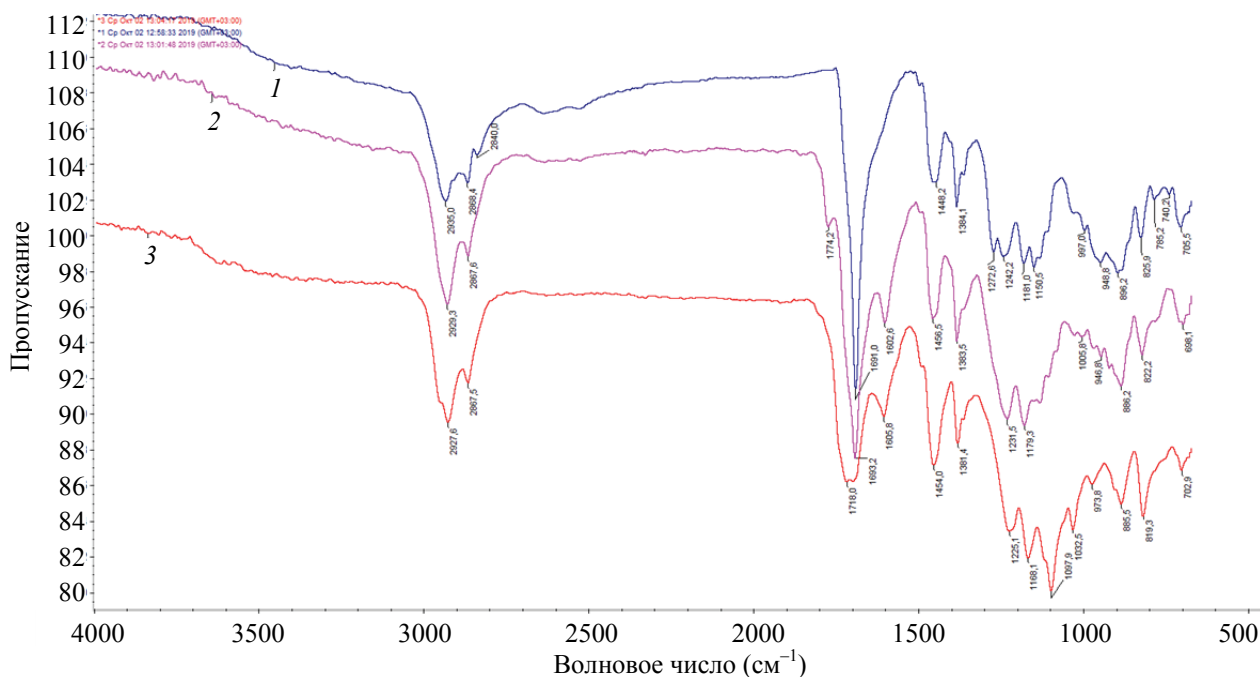


Рис. 2. ИК-спектры образцов исходной (1) и окисленной (2, 3) канифоли

Их получали для смоляных кислот исходной канифоли (ИК-спектр 1) и оксикислот, образовавшихся и выделенных, во-первых, после термоокисления канифоли с продувкой кислородом воздуха (ИК-спектр 2) и, во-вторых, после термоокисления канифоли в присутствии катионов металлов переменной валентности (в частности, катионов Co^{2+}) и с продувкой кислородом воздуха (ИК-спектр 3). В ИК-спектре смоляных кислот исходной канифоли (ИК-спектр 1), представленном на рис. 2, наблюдаются следующие основные полосы поглощения, относящиеся к колебаниям различных фрагментов структуры фенантренового скелета смоляных кислот канифоли:

2840 и 2935 cm^{-1} – валентные колебания C–H-связей метиленовых и метильных групп фенантренового скелета смоляных кислот канифоли;

1691 cm^{-1} – характеристическая полоса валентных колебаний C=O-группы в карбоксильной группе COOH для ненасыщенных кислот;

1448, 1384, 1363 cm^{-1} – группа полос поглощения, характеризующая деформационные (плоские ножничные) колебания C–H-связи метиленовых и метильных групп фенантренового скелета смоляных кислот канифоли;

1272 cm^{-1} – валентные колебания C–O-связи в карбоксильной группе;

1242, 1181 cm^{-1} – деформационные скелетные колебания гем-диметильных групп соляных кислот канифоли.

В ИК-спектрах окисленных смоляных кислот канифоли (ИК-спектры 2 и 3), представленных на рис. 2, наблюдаются полосы поглощения в области 2929–2867 cm^{-1} , характеризующие валентные симметричные и асимметричные колебания C–H-связей метиленовых групп. Однако в ИК-спектре 3 на полосе 2927 cm^{-1} появляется плечо 2942 cm^{-1} , что свидетельствует, вероятно, о более ненасыщенном характере смоляных кислот канифоли, так как эта область более характерна для непредельных соединений.

Для обнаруженной области карбонильного поглощения можно отметить следующее: полосы поглощения карбонильного углерода при 1693 cm^{-1} с плечом при 1774 cm^{-1} (ИК-спектр 2), а также при 1718 cm^{-1} (ИК-спектр 3). Эти полосы поглощения смещены в более высокочастотную область в сравнении с ИК-спектром 1, что является характерным для поглощения карбонильного углерода альдегидной или кетонной группы. Это подтверждает наши предположения о том, что в состав окисленных смоляных кислот канифоли входят оксикислоты, содержащие альдегидные или кетонные группы. Это свидетельствует о том, что при окислении смоляных кислот канифоли в присутствии

катионов металлов переменной валентности образуются оксикислоты более высокой степени окисления.

В ИК-спектрах 2 и 3 присутствуют новые полосы поглощения, в отличие от ИК-спектра 1, при 1602 (2) и 1605 cm^{-1} (3). Эти области поглощения характерны для карбонильного углерода, присущего хиноидной группе.

Присутствие *n*-хиноидной группы придает окисленной канифоли темную окраску, что подтверждается экспериментальными исследованиями.

Характерным отличием ИК-спектров 2 и 3 от ИК-спектра 1 является появление новых полос поглощения при 1097 и 1032 cm^{-1} , которые могут быть присущи деформационным колебаниям C–O-связи в гидроксильной группе –OH, причем в ИК-спектре 3 они являются более выраженными. Это может быть подтверждением присутствия в структуре молекул окисленных смоляных кислот канифоли гидроксильных групп.

Остальные полосы поглощения в области 970–700 cm^{-1} являются деформационными колебаниями основных полос поглощения, описанных выше.

Таким образом, динамика накопления окисленных веществ канифоли зависит не только от условий протекающего процесса термоокисления, но и от природы катиона металла переменной валентности. Установлено, что наибольшая скорость накопления окисленных веществ наблюдается в присутствии катионов Co^{2+} , а наименьшая – в присутствии катионов Cr^{3+} .

Показано, что процесс термоокисления, протекающий при температуре 220°C в течение 5 ч, усиливается в присутствии катионов металлов переменной валентности, что приводит к ухудшению физико-химических свойств канифоли. Об этом свидетельствуют уменьшение кислотного числа канифоли на 20,7 мг КОН/г, увеличение ее йодного числа на 20,0 г $\text{J}_2/100$, повышение температуры размягчения на 7,4°C и ухудшение цветности на 7–8 эталонов цветности.

Заключение. Для проведения исследования разработана методика, позволяющая определить степень термоокислительных превращений смоляных кислот канифоли, полученных при разных условиях окисления.

Установлено, что термоокислительные превращения смоляных кислот канифоли приводят к образованию окси- или оксосоединений, содержащих в своем составе гидроксильные и (или) кетонные группы. Они имеют различную степень окисления, что подтверждается комплексом проведенного исследования, включая данные ИК-спектроскопии. Результаты исследования позволили сделать следующие основные выводы.

Во-первых, в условиях термоокисления с продувкой кислородом воздуха образуются преимущественно оксикислоты низкой степени окисления, имеющие общие эмпирические формулы $C_{20}H_{50}O_4$, $C_{20}H_{32}O_4$, $C_{20}H_{32}O_5$, $C_{20}H_{28}O_5$, $C_{20}H_{30}O_5$ и содержащие одну или несколько гидроксильных групп.

Во-вторых, термоокислительные превращения смоляных кислот канифоли в присутствии катионов металлов переменной валентности и кислорода воздуха приводят к образованию оксикислот более высокой степени окисления. Эти кислоты имеют общие эмпирические формулы $C_{20}H_{30}O_6$, $C_{20}H_{26}O_6$, $C_{20}H_{26}O_7$ и др., содержат в своей структуре одну или несколько кетонных групп. Эти кислоты имеют ненасыщенный характер, о чем свидетельствует увеличение значений йодного числа на 20,0 г $J_2/100$ (на примере катионов Co^{2+} при температуре 220°C).

В-третьих, динамика накопления окисленных веществ канифоли изучена в присутствии пяти видов катионов металлов переменной валентности (кобальта Co^{2+} , железа Fe^{2+} , никеля Ni^{2+} , марганца Mn^{2+} и хрома Cr^{3+}). Установлено, что нахождение в реакционной смеси каждого из исследуемых катионов приводит к возрастанию скорости термоокислительных процессов, о чем свидетельствует накопление окисленных веществ в единицу времени. Скорость накопления их разная. Получено, что процесс термо-

окисления, протекающий в течение 5 ч в присутствии катионов Co^{2+} , увеличивает содержание окисленных веществ по сравнению с исходным образцом канифоли в 4,4 раза, а в присутствии катионов Cr^{3+} – только в 3,8 раза.

В-четвертых, термоокислительные превращения смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха, «следов» влаги и особенно катионов металлов переменной валентности приводят к изменению ее качественного и количественного состава, так как в продуктах окисления содержатся окисленные смоляные кислоты. Все это приводит к ухудшению физико-химических свойств канифоли. Получено, что термоокисление канифоли в присутствии кислорода воздуха в течение 5 ч при температуре 220°C приводит, во-первых, к уменьшению кислотного и йодного чисел на 9,2 мг КОН/г и 5,8 г $J_2/100$ соответственно и, во-вторых, к увеличению температуры размягчения на 5,9°C. В этих же условиях цветность канифоли соответствует эталонам Е, D, что по шкале цветности позволяет отнести ее к канифоли II сорта. Содержание окисленных веществ возрастает в 3,3 раза. Дополнительное присутствие в реакционной смеси катионов металлов переменной валентности (исследование проведено на примере катионов Co^{2+}) приводит к дальнейшему снижению кислотного числа канифоли до 153,8 мг КОН/г и увеличению температуры ее размягчения до 77,4°C.

Список литературы

1. Славинский А. К. Технология лесохимических производств. М.: Лесная промышленность, 1970. 341 с.
2. Журавлев П. И. Канифоль, скипидар и продукты их переработки. М.: Лесная промышленность, 1988. 71 с.
3. Черная Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 1. С. 76–90.
4. Черная Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона: монография. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.
5. Вершук Н. И., Гурич Н. А. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства. М.: Гослесбумиздат, 1960. 190 с.
6. Справочник химика / С. В. Чудинов [и др.]. М.: Лесная промышленность, 1987. 272 с.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. С. 23–26, 53–54.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ин. лит-ры, 1963. 56 с.
9. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. С. 300–318.
10. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Изд-во ин. лит-ры, 1961. 56 с.
11. Малевская С. С. О самоокислении смоляных кислот кислородом воздуха // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1987. № 7. С. 5–7.
12. Жильников В. И., Хлопотунов Г. Ф. Модифицированная канифоль. М.: Лесная промышленность, 1968. С. 28–29.
13. Седов А. В. Роль окисления канифоли в производстве клееных видов бумаги // Бумажная промышленность. 1975. № 8. С. 11–14.
14. Enoki A., Kitao K. Autoxidation of Resin Acids. Photooxidation of Abietic Acid // Mokuzai Gakkaishi. 1975. Vol. 21, No. 2, P. 101–106.

References

1. Slavinsky A. K. *Tekhnologiya lesokhimicheskikh proizvodstv* [Technology of forest chemical production]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1970, 341 p.
2. Zhuravlev P. I. *Kanifol', skipidar i produkty ikh pererabotki* [Rosin, turpentine and products of their processing]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 71 p.
3. Chernaya N. V. Conceptual development of the theory and technology of sizing paper and cardboard with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (In Russian).
4. Chernaya N. V. *Teoriya i tekhnologiya kleennykh vidov bumagi i kartona: monografiya* [Theory and technology of glued types of paper and cardboard: monograph]. Minsk, BGTU Publ., 2009. 394 p.
5. Vershuk V. I., Gurich N. A. *Metody analiza syr'ya i produktov kanifol'no-skipidarnogo proizvodstva* [Methods of analysis of raw materials and products of rosin and turpentine production]. Moscow, Goslesbumizdat Publ., 1960. 190 p.
6. Chudinov S. V., Trofimov A. N., Uzlov G. A. [et al.] *Spravochnik khimika* [Chemist's handbook]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1987. 272 p.
7. Nakanishi K. *Infrakrasnye spektru i stroenie organicheskikh soedineniy* [Infrared spectra and structure of organic compound]. Moscow, Mir Publ., 1965. Pp. 23–26, 53–54.
8. Bellamy L. *Infrakrasnye spektru slozhnykh molekul* [Infrared spectra of complex molecules]. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoy literatury Publ., 1963. 56 p.
9. Smith A. *Prikladnaya IK-spektroskopiya* [Applied IR spectroscopy]. Moscow, Mir Publ., 1982, pp. 300–318.
10. Cross A. *Vvedenie v prakticheskuyu infrakrasnyuyu spektroskopiyu* [Introduction to practical infrared spectroscopy]. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoy literatury Publ., 1961. 56 p.
11. Malevskaya S. S. On self-oxidation of resin acids with air oxygen. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and forest chemical industry], 1987, no. 7, pp. 5–7 (In Russian).
12. Zhilnikov V. I., Khlopotunov G. F. *Modifitsirovannaya kanifol'* [Modified rosin]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1968. Pp. 28–29.
13. Sedov A. V. The role of rosin oxidation in the production of glued types of paper. *Bumazhnaya industriya* [Boomage industry], 1975, no. 8, pp. 11–14 (In Russian).
14. Enoki A., Kitao K. Autoxidation of Resin Acids. Photooxidation of Abietic Acid. *Mokuzai Gakkai-shi*, 1975, vol. 21, no. 2, pp. 101–106.

Информация об авторах

Чернышева Тамара Владимировна – старший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chernysheva@belstu.by

Черная Наталья Викторовна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chornaya@belstu.by

Гордейко Светлана Александровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sveta_gordeiko@mail.ru

Карпова Светлана Валерьевна – ассистент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: aspirantura.bgtu@tut.by

Мисюров Олег Александрович – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: omisurov@mail.ru

Дашкевич Светлана Аркадьевна – стажер младшего научного сотрудника кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Dashkevich@belstu.by

Information about the authors

Chernysheva Tamara Vladimirovna – Senior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chernysheva@belstu.by

Chernaya Natal'ya Viktorovna – DSc (Engineering), Professor, Professor of the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chornaya@belstu.by

Gordeiko Svetlana Aleksandrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sveta_gordeiko@mail.ru

Karpova Svetlana Valerievna – Assistant Lecturer, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aspirantura.bgtu@tut.by

Misyurov Oleg Aleksandrovich – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: omisurov@mail.ru

Dashkevich Svetlana Arkadyevna – Trainee Junior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashkevich@belstu.by

Поступила 10.11.2020

УДК 678.05

Р. М. Долинская, Н. Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ НА СВОЙСТВА НЕФТЯНОГО БИТУМА

Проведены исследования процесса модификации нефтяного битума резиновой крошкой, полученной при измельчении изношенных автомобильных шин. Оценены физико-механические характеристики получаемой резинобитумной композиции и кинетические параметры процесса модификации нефтяных битумов. Как показали исследования, степень набухания возрастает с увеличением размера крошки, причем оптимум набухания для крошки большего размера достигается значительно быстрее. В процессе термодеструкции резиновой крошки ее пространственная структура частично разрушается. Процесс разрушения пространственной сетчатой структуры облегчается набуханием резины в легких низкомолекулярных фракциях битума.

Анализ процесса модификации битума резиновой крошкой показал, что в битумно-резиновой композиции можно использовать резиновую крошку различных размеров.

Ключевые слова: резиновая крошка, модификация нефтяного битума, физико-механические характеристики.

Для цитирования: Долинская Р. М., Прокопчук Н. Р. Влияние резиновой крошки на свойства нефтяного битума // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 172–175.

R. M. Dolinskaya, N. R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University

INFLUENCE OF RUBBER CRUSH ON THE PROPERTIES OF OIL BITUMEN

Investigations of the process of modification of petroleum bitumen with rubber crumb obtained when grinding of worn-out automobile tires have been carried out. The physical and mechanical characteristics of the obtained rubber-bitumen composition and the kinetic parameters of the process of modification of petroleum bitumen were evaluated. Studies have shown the degree of swelling increases with an increase in the size of the crumb, and the optimum of swelling for larger crumb is reached much faster. In the process of thermal destruction of crumb rubber, its spatial structure is partially destroyed. The process of destruction of the spatial network structure is facilitated by swelling of rubber in light low molecular weight bitumen fractions.

An analysis of the process of modifying bitumen with crumb rubber showed that rubber crumb of various sizes can be used in a bitumen-rubber composition.

Key words: rubber crumb, modification of petroleum bitumen, physical and mechanical characteristics.

For citation: Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R. Influence of rubber crush on the properties of oil bitumen. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 172–175 (In Russian).

Введение. Проблема рециклинга отработанных автомобильных покрышек в Республике Беларусь находится на ранней стадии разрешения. Нельзя утверждать, что этой проблемой в стране не занимаются, однако законодательство Республики Беларусь никак не поощряет промышленный рециклинг таких отходов.

Одним из способов промышленного рециклинга отходов шин является использование резиновой крошки в составе композиций на основе битумов. При этом резиновая крошка добавляется либо в битум для получения резинобитумного вяжущего, либо в сухую асфальтовую смесь [1, 2]. Как известно [3–5], опробованные в промышленности различные технологии с использованием резиновой крошки в композициях для ремонта и строительства дорог поло-

жительного результата не показали. Это доказывает необходимость проведения дополнительных исследований.

Анализ размеров резиновой крошки, выпускаемой в промышленности, показал, что в основном резиновая крошка выпускается размером до 1 мм, от 1 до 3 мм и 5–8 мм. Важно было установить, какая из фракций наиболее пригодна для получения резинобитумных композиций.

Основная часть. Целью работы является получение качественных дорожных покрытий путем разработки технологии повышения физико-механических показателей нефтяного дорожного битума за меньшее время с наименьшими энергозатратами.

Нами были проведены исследования процесса модификации нефтяного битума резино-

вой крошкой, полученной при измельчении изношенных автомобильных шин, оценка физико-механических характеристик получаемой резинобитумной композиции и кинетических параметров процесса модификации нефтяных битумов. Исследования проводились на битуме марки БНД 60/90. Физико-механические показатели битума и резинобитумных композиций определяли по ГОСТ 11501–78, ГОСТ 11505–75 и ГОСТ 11506–73. Эластичность по отскоку определяли по ГОСТ 27110–86. Физико-механические характеристики исходного битума и требования ГОСТ приведены в табл. 1.

Для приготовления композиции резиновая крошка смешивалась с битумом, который является матрицей, в количестве 6 мас. % При контакте с битумом протекают два процесса:

- набухание, сопровождающееся увеличением массы крошки;
- вымывание растворимых в среде ингредиентов с уменьшением массы крошки.

Одновременно с процессом набухания при производстве резинобитумной композиции идет процесс термодеструкции резиновой крошки в среде битума.

Таблица 1

Физико-механические свойства битума

Наименование	Пенетрация при температуре 25°C, 0,1 мм	Температура размягчения по кольцу и шару, T, °C, не ниже	Растяжимость при температуре 25°C, Д, см, не менее
Требования ГОСТ 22245–90	61–90	47	55
Битум БНД 60/90	88	48	57

Степень и скорость этих процессов определяются температурой и продолжительностью процесса смешения. Температура процесса ограничивается максимальной температурой переработки битума, которая для дорожного битума составляет 160°C. Действие более высоких температур в течение длительного времени приводит к деградации битума. С другой стороны, температура процесса модификации определяется значениями, необходимыми для термодеструкции резиновой крошки. Процесс диспергирования резиновой крошки в битуме идет в две стадии: первая стадия – набухание резиновой крошки в битуме, вторая – деструкция.

Степень набухания и степень деструкции определяли с помощью ацетонового и хлороформного экстракта по стандартной методике. В связи с тем что битум – сложная коллоидная

система, необходимо провести предварительную экстракцию в ацетоне для исключения всех низкомолекулярных фракций, участвующих в процессе набухания (табл. 2, 3).

Таблица 2

Зависимость степени набухания композиции от размера крошки

Размер крошки, мм	Степень набухания, % / время набухания, ч			
	До 1,0	8 / 0,5	18 / 1	31 / 2
1,0–3,0	35 / 0,5	38 / 1	41 / 2	48 / 3
5,0–8,0	41 / 0,5	45 / 1	48 / 2	48 / 3

Как показали исследования, степень набухания возрастает с увеличением размера крошки, причем оптимум набухания для крошки большего размера достигается значительно быстрее.

Полученные зависимости укладываются в общую теорию набухания полимеров и объясняются следующими причинами:

– ограничением набухания является то, что между молекулами резиновой крошки существуют поперечные химические связи, так как полимер имеет сетчатое строение и это не позволяет макромолекулам оторваться и перейти в битум. В результате увеличения объема крошки при набухании в пространственной сетке появляются напряжения, что и приводит к прекращению набухания;

– причиной прекращения набухания является наличие в резиновой крошке молекул технического углерода, которые выступают в роли барьера на пути молекул битума.

Таблица 3

Зависимость степени деструкции композиции от размера крошки

Размер крошки, мм	Степень деструкции, % / время набухания, ч			
	До 1,0	13 / 0,5	17 / 1	18 / 2
1,0–3,0	20 / 0,5	24 / 1	25 / 2	25 / 3
5,0–8,0	20 / 0,5	25 / 1	25 / 2	25 / 3

В процессе термодеструкции резиновой крошки ее пространственная структура частично разрушается. Разрыв пространственной сетки при термодеструкции происходит как по связям –S–S–, –C–S–, так и в основных молекулярных цепях по связям –C–C–. Процесс разрушения пространственной сетчатой структуры облегчается набуханием резины в легких низкомолекулярных фракциях битума.

Известно, что битум окисляется под действием температуры, при которой идет процесс, т. е. происходит его термическое старение, однако как показал анализ физико-механических показателей битумно-резиновой композиции (БРК) (табл. 4), введение в его состав резиновой крошки, полученной при измельчении изношенных шин, замедляет этот процесс за счет содержащихся в крошке стабилизаторов.

При изучении БРК наблюдалась стабильность физико-механических показателей, следовательно, использование резиновой крошки различных размеров не влияет на однородность композиций.

Таблица 4

**Физико-механические показатели
резино-битумных композиций
при смешении крошки в течение 2 ч**

Размер крошки, мм	Показатели			
	Пенетрация при температуре 25°C, 0,1 мм	Температура размягчения по кольцу и шару, T, °C	Растяжимость при температуре 25°C, Д, см	Эластичность по отскоку при температуре 25°C, Э, %
До 1,0	88	52	8,5	40
1,0–3,0	78	52	6	30
5,0–8,0	70	52	5	20

Как видно использование различных фракций резиновой крошки практически не влияет на комплекс физико-механических свойств битума. Однако использование резиновой крошки размером 5–8 мм в составе БРК позволяет получить достаточно высокие показатели температуры размягчения, эластичности и растяжимости при одинаковом времени смешения. Это обусловлено более высоким содержанием в битуме макромолекул каучука. Битум ослабляет межмолекулярные силы в резиновой крошке, действующие между частицами теуглерода и между частицами каучука и теуглерода. Все это приводит к увеличению подвижности элементов структуры и тем самым способствует изменению физико-механических показателей композиции в целом.

Кроме того, повысить физико-механические показатели можно при больших размерах резиновой крошки и за счет увеличения времени смешения, хотя это и не дает возможности полностью исключить термоокислительные процессы в битуме.

Использование резиновой крошки крупного фракционного помола экономически более вы-

годно и технологично, так как требует меньших энергозатрат и не нужно использование дополнительного оборудования, которое необходимо при получении более тонких фракций.

Использование крупной фракции резиновой крошки для модификации нефтяных битумов путем их диспергирования в среде битума будет облегчаться набуханием их в его масляных фракциях и напряжением макромолекул в набухшем каучуке, что позволит существенно повысить содержание в нем низкомолекулярных цепных молекул каучука.

Битумно-резиновые композиции, в отличие от битумов, обладают эластичностью, как и полимерно-битумные композиции, где полимер полностью растворяется в битуме. Зависимости показателя эластичности БРК приведены в табл. 4. Однако следует отметить, что введение резиновой крошки в битум существенно снижает растяжимость БРК при 25°C. Это приводит к уменьшению его пластичности и деформируемости. Падение растяжимости БРК в 2 раза по сравнению с исходным битумом отмечается уже за первый час смешения. Такое поведение битумно-резиновых композиций, вероятно, связано, во-первых, с адсорбцией резиновой крошкой масел из битума, во-вторых, с изменением структуры битума в результате длительного температурного воздействия, характеризующимся увеличением количества асфальтенов в его структуре. Возможно, в случае полного растворения резины в битуме растяжимость резинобитумной композиции не будет существенно отличаться от растяжимости битума. Но с другой стороны, повысить растяжимость резинобитумной композиции можно за счет уменьшения фракции резиновой крошки в конце цикла ее приготовления, а также за счет сокращения времени воздействия высоких температур при ее производстве.

Заключение. Таким образом, при смешении битума с резиновой крошкой при длительном воздействии высоких температур изменяется структура битума, характеризующаяся увеличением количества асфальтенов в нем, уменьшается термоокислительная деградация битума.

В то же время показатель растяжимости при 25°C для битумов, по современным представлениям, не является определяющим, так как не характеризует поведение битума при эксплуатации асфальтобетонных покрытий [3, 4].

Анализ процесса модификации битума резиновой крошкой показал, что в БРК можно использовать резиновую крошку различных размеров и, что особенно важно, размером более 5 мм, применение которой очень ограничено в настоящее время.

Список литературы

1. Turenne B. L'intégration de poudrette de pneus dans les bitumes routier // *Routes et transports*. 2000. Vol. 30. No. 1. P. 24–27.
2. Унгер Ф. Г., Эфа А. К., Цыро Л. В. Пиллюля от раковой опухоли битума // *Автомобильные дороги*. 1998. № 11. С. 22–23.
3. Future of reclaim rests in rubberized asphalt // *Rubber and plastics news*. 1981. Vol. 10, no. 23. P. 16–17.
4. Беляев П. С., Забавников М. В., Маликов О. Г., Волков Д. С. Исследование влияния резиновой крошки на физико-механические показатели нефтяного битума в процессе его модификации // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. 2005. Т. 11. № 4. С. 923–930.
5. Смеситель непрерывного действия для композиционных строительных материалов на основе нефтяных битумов: пат. 2247654 Российская Федерация, МПК 6 В29В7/34, В 29 К 95/0; заявл. 18.08.2003; опубл. 10.02.2005. Бюл. № 7. 6 с.

References

1. Turenne B. L'intégration de poudrette de pneus dans les bitumes routier. *Routes et transports*, 2000, vol. 30, no. 1, pp. 24–27 (In French).
2. Unger F. G., Efa A. K., Tsyro L. V. Bitumen cancer pill. *Avtomobil'nye dorogi* [Car roads], 1998, no. 11, pp. 22–23 (In Russian).
3. Future of reclaim rests in rubberized asphalt. *Rubber and plastics news*, 1981, vol. 10, no. 23, pp. 16–17.
4. Belyaev P. S., Zabavnikov M. V., Malikov O. G., Volkov D. S. Investigation of the effect of crumb rubber on the physical and mechanical properties of petroleum bitumen in the process of its modification. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta* [Bulletin of the Tambov State Technical University], 2005, vol. 11, no. 4, pp. 923–930 (In Russian).
5. Zabavnikov M. V., Belyaev P. S., Malikov O. G., Habarov S. N. *Smesitel' nepreryvnogo deystviya dlya kompozitsionnykh stroitel'nykh materialov na osnove neftyanykh bitumov* [Continuous mixer for composite building materials based on petroleum bitumen]. Patent RF, no. 2247654, 2003.

Информация об авторах

Долинская Раиса Моисеевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – доктор химических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.r

Information about the authors

Dolinskaya Raisa Moiseevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – DSc (Chemistry), Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Professor, Professor of the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.ru

Поступила 30.11.2020

УДК 667.6

Н. Р. Прокопчук, О. О. Макаревич, А. Ю. Клюев
Белорусский государственный технологический университет

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПО МЕДИ

Изучены механические свойства покрытий по меди на основе эпоксидных смол ЭД-20, Э-40, KER 828, Этал 245 и опытных отвердителей: терпеноидномалеиновых аддуктов (ТДМА) и канифольтерпеномалеиновых аддуктов (КТМА). Выполнен сравнительный анализ твердости, прочности при ударе покрытий на медных подложках, отвержденных ТДМА и КТМА и стандартными отвердителями: полиэтиленполиаминами (ПЭПА), триэтилентетраминами (ТЭТА). Установлено влияние пластификатора на физико-механические свойства покрытий. Оценена энергия активации термоокислительной деструкции покрытий, отвержденных различными отвердителями. Впервые выполнены расчеты долговечности покрытий по разработанному экспресс-методу.

Ключевые слова: покрытия по меди, эпоксидная смола, отвердитель, твердость, прочность при ударе, долговечность.

Для цитирования: Прокопчук Н. Р., Макаревич О. О., Клюев А. Ю. Механические свойства и долговечность эпоксидных покрытий по меди // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 176–181.

N. R. Prokopchuk, O. O. Makarevich, A. Yu. Klyuev
Belarusian State Technological University

MECHANICAL PROPERTIES AND DURABILITY OF EPOXY COATINGS ON COPPER

The mechanical properties of copper coatings based on epoxy resins ED-20, E-40, KER 828, Etal 245 and experimental hardeners: terpenoid maleic adducts (TDMA) and rosin-terpene maleic adducts (CTMA) were studied. A comparative analysis of the hardness and impact strength of coatings on copper substrates cured with TDMA and CTMA and standard hardeners: polyethylene polyamine (PEPA), triethylenetetramine (TETA) was performed. The influence of the plasticizer on the physical and mechanical properties of coatings has been established. The activation energy of thermo-oxidative destruction of coatings cured with different hardeners is estimated. For the first time, calculations of the durability of coatings were performed using the developed express method.

Key words: copper coatings, epoxy resin, hardener, hardness, impact strength, durability.

For citation: Prokopchuk N. R., Makarevich O. O., Klyuev A. Yu. Mechanical properties and durability of epoxy coatings on copper. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 176–181 (In Russian)

Введение. Известно [1], что эпоксидные смолы (ЭС) в отвержденном состоянии имеют небольшое число сшивков, находящихся на значительном расстоянии друг от друга, а поэтому сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью. Вследствие этого они менее хрупки и отличаются от других смол более высокой прочностью при изгибе. Так как переход из плавкого и растворимого состояния в неплавкое и нерастворимое не связан с выделением каких-либо летучих продуктов, то при отверждении смол не образуются поры и вздутия. Наличие в ЭС двух типов функциональных групп (эпоксидных и гидроксильных) позволяет производить ее отверждение различными веществами, способными взаимодействовать не только с эпоксидными, но и с гидроксильными группами.

Проведенные ранее исследования показали, что модифицированные терпеноидные смолы являются сложными многокомпонентными смесями, состав которых определяется видом сырья и условиями их получения [2]. В качестве модификаторов могут быть использованы ангидриды (в частности, малеиновый ангидрид) и кислоты (содержащиеся в канифоли, синтетические жирные кислоты и др.). Поэтому они могут использоваться в качестве отвердителей ЭС. Данные по долговечности покрытий на основе отвержденных ЭС в известной нам литературе отсутствуют.

Цель исследования – получить в оптимальных условиях покрытия по меди на основе эпоксидных смол различных марок, отвержденных стандартными (полиэтиленполиамин (ПЭПА) и

триэтилентетрамин (ТЭТА)) и новыми опытными (терпеноидномалеиновые аддукты (ТДМА) и канифольтерпеномалеиновые аддукты (КТМА) отвердителями; выполнить сравнительный анализ механических свойств и долговечности полученных покрытий.

Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

– оптимизация состава, структуры технологических параметров отверждения для получения защитного эпоксидного покрытия с требуемым комплексом свойств;

– исследование влияния рецептур композиций на комплекс эксплуатационных свойств покрытий (адгезия, твердость, прочность при ударе, эластичность, термостабильность);

– разработка экспресс-метода оценки долговечности покрытий на основе эпоксидных матриц.

Основная часть. Получены композиции на основе ЭС Э-40, KER 828, Этал 245 и отвердителей ТДМА, КТМА, ПЭПА, ТЭТА.

Все лаковые композиции наносились аппликатором на медные подложки с толщиной мокрого слоя 100 мкм, формирование покрытия протекало при температуре 160°C и время отверждения не превышало 20 мин. Физико-механические свойства полученных покрытий приведены в табл. 1.

Проанализировав данные табл. 1 можно сделать вывод, что твердость покрытий спустя 2 ч

после сушки монотонно возрастала, после 2 сут с момента отверждения твердость росла значительно меньшими темпами. Зависимости твердости покрытий от времени высыхания представлены на рис. 1.

Полученные данные позволяют также сделать вывод, что опытный отвердитель КТМА обеспечивает по сравнению с ТДМА более высокие показатели механических свойств покрытий для всех выбранных смол. Адгезия для покрытий, полученных с использованием КТМА в качестве отвердителя, равна 1–2 балла, что является отличным показателем для лакокрасочных материалов (ЛКМ). Прочность при ударе для образца покрытия на основе смолы Этал 245 и КТМА в качестве отвердителя равна 100 см, что является максимально возможным значением по данному методу.

Высокие значения физико-механических свойств покрытий с использованием КТМА объясняются высоким содержанием в их молекулярной структуре ОН-групп, которые взаимодействуют с функциональными группами эпоксидных олигомеров. Пространственная сетчатая структура покрытий становится более гибкой, и они обладают более высокими показателями прочности при ударе; при этом твердость полученных покрытий несколько ниже ТДМА в качестве отвердителя.

Таблица 1

Физико-механические свойства термоотвержденных покрытий с использованием ТДМА и КТМА в качестве отвердителя

Состав	$\delta_{\text{сух. плен.}}$ мкм	Твердость, отн. ед			Прочность при ударе, см	
		2 ч	2 сут	7 сут	2 сут	7 сут
1. Э-40 + ТДМА	18–22	0,188	0,406	0,429	<10	<10
2. KER 828 + ТДМА	20–22	0,222	0,566	0,589	<10	<10
3. Этал 245 + ТДМА	22–25	0,202	0,440	0,543	10	15
4. Э-40 + КТМА	20–25	0,218	0,410	0,610	60	70
5. KER 828 + КТМА	20–23	0,254	0,421	0,440	50	50
6. Этал 245 + КТМА	18–20	0,223	0,520	0,610	100	100

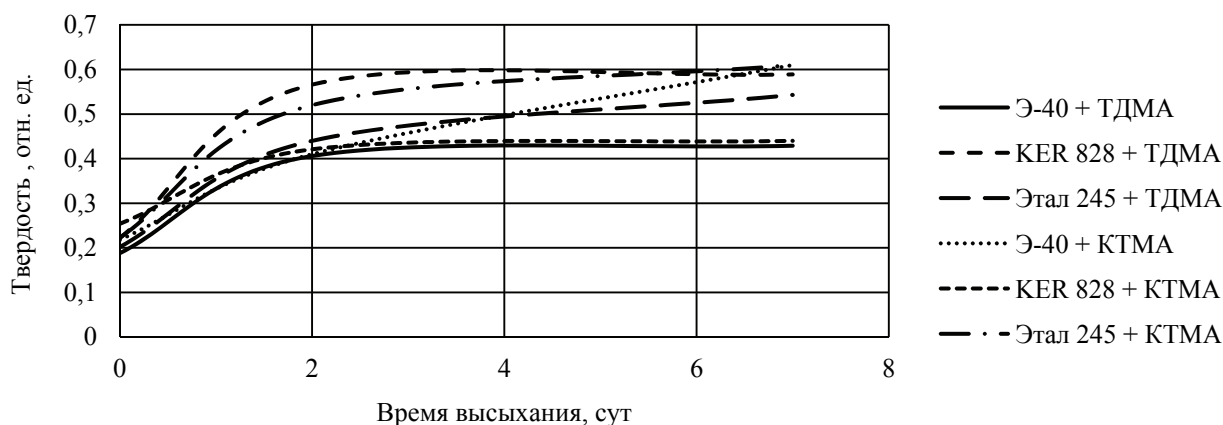


Рис. 1. Зависимость твердости покрытий от времени высыхания

Общие низкие значения прочности при ударе (менее 10 см по прибору У-1) покрытий, полученных на основе ТДМА, могут свидетельствовать о высокой жесткости структуры полимерного покрытия, что можно связать с завышенной активностью отвердителя. Устранение данного недостатка можно осуществить добавлением пластификатора, который придает покрытию большую эластичность, что увеличивает прочность при ударе, но снижает твердость. В качестве пластификатора использовался стандартный пластификатор для эпоксидной смолы ДЭГ-1.

В основе оценки долговечности полимерных материалов (пластмасс, пленок, волокон) лежит уравнение С. Н. Журкова общего вида:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u_0 - \gamma \sigma}{RT}},$$

где τ – долговечность материала, определенная при приложении к нему механического поля (статического, на специальном приборе «Улитка», или динамического на разрывной машине), а также тепловой энергии; τ_0 – константа, равная 10^{-13} – 10^{-12} с (период колебания атомов углерода, углерод-углеродные связи в основной цепи макромолекул); u_0 – энергия активации (потенциальный барьер) разрыва химических связей в макромолекулах под действием тепла и кислорода воздуха; γ – структурно-чувствительный коэффициент, отражающий плотность упаковки молекул в материале (чем ближе макромолекулы расположены друг к другу, тем меньше значение γ); σ – внутреннее механическое напряжение в материале, перенапрягающее химические углерод-углеродные связи в макромолекулах; $\gamma \sigma$ – доля энергии, на которую внутреннее механическое напряжение понижает потенциальный барьер u_0 разрыва углерод-углеродных связей в макромолекулах; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \cdot 10^{-3}$, кДж/моль · К; T – температура материала, К [3].

Энергия активации u_0 – универсальный параметр, учитывающий, с одной стороны, качество полимерного материала (молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение, стереоизомерию макромолекул, их линейность, степень сшивки, т. е. число поперечных связей между макромолекулами, введение термо- и фотостабилизаторов, пластификаторов и других добавок; чем выше значение u_0 , тем долговечнее материал), а с другой – воздействие внешних эксплуатационных факторов, понижающих параметр u_0 (УФ-излучение, химические реагенты, жидкие среды – эффект Ребиндера и др.) [4].

Однако оценка долговечности при условно умеренных температурах (в основном до 100°C) в поле механических сил требует большего времени, даже на разрывных машинах с регулируемой температурой – более 5 рабочих дней. Кроме того, этим методом невозможно оценить долговечность адгезированных на твердой поверхности пленок (лакокрасочных покрытий).

Было доказано [4], что принцип температурно-силовой ($T - \sigma$) аналогии следует из самого уравнения Журкова – уравнения реакции первого порядка по убыли долговечности материала. Это позволяет проводить определение энергии активации термоокислительной деструкции E_d при повышенных температурах без наложения механического поля, т. е. на покрытиях.

Доказана независимость энергии активации термоокислительной деструкции (u_0 или E_d) от методов ее определения, отличающихся наличием или отсутствием механического напряжения σ в образце, температурой T и временем проведения реакции. Величина u_0 больше E_d на долю энергии межмолекулярных взаимодействий $\Delta E_{м.вз}$, исчезающую в материале при его прогреве от T до T_d . Изложенные выше соображения находятся в хорошем соответствии с данными и теоретическими выводами работ Н. М. Эмануэля и его школы. Механическое разрушение твердых полимеров на воздухе – это их инициированное механическим напряжением окисление, являющееся цепным процессом, протекающим по тем же кинетическим законам, что и их жидкофазное окисление [5].

Значения $\Delta E_{м.вз}$ велики у термопластов, переходящих в расплав при определении E_d . У пространственно-сшитых структур, остающихся твердыми, при определении E_d $\Delta E_{м.вз}$ малы и $u_0 \approx E_d$.

На основании вышеизложенного можно прийти к выводу о возможности оценивать равномерность, густоту и прочность пространственной сетки сшитых эпоксидных пленок по значениям E_d . При этом значения E_d должны определяться по данным динамической термогравиметрии по возможности в одинаковых или близких температурных интервалах. Чем выше E_d , тем прочнее пространственная сетка и тем больше долговечность защитного адгезированного лакокрасочного покрытия.

Значение рассчитаны методом Бройдо по данным динамической термогравиметрии, выполненной на термоаналитической установке ТА 4000 Mettler Toledo (Швейцария). Полученные данные сведены в табл. 2.

Таблица 2

**Энергия активации термоокислительной деструкции покрытий
на основе эпоксидной смолы, отвержденной различными отвердителями**

Состав	Значение E_d , кДж/моль
1. ЭД 20 + ПЭПА	105
2. ЭД 20 + ПЭПА + ДЭГ-1	155
3. Этал 245 + Этал 45	69
4. ЭД 20 + Этал 45	76
5. ЭД 20 + ТЭТА	143
6. ЭД 20 + ТЭТА + ДЭГ-1	145
7. ЭД 20 + КТМА	119
8. ЭД 20 + КТМА + ДЭГ-1	130

Анализ данных таблицы показывает, что химическая природа отвердителя и наличие или отсутствие пластификатора сильно влияет на значение E_d : они варьируются от 69 до 155 кДж/моль. Образцы композиций по значению E_d различаются в ряду: № 2 > № 6 > № 5 > № 8 > № 7 > № 1 > № 4 > № 3. Следует отметить положительное влияние пластификатора на прочность сформированной сетчатой структуры. Например, E_d образца № 2, содержащего ДЭГ-1, равна 155 кДж/моль, а образца № 1 без него – 145 кДж/моль. Значение E_d образца № 8, содержащего ДЭГ-1, – 130 кДж/моль, а образца № 7 без пластификатора – 119 кДж/моль. Это можно объяснить тем, что пластификатор снимает перенапряжение в жестких сшитых эпоксидных, что обусловлено увеличением подвижности участков цепей между узлами сетки.

Расчет долговечности покрытий по значениям E_d проведен по формуле (1). В качестве минимальной температуры эксплуатации была выбрана температура 60°C (333,15 К), так как при эксплуатации медных проводов последние заметно нагреваются, максимальная – 100°C (373,15 К):

$$\tau_{T_s} = \frac{10^{-0,1167 E_d - 0,09} e^{\frac{E_d}{RT}}}{365},$$

где T_s – заданная температура эксплуатации; E_d – энергии активации термоокислительной деструкции.

С учетом данных об энергиях активации термоокислительной деструкции, представленных в табл. 2, долговечность при различных температурах для образца № 1 ЭД 20 + ПЭПА можно определить так:

$$\tau_{50} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{2,684}}}{365} = 124,4 \text{ года};$$

$$\tau_{60} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{2,77}}}{365} = 36,3 \text{ года};$$

$$\tau_{70} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{2,85}}}{365} = 12,5 \text{ лет};$$

$$\tau_{80} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{2,93}}}{365} = 4,6 \text{ года};$$

$$\tau_{90} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{3,017}}}{365} = 1,6 \text{ года};$$

$$\tau_{100} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{3,10}}}{365} = 0,4 \text{ года}.$$

Таблица 3

Долговечность покрытий при различных температурах эксплуатации

Образец покрытия	E_d , кДж/моль	Долговечность, годы							
		τ_{30}	τ_{40}	τ_{50}	τ_{60}	τ_{70}	τ_{80}	τ_{90}	τ_{100}
ЭД 20 + ПЭПА	105	–	–	121,4	36,3	12,5	4,6	1,6	0,4
ЭД 20 + ПЭПА + ДЭГ-1	155	–	–	–	3638,2	756,4	171,3	37,3	9,4
Этал 245 + Этал 45	69	15,7	6,6	2,9	–	–	–	–	–
ЭД 20 + Этал 45	76	38,6	14,7	6,0	–	–	–	–	–
ЭД 20 + ТЭТА	143	–	–	–	1201,0	282,2	71,7	17,6	4,9
ЭД 20 + ТЭТА + ДЭГ-1	145	–	–	–	1445,6	332,6	82,9	19,9	5,5
ЭД 20 + КТМА	119	–	–	–	131,2	39,3	12,6	3,9	1,3
ЭД 20 + КТМА + ДЭГ-1	130	–	–	–	362,0	97	27,9	7,8	2,4

Согласно полученным значениям возможна эксплуатация при постоянно действующей температуре до 60°C:

$$\tau_{60} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 130 - 0,09} e^{\frac{130}{2,77}}}{365} = 362,0 \text{ года};$$

$$\tau_{70} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 130 - 0,09} e^{\frac{130}{2,85}}}{365} = 97,0 \text{ года};$$

$$\tau_{80} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 130 - 0,09} e^{\frac{130}{2,93}}}{365} = 27,9 \text{ года};$$

$$\tau_{90} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{3,017}}}{365} = 7,8 \text{ года};$$

$$\tau_{100} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{3,10}}}{365} = 2,4 \text{ года}.$$

Изоляционный материал на основе ЭД 20 + КТМА + ДЭГ-1 можно использовать при температуре до 80°C. Значения долговечности для всех покрытий приведены в табл. 3. Из данных табл. 3 следует, что все покрытия обеспечивают долговечность, достаточную для их практического применения в качестве изо-

ляции медных проводов. Хотя лучший из опытных отвердителей КТМА создает менее эффективную сетчатую структуру покрытий, чем использованные на практике ПЭПА и ТЭТА, что проявляется в снижении физико-механических свойств и долговечности.

Заключение. Впервые выполнены расчеты долговечности покрытий на основе эпоксидной смолы и различных отвердителей в практически важном температурном интервале 60–100°C. Оценка долговечности произведена по теоретически обоснованному экспресс-методу, основанному на экспериментальной оценке энергии активации термоокислительной деструкции сформировавшегося покрытия по данным динамической термогравиметрии.

Из полученных впервые данных о долговечности защитных покрытий следует, что новый отвердитель на основе лесохимического возобновляемого сырья КТМА экологически безопасен по сравнению с промышленными отвердителями ПЭПА и ТЭТА, но уступает им по эффективности отверждения эпоксидной смолы. Однако создаваемая им пространственная сетчатая структура обеспечивает долговечность защитного покрытия при его постоянном разогреве до 80°C около 30 лет, что достаточно для практического применения.

Список литературы

1. Скороходова О. Н., Казакова Е. Е. Эпоксидные покрытия, отвержденные аддуктами // Лакокрасочные материалы и их применение. 1998. № 6. С. 3–4.
2. Ключев А. Ю., Скаковский Е. Д. Получение канифолетерпеномалеиновых смол из терпентина // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 71, вып. 12. С. 2056–2060.
3. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
4. Прокопчук Н. Р. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава: автореф. дис. ... докт. хим. наук. Киев, 1989. 34 с.
5. Эмануэль Н. М., Бугаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 360 с.

References

1. Skorokhodova O. N., Kazakova E. E. Epoxy coatings hardened by adducts. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Paints and varnishes and their application], 1998, no. 6, pp. 3–4 (In Russian).
2. Klyuev A. Yu., Skakovskiy E. D. Obtaining rosinterpenemaleic resins from terpentine. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of applied chemistry], 1997, vol. 71, issue 12, pp. 2056–2060 (In Russian).
3. Regel V. R., Slutsker A. I., Tomashevsky E. E. *Kineticheskaya priroda prochnosti tverdykh tel* [The kinetic nature of the strength of solid bodies]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 560 p.
4. Prokopchuk N. R. *Kineticheskiy printsip prognozirovaniya zavisimosti mekhanicheskikh svoystv polimernykh volokon i plenok ot ikh khimicheskogo stroeniya i sostava* [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 DSc (Chemistry)]. Kiev, 1989, 34 p.
5. Emanuel N. M., Bugachenko A. L. *Khimicheskaya fizika stareniya i stabilizatsii polimerov* [Chemical physics of aging and stabilization of polymers]. Moscow, Nauka Publ., 1988. 360 p.

Информация об авторах

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Макаревич Ольга Олеговна – магистрант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vitkovskaya.o@inbox.ru

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

Information about the authors

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor of the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Makarevich Ol'ga Olegovna – Master's degree student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vitkovskaya.o@inbox.ru

Klyuev Andrey Yurievich – DSc (Engineering), Professor of the Department of Technology of Woodworking Industries. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

УДК 667.64

Е. А. Липатова, Р. М. Долинская

Белорусский государственный технологический университет

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ
ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Полиуретановые покрытия обладают тремя главными достоинствами: высокой устойчивостью к механическому воздействию, химической стойкостью, а также (в случае применения алифатических полиизоцианатов) светостойкостью и атмосферостойкостью.

Практический диапазон применения таких покрытий распространяется как на бумагу, так и на защитные покрытия оборудования на промышленных предприятиях, поэтому исследование свойств полиуретановых композиций для защиты металлов от механических воздействий является достаточно актуальной на данный момент темой.

Целью выполнения исследовательской работы является изучение физико-механических свойств двухупаковочных лакокрасочных материалов, а именно: вязкость, прочность при растяжении.

В данной работе подобраны компоненты композиции, а также методики выполнения испытаний. Полиуретановая композиция состоит из полиэфирной смолы ПДА 800У и полиизоцианата Desmodur 44V20L.

В результате проведенных исследований показано, что с увеличением времени отверждения возрастает вязкость полиуретанового покрытия, что делает его более твердым и упругим и позволяет выдерживать большие нагрузки.

Ключевые слова: полиуретановые композиции, лакокрасочные материалы, отверждение, полиэфир, изоцианаты, пленкообразователь, отвердитель.

Для цитирования: Липатова Е. А., Долинская Р. М. Физико-механические свойства двухкомпонентных полиуретановых лакокрасочных материалов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 182–185.

E. A. Lipatova, R. M. Dolinskaya

Belarusian State Technological University

**PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES
OF TWO-COMPONENT POLYURETHANE PAINT MATERIALS**

Polyurethane coatings have three main advantages: high resistance to mechanical stress, chemical resistance, and (in the case of aliphatic polyisocyanates) light resistance and weather resistance.

The practical range of application of such coatings extends both for paper and for protective coatings of equipment in industrial enterprises, so the study of the properties of polyurethane compositions for protecting metals from mechanical influences is quite relevant at the moment.

The purpose of the research work is to study the physical and mechanical properties of two-pack paint and varnish materials, namely: viscosity, tensile strength.

In this paper, the components of the composition are selected, as well as the methods of performing tests. Polyurethane composition consists of PDA 800U polyester resin and Desmodur 44V20L polyisocyanate.

As a result of the conducted research, it is shown that with increasing curing time, the viscosity of the polyurethane coating increases, which makes it harder and more elastic and allows it to withstand heavy loads.

Key words: polyurethane compositions, paint and varnish materials, curing, polyesters, isocyanates, film-forming agent, hardener.

For citation: Lipatova E. A., Dolinskaya R. M. Physical and mechanical properties of two-component polyurethane paint materials. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 182–185 (In Russian).

Введение. В настоящее время на мировом рынке имеется довольно широкий выбор сырьевых компонентов для двухупаковочных полиуретановых и эпоксидных лакокрасочных материалов (ЛКМ). Двухупаковочные полиурета-

новые ЛКМ хорошо известны благодаря уникальному сочетанию твердости и эластичности образующихся покрытий. Наряду с уникальными эксплуатационными свойствами полиуретаны имеют еще одно неоспоримое досто-

инство: на их основе несложно изготовить экологически чистые ЛКМ, полностью удовлетворяющие современным санитарным требованиям.

В настоящее время такие лакокрасочные материалы широко используются для покрытий металлических изделий для защиты от различных повреждений благодаря своей прочности и эластичности.

Основная часть. Наиболее известными двухупаковочными лакокрасочными материалами являются полиуретановые композиции. Один из компонентов этих композиций – пленкообразователь, а иногда его смеси с пигментами, и это является основой (компонент А), второй компонент – отвердитель (компонент В). Все пленки, изготовленные на основе полиуретановых красок, имеют полимерную структуру со связями через уретановые, карбамидные, биуретовые или аллофанатные группы. Связи могут возникать во время отверждения краски в результате реакции полиаддитивности исходных продуктов, обладающих относительно небольшой молекулярной массой. Кроме того, краски могут содержать полимеры, обладающие большой молекулярной массой, заранее синтезированные соединения соответствующих мономеров. Часто встречаются высокомолекулярные аддукты с избытком изоцианатных групп или аддукты, в которых отверждение происходит через окисление сопряженных двойных связей.

Сырьем для полиуретановых ЛКМ служат изоцианаты и гидроксильные пленкообразователи [1].

Свойства полиуретановых покрытий зависят от равномерности и плотности образующихся мостиковых связей, определяющих их химическую стойкость, твердость и механическую прочность покрытия, а также от числа образованных уретановыми группами водородных мостиков, которые придают покрытию эластичность.

В традиционных двухкомпонентных системах полиуретановых красок высокомолекулярные соединения, содержащие гидроксильные группы, образуют «основу», которая структурируется в результате отверждения с полиизоцианатами [2].

Цель данной работы – изучение свойств лакокрасочных полиуретановых двухкомпонентных композиций, синтезированных из полиэфирной смолы ПДА 800У и полиизоцианата Desmodur 44V20L.

Смола представляет собой продукт поликонденсации диэтиленгликоля с адипиновой кислотой светло-желтого цвета.

Изоцианат Desmodur 44V20L – жидкий коричневатый продукт, представляющий собой

смесь 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) с изомерами и гомологами более высокой функциональности.

Вязкость образцов измеряли на ротационном вискозиметре серии ADVANCE.

Измерение вязкости проводили в соответствии с ГОСТ 25276–82. Регулирование и калибровку вискозиметра проводили в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору, применяя жидкость известной вязкости.

Значение скорости сдвига, при которой измерялась вязкость, составляла 12 об/мин.

Синтезированную лакокрасочную композицию помещали в прибор для термостатирования. Температура и продолжительность термостатирования – 20°С в течение 30 мин.

После термостатирования проводили испытания. Промежуток времени, по истечении которого начинали испытания, составлял 1 мин.

Испытания проводили для двух проб, по 3 раза для каждой пробы. Результат испытания – среднее арифметическое значение определений.

Синтезированы полимерные композиции с различными соотношениями пленкообразователь : отвердитель (табл. 1).

Таблица 1

Рецептура двухкомпонентной композиции

Компоненты композиции	Образцы		
	1	2	3
Полиэфирная смола, г	200	200	200
Полиизоцианат, г	65,8	72,38	59,22
Соотношение пленкообразователь : отвердитель			
–	3 : 1	2,76 : 1	3,38 : 1

На рис. 1 приведена зависимость вязкости от времени отверждения.

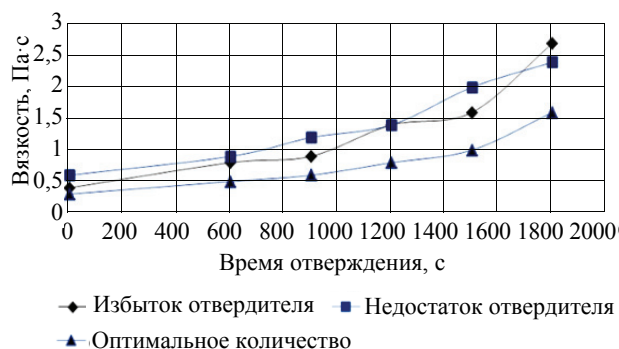


Рис. 1. Зависимость вязкости от времени отверждения

Как видим, вязкость увеличивается равномерно с увеличением времени отверждения (рис. 1), что свидетельствует о сшивке изоцианатных с гидроксильными группами. Такой

эффект установили и в работе [3] при смешении компонентов защитного покрытия.

Как видно (рис. 1), при соблюдении температурного режима (образцы необходимо смешивать при температуре 20°C) вязкость изменяется плавно, так как сшивка полиизоцианата и полиэфира происходит постепенно.

Затем в сушильном шкафу проводили полимеризацию образцов при температуре 60°C в течение 48 ч.

Прочность при растяжении полимеризованных образцов испытывали при температурах +20 и -50°C (для того чтобы образец гарантированно перешел из высокоэластичного в стеклообразное состояние).

Результаты испытаний на прочность при растяжении при температуре -50°C приведены в табл. 2.

Таблица 2
Физико-механические показатели образцов при избытке отвердителя

Параметр	Образцы		
	1	2	3
Удлинение, мм	13	16	14
Удлинение, %	26	32	28
Максимальная нагрузка, Н	3970,15	3668,06	3515,42

Как видно (табл. 2), образцы в стеклообразном состоянии выдерживают достаточно большую нагрузку, практически не удлиняясь, что свидетельствует об образовании оптимального количества уретановых групп.

Результаты испытаний образцов на прочность при растяжении при недостатке отвердителя при температуре -50°C приведены на рис. 2.

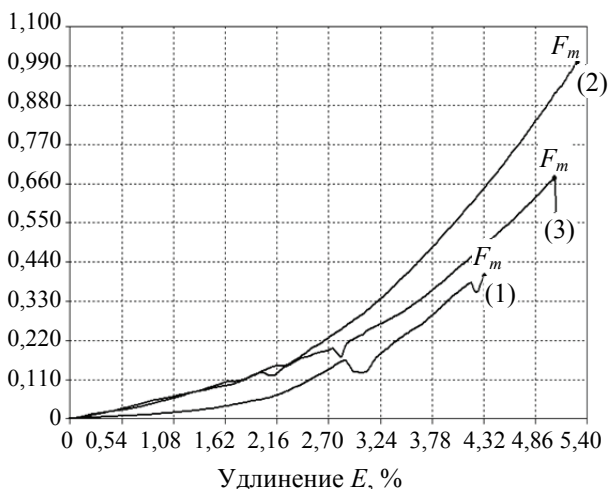


Рис. 2. Зависимость нагрузки от удлинения

Как видно (рис. 2), при недостатке полиизоцианата образцы характеризуются повы-

шенными показателями удлинения, что свидетельствует о неполной сшивке изоцианатных с гидроксильными группами.

Результаты испытаний на прочность при оптимальном содержании отвердителя (температура -50°C) приведены в табл. 3.

Данная композиция достаточно эластичная и выдерживает большие нагрузки при растяжении.

Образец № 1 не выдержал приложенной нагрузки, так как имел видимый дефект, полученный при синтезе.

Таблица 3
Физико-механические показатели образцов при оптимальном количестве отвердителя

Параметр	Образцы		
	1	2	3
Удлинение, мм	7	12	16
Удлинение, %	14	24	32
Максимальная нагрузка, Н	1571,07	4512,03	4852,21

Результаты испытаний на прочность при недостатке отвердителя при температуре 20°C приведены в табл. 4.

Как видим из данных, представленных в табл. 4, образцы композиции обладают достаточной эластичностью при растяжении, при этом они не выдерживают требуемых нагрузок.

Таблица 4
Физико-механические показатели образцов при недостатке отвердителя

Параметр	Образцы		
	1	2	3
Удлинение, мм	34	34	33
Удлинение, %	68	68	66
Максимальная нагрузка, Н	16,51	11,92	22,9

Визуальный анализ образцов показал наличие дефектов в виде пузырьков воздуха, вероятно, в процессе синтеза были заблокированы некоторые участки молекул, что не позволило полностью удалить воздух и, возможно, даже влагу, поэтому при растяжении образцы обладали минимальными значениями деформации.

Следовательно, из-за недостатка отвердителя образцы максимально эластичны и не выдерживают нагрузки выше 22,9 Н, что свидетельствует о недостаточном количестве уретановых групп, которые образовались при смешении полиэфирной смолы и полиизоцианата.

Результаты испытаний на прочность при оптимальном содержании отвердителя при температуре 20°C приведены в табл. 5.

Анализ полученных результатов показал, что при оптимальном количестве отвердителя нагрузка растет пропорционально удлинению.

При испытании на прочность при растяжении в высокоэластичном состоянии образцы испытывают достаточно большое удлинение (56–68%), в то время как в стеклообразном состоянии этот показатель составил 8–32%.

Таблица 5

Физико-механические показатели образцов при оптимальном количестве отвердителя

Параметр	Образцы		
	1	2	3
Удлинение, мм	28	29	27
Удлинение, %	56	58	54
Максимальная нагрузка, Н	60,03	67,37	46,58

Таким образом, как в высокоэластичном, так и в стеклообразном состояниях образцы, содержащие оптимальное количество отвердителя, выдерживают большие нагрузки при рас-

тяжении, что свидетельствует о том, что процесс полимеризации прошел до конца и образовалось требуемое количество полиуретановых групп и, соответственно, достигнута высокая прочность полиуретановой композиции.

Пики, которые образуются при минимальном удлинении, соответствуют деформациям внутри образца из-за наличия дефектов в виде мелких пузырьков воздуха.

Такие композиции и защитные покрытия на их основе могут использоваться при повышенных (до 70–90°C) температурах [4].

Закключение. Разработанные двухкомпонентные полиуретановые композиции для изготовления защитных лакокрасочных покрытий обладают высоким комплексом физико-механических свойств (максимальная нагрузка 46,58–67,37 Н, удлинение 54–58%). Установлено, что с увеличением времени отверждения до 2000 с вязкость возрастает до 3 Па · с полиуретанового покрытия, что делает его более твердым и упругим и позволяет выдерживать большие нагрузки.

Список литературы

1. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М.: Пэйнт-Медиа, 2007. 72 с.
2. Д. Стойе, В. Фрейстаг. Краски, покрытия и растворители, СПб.: Профессия, 2007. 92 с.
3. Покрытие из дендритного полиуретана: пат. 2156407 Рос. Федерация, № 2011102479/05; заявл. 08.07.2009; опублик. 20.05.2014. Бюл. № 14. 29 с.
4. Наружное полиуретановое двухкомпонентное защитное покрытие (варианты): пат. 2481367, Рос. Федерация, № 2012126174/05; заявл. 25.06.2012; опублик. 10.05.2013. Бюл. № 13. 10 с.

References

1. Muller B., Pot U. *Lackformulierung und Lackrezeptur: Das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis*. Hannover, Vincentz Network GmbH & C, 2006. 72 p. (Russ. ed.: Muller B., Pot U. *Lakokrasochnye materialy i pokrytiya. Principy sostavleniya receptur*. Moscow, Paint-Media, 2007. 72 p).
2. D. Stoye, W. Freitag. *Paints, coatings and solvents*. Weinheim, Wiley-VCH. 1998. 431 p. (Russ. ed.: D. Stoye, W. Freitag. *Kraski, pokrytiya i rastvoriteli*. SPb.: Profession, 2007. 431 p.).
3. Choate Thomas F. *Pokrytie iz dendritnogo poliuretana* [The coating of the dendritic polyurethane]. Patent RF, no. 2156407, 2014.
4. Valiulin E. D, Razgulyaev S. V. *Naruzhnoe poliuretano-voe dvuhkomponentnoe zashchitnoe pokrytie (varianty)* [External polyurethane two-component protective coating (versions)]. Patent RF, no. 2481367, 2013.

Информация об авторах

Липатова Елизавета Андреевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lipatova.200312@gmail.com

Долинская Раиса Моисеевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Information about the authors

Lipatova Elizaveta Andreevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: lipatova.200312@gmail.com

Dolinskaya Raisa Moiseevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Поступила 30.11.2020

УДК 544.25

В. С. Безбородов

Белорусский государственный технологический университет

**РЕТРОСПЕКТИВА РАЗВИТИЯ ХИМИИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
И АНИЗОТРОПНЫХ МАТЕРИАЛОВ В БЕЛАРУСИ**

Ретроспектива развития химии жидкокристаллических и анизотропных материалов в Беларуси обсуждена и рассмотрена на примерах подходов к синтезу, разработанных в последние десятилетия. Показано, что анизотропные и жидкокристаллические соединения могут быть получены с использованием различных превращений соответствующих 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов, *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов, 5-замещенных циклогексан-1,3-дионов, 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов, 1,2-дизамещенных циклопропанолов и непредельных эпоксикетонов.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, анизотропные соединения, полупродукты получения жидких кристаллов и анизотропных соединений.

Для цитирования: Безбородов В. С. Ретроспектива развития химии жидкокристаллических и анизотропных материалов в Беларуси // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 186–196.

V. S. Bezborodov

Belarusian State Technological University

**RETROSPECTIVE OF DEVELOPMENT OF LIQUID CRYSTAL
AND ANISOTROPIC MATERIALS CHEMISTRY IN BELARUS**

A retrospective of the development of liquid-crystalline and anisotropic materials chemistry in Belarus is discussed and considered using examples of synthetic approaches developed in recent decades. It was shown that anisotropic and liquid-crystalline compounds can be obtained using various transformations of the corresponding 3,6-disubstituted cyclohex-2-enones, *trans*-2,5-disubstituted cyclohexanones, 5-substituted cyclohexane-1,3-diones, 3,5-disubstituted 2-isoxazolines, 1,2-disubstituted cyclopropanols and unsaturated epoxy ketones.

Key words: liquid crystals; anisotropic compounds, intermediates for liquid crystals and anisotropic compounds

For citation: Bezborodov V. S. Retrospective of development of liquid crystal and anisotropic materials chemistry in Belarus. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 186–196 (In Russian)

Введение. Работы по синтезу и исследованию зависимости свойств мезоморфных соединений от их химической структуры до 60-х годов прошлого века носили во многом чисто академический характер. Начиная с 60-х годов, после появления в США патентов (Дж. Фергасон) на применение холестерических жидких кристаллов (ЖК) для визуализации тепловых и СВЧ-полей и в других приложениях, интерес к ЖК резко возрос. Во многих странах мира (США, Япония, ФРГ, ГДР, Англия и др.), включая СССР, стали интенсивно вестись работы по синтезу и исследованию холестерических ЖК. Последующее открытие эффекта динамического рассеяния света в тонких слоях нематического ЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией, а также обнаружение эффективной переориентации молекул нематических ЖК с положительной анизотропией под воздействием слабого электрического поля стимулировали рост числа работ и патентов по синтезу, исследованию физических свойств и

применению жидких кристаллов. Это привело к тому, что к 1980-м годам сформировался новый специфический раздел органической химии – «Химия жидких кристаллов» со своей стратегией синтеза мезоморфных веществ и различных добавок, необходимых для создания эффективных ЖК материалов, и с тщательным анализом связи между структурой молекул мезоморфных соединений и их свойствами, что необходимо для целенаправленного поиска жидких кристаллов, обладающих улучшенными эксплуатационными параметрами.

К этому времени в Беларуси сформировалась научная школа, центр которой базировался в НИИ прикладных физических проблем БГУ. Позже к этим исследованиям присоединились ученые кафедры органической химии Белорусского государственного технологического университета.

Следует отметить, что в настоящее время, несмотря на успехи, достигнутые в области синтеза жидкокристаллических соединений и создания на их основе разнообразных компози-

ций, по-прежнему, несомненно, актуальной является разработка жидкокристаллических соединений, характеризующихся совокупностью оптимальных физико-химических параметров: невысокой температурой образования мезофаз и широким температурным интервалом их существования, малой вязкостью нематической фазы, высокими значениями положительной или отрицательной диэлектрической анизотропии; хорошо смешивающихся с жидкокристаллическими соединениями различных классов. Методы синтеза этих соединений должны характеризоваться доступностью исходных реагентов, отсутствием сложных технологических стадий, высоким выходом конечных продуктов.

Основная часть. Имея более чем 45-летний опыт исследований различных типов жидкокристаллических материалов, ученые Беларуси разработали оригинальные подходы к синтезу и созданию не только ЖК материалов для всех типов электрооптических устройств отображения информации, но и новых анизотропных материалов и устройств с широким спектром практического использования [1].

Предлагаемые схемы получения новых материалов и анизотропных веществ, моделирования различных процессов базируются на закономерностях эволюционного развития природных органических соединений; многочисленных данных, полученных в последние десятилетия

при изучении жидких кристаллов и упорядоченных сред; использовании анизотропии молекул полифункциональных соединений для дизайна новых молекулярных структур (инженерия молекул), пленок, жидких кристаллов, мембран, мицелл и т. д., для создания анизотропных ансамблей молекул и биологических систем.

Так, в результате проведенных исследований для получения полярных жидких кристаллов были разработаны оригинальные методы синтеза, позволившие создать соединения с новыми сочетаниями используемых для этой цели структурных фрагментов и более высокими, по сравнению с известными мезогенами, значениями положительной или отрицательной диэлектрической анизотропии [2, 3]. Общие формулы полученных новых ЖК с положительной (А) и отрицательной (Б) диэлектрической анизотропией указаны ниже (рис. 1).

Для синтеза анизотропных карбоциклических и гетероциклических соединений, имеющих стержнеобразную форму молекул и характеризующихся их ориентационной упорядоченностью, было предложено [4] использовать полифункциональные анизотропные соединения, такие как 3,6-дизамещенные циклогексан-2-еноны (I), транс-2,5-дизамещенные циклогексаноны (II), 5-замещенные циклогексан-1,3-дионы (III), 3,5-дизамещенные 2-изоксазолины (IV, V), 1,2-дизамещенные циклопропаноны (VI) и непрелые эпоксикетоны (VII) (рис. 2).

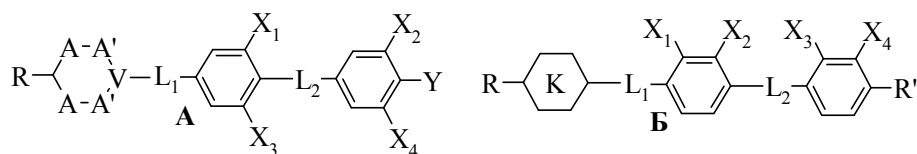


Рис. 1. Структурные формулы соединений с положительной (А) и отрицательной (Б) диэлектрической анизотропией:

A, A' – O, C; V – C, B, N; X_{1,4} – H или F, Cl, CF₃, CH₃; Y – F или Cl, CN, NCS, CF₃, OCF₃;
K – циклогексановое или бензольное кольцо; R, R' – алкильный или алкоксильный радикалы;
L_{1,2} – связь или CH₂CH₂, COO

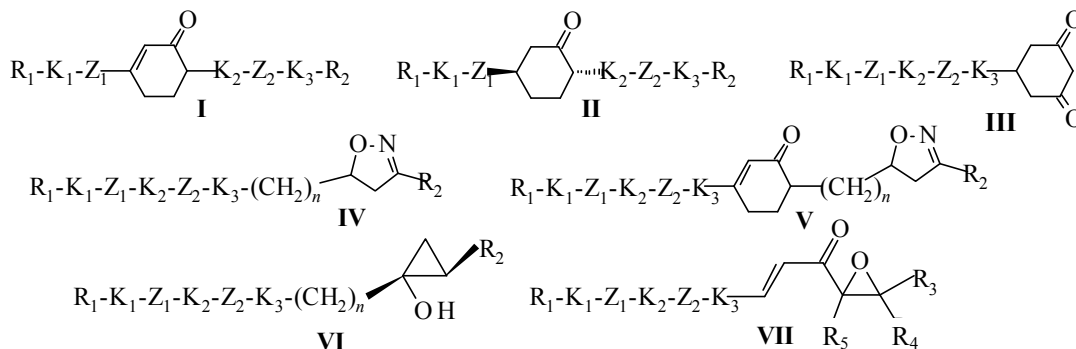


Рис. 2. Полифункциональные анизотропные соединения:

R_{1,2} – алкильный или алкоксильный радикалы, F, Cl, CN, CF₃, OCF₃ или хиральный фрагмент;
K_{1,3} – связь или бензольное, циклогексановое, циклогексеное кольцо; n – 0–5;
Z_{1,2} – связь или CH₂CH₂, или другие мостиковые фрагменты; l – 0 или 1;
R_{3,6} – H или алкильный, арильный фрагменты

Проведенный анализ синтетических методов получения замещенных циклогексенонов показал [5, 6], что для указанной цели наиболее перспективным является присоединение по Михаэлю замещенных винилкетонов к 2-замещенным ацетоуксусным эфирам, производным бензилметилкетона, ацетилацетона или аналогичным им дикарбонильным соединениям с последующей циклизацией без выделения в присутствии оснований промежуточных аддуктов присоединения [7, 8]. Данная методология синтеза указанных соединений характеризуется новизной подхода и позволяет получать с высоким выходом разнообразные циклогексеноны, из которых в зависимости от типа заместителей и их положения в циклических фрагментах, характера проводимых превращений может быть получен ряд анизотропных соединений, перспективных для практического использования в различных областях науки и техники. Изучение нами условий осуществления данных реакций показало, что 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны (**I**) с различной комбинацией циклических, мостиковых, концевых и боковых заместителей образуются с 60–80% выходом конденсацией соответствующих замещенных винилкетонов, солей Манниха или 2-хлор(бром)этил-арил(алкил) кетон с 2-замещенными ацетоуксусными эфирами, 4-замещенными метилбензилкетонами, другими β -дикарбонильными соединениями в присутствии гидроксида калия в кипящем диглиме или диоксане [9]. Последующее каталитическое гидрирование циклогекс-2-енонов (**I**) над 5%-ным или 10%-ным палладием на угле в присутствии гидроксида калия в изопропанол или смеси изопропанола и тетрагидрофурана позволяет получать соответствующие *транс*-2,5-дизамещенные циклогексаноны (**II**) с выходом 70–80% [10] (рис. 3).

Для синтеза 5-замещенных циклогексан-1,3-дионов (**III**), как правило, также используют внутримолекулярную циклизацию аддуктов присоединения по Михаэлю, полученных при

взаимодействии ацетоуксусного эфира или малонового эфира с β -замещенными акриловыми кислотами или их эфирами, с метил- β -замещенными этенилкетонами в присутствии алколюлятов щелочных металлов [11] (рис. 4)

Ключевой стадией синтеза 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов (**IV**, **V**), как показали исследования ученых ИБОХ НАНБ под руководством академиков А. А. Ахрема и Ф. А. Лахвича, является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксидов, получаемых из соответствующих оксимов через стадию образования хлорангидридов гидроксамовых кислот, к соответствующим 1-алкенам, замещенным стиrolам или другим ненасыщенным соединениям в присутствии N-хлорсукцинимид и триэтиламина [12] (рис. 5).

Простой и эффективный способ получения замещенных циклопропанолов из сложных эфиров карбоновых кислот был разработан и досконально изучен белорусскими учеными под руководством профессора О. Г. Кулинковича. В результате проведенных исследований [13] было установлено, что 1-замещенные циклопропанолы образуются с высоким выходом (80–95%) при добавлении соответствующих сложных эфиров к смеси 1 экв. изопропоксида титана (**IV**) и 3 экв. этилмагнийбромида. Было показано, что использование других реактивов Гриньяра и непредельных углеводородов позволяет получать широкий ассортимент разнообразных 1,2-дизамещенных циклопропанолов (**VI**) (рис. 6), которые характеризуются большим синтетическим потенциалом.

Замещенные непредельные эпоксикетоны (**VII**) получали эпоксидированием замещенных 3-бутен-2-онов щелочной перекисью водорода и затем конденсацией замещенных метилоксиранилкетонов с соответствующими альдегидами (рис. 7) [14, 15] согласно методам, разработанным учеными кафедры органической химии БГУ под руководством профессоров И. Г. Тищенко, Л. С. Станишевского и продолженным профессором А. М. Звоном.

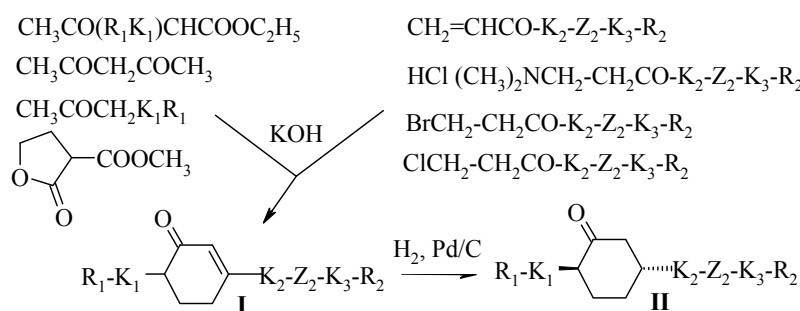


Рис. 3. Получение 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (**I**) и *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов (**II**)

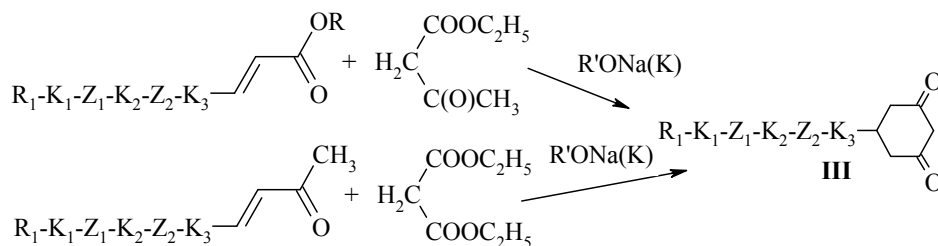


Рис. 4. Получение 5-замещенных циклогексан-1,3-дионов (III)

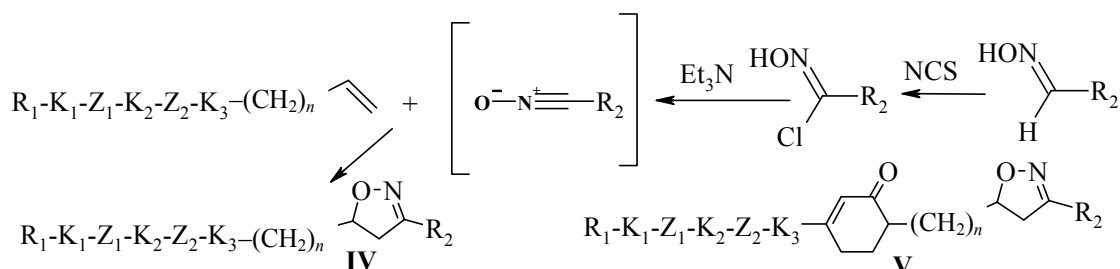


Рис. 5. Получение 2,5-дизамещенных 2-изоксазолинов (IV, V)

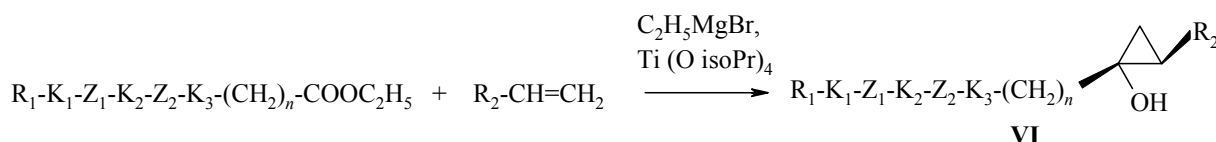


Рис. 6. Получение 1,2-дизамещенных циклопропанолов (VI)

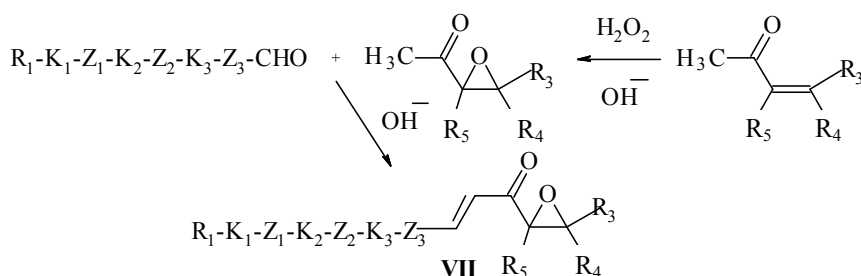


Рис. 7. Получение замещенных непредельных эпоксикетонов (VII)

В процессе проведенных исследований было установлено, что доступность и многообразие исходных реагентов, высокие выходы продуктов реакций, возможность модификации циклогексенового, циклогексанонового, циклогександионового, изоксазолинового, циклопропанольного, эпоксикетонного фрагментов различными реагентами позволяют целенаправленно проводить синтез анизотропных материалов с желаемой комбинацией алкильных, циклических, мостиковых фрагментов, необходимым количеством и положением атомов галогенов, гидроксидных, других функциональных или полярных групп в центральной и концевой частях молекул.

Из методов, приводящих к модификации циклогексенового фрагмента, особый интерес представляет его ароматизация, которая может протекать при высокой температуре на палладии на угле, при взаимодействии с N-бром-

сукцинимидом, йодом, а также под действием других реагентов [16] и позволяет получать разнообразные производные (1–6). Следует отметить, что в большинстве случаев процесс ароматизации, как правило, сопровождается появлением дополнительных заместителей в бензольном кольце (рис. 8).

Транс-2,5-дизамещенные циклогексаноны (II) также являются ценными полупродуктами синтеза разнообразных жидкокристаллических, анизотропных производных циклогексана и циклогексена с широким спектром практического использования.

Было установлено [17], что взаимодействие их с различными реагентами позволяет получать широкий ассортимент жидкокристаллических, анизотропных производных циклогексана и циклогексена (7–26) (рис. 9), перспективных для использования в различных областях науки и техники.

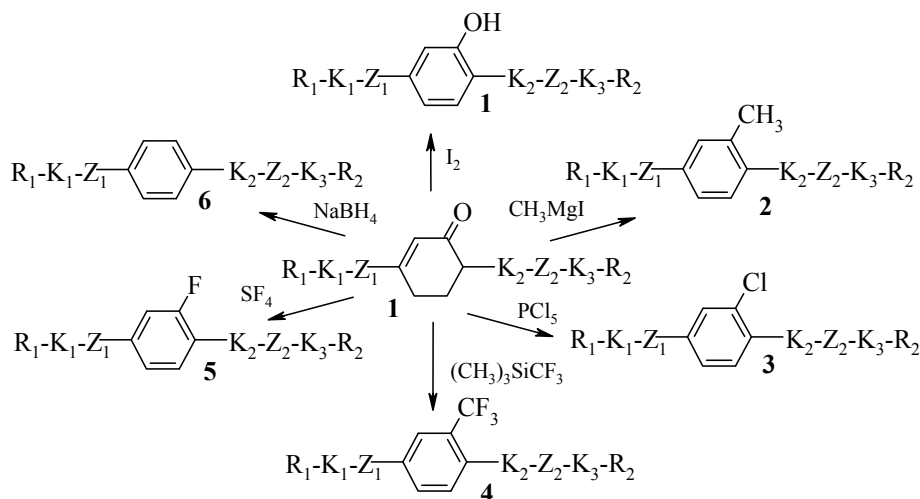


Рис. 8. Ароматизация 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов:

$R_{1,2}$ – алкильный или алкоксильный фрагменты, F, Cl, CN, CF_3 , OCF_3 или хиральный фрагмент;

K_{1-3} – связь или бензольное, циклогексановое или циклогексеновое кольца;

$Z_{1,2}$ – связь или CH_2CH_2 , или другие мостиковые фрагменты;

Следует отметить, что из *транс*-2-алкил-5-фенилциклогексанонов (**27**), также как и из *транс*-4-алканоил-1-фенилциклогексанов (**30**), могут быть получены, используя рассмотренные ранее реакции и превращения, 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны (**29**, **32**) [18], содержащие дополнительную кетогруппу в циклическом фрагменте или алкильном радикале (рис. 10). Различная реакционная способность кетогрупп, характерная для этих соединений, позволяет избирательно осуществлять их превращения и дает возможность получения новых анизотропных соединений с оригинальным сочетанием структурных фрагментов молекул и привлекательными свойствами.

Анизотропные 5-замещенные циклогексан-1,3-дионы (**III**), также как и многие другие замещенные циклогексан-1,3-дионы, имеют несомненное прикладное значение, поскольку продукты их модификации (**33–43**) (рис. 11) характеризуются биологической активностью и широко используются для производства лекарственных препаратов, регуляторов роста растений и т. д. [11].

Следует отметить, что в настоящее время химия 2-ацилциклогексан-1,3-дионов (**33**) приобрела повышенное прикладное значение благодаря широкому применению ряда современных регуляторов роста растений, полученных на их основе, которые по структуре близки природным продуктам, характеризуются низкой токсичностью и отсутствием канцерогенных свойств. Несомненно актуальной является возможность использования различных 2-ацилциклогексан-1,3-дионов (циклических β -трикетонных) в качестве блок-синтонов натуральных продуктов и аналогов биологически ак-

тивных гетеро- и карбоциклических соединений [11].

Что касается 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов (**IV**), замещенных циклогекс-2-енонил 2-изоксазолинов (**V**), то эти соединения перспективны для синтеза анизотропных соединений, различающихся структурными фрагментами в концевых частях молекул, таких как полициклические 1,3-аминоспирты (**44**), 1,3-диола (**45**), β -оксикетоны (**46**), α,β -непредельные кетоны (**47**) (рис. 12) [2].

Было установлено [2], что 1,3-диола (**45**), β -гидроксикетоны (**46**) могут быть превращены в соответствующие фтор- и хлорпроизводные при взаимодействии с фтористоводородной, соляной кислотами, диэтиламинотрифторидом серы. β -Оксикетоны (**46**) могут также использоваться для получения соответствующих анизотропных металлокомплексов.

1,2-Дизамещенные циклопропанола (**VI**) обладают богатым синтетическим потенциалом и могут вовлекаться в реакции с раскрытием цикла и образованием полезных для органического синтеза полифункциональных соединений. Наряду с методами получения β -галогенкетонных (**49**) или этилкетонных (**50**) через раскрытие трехуглеродного цикла гидроксициклопропанов (**VI**) по связи C1–C3 (рис. 13) были найдены способы их превращения в эпоксикетоны (**51**) через окислительное раскрытие цикла каталитическим окислением кислородом воздуха, 2-замещенные аллилбромиды (**53**) через индуцируемую $MgBr_2$ катионную циклопропил-аллильную изомеризацию сульфонов циклопропанолов, β -нитрозокетонных и соответствующие изоксазолы (**52**) с помощью алкилнитритов (рис. 13) [13].

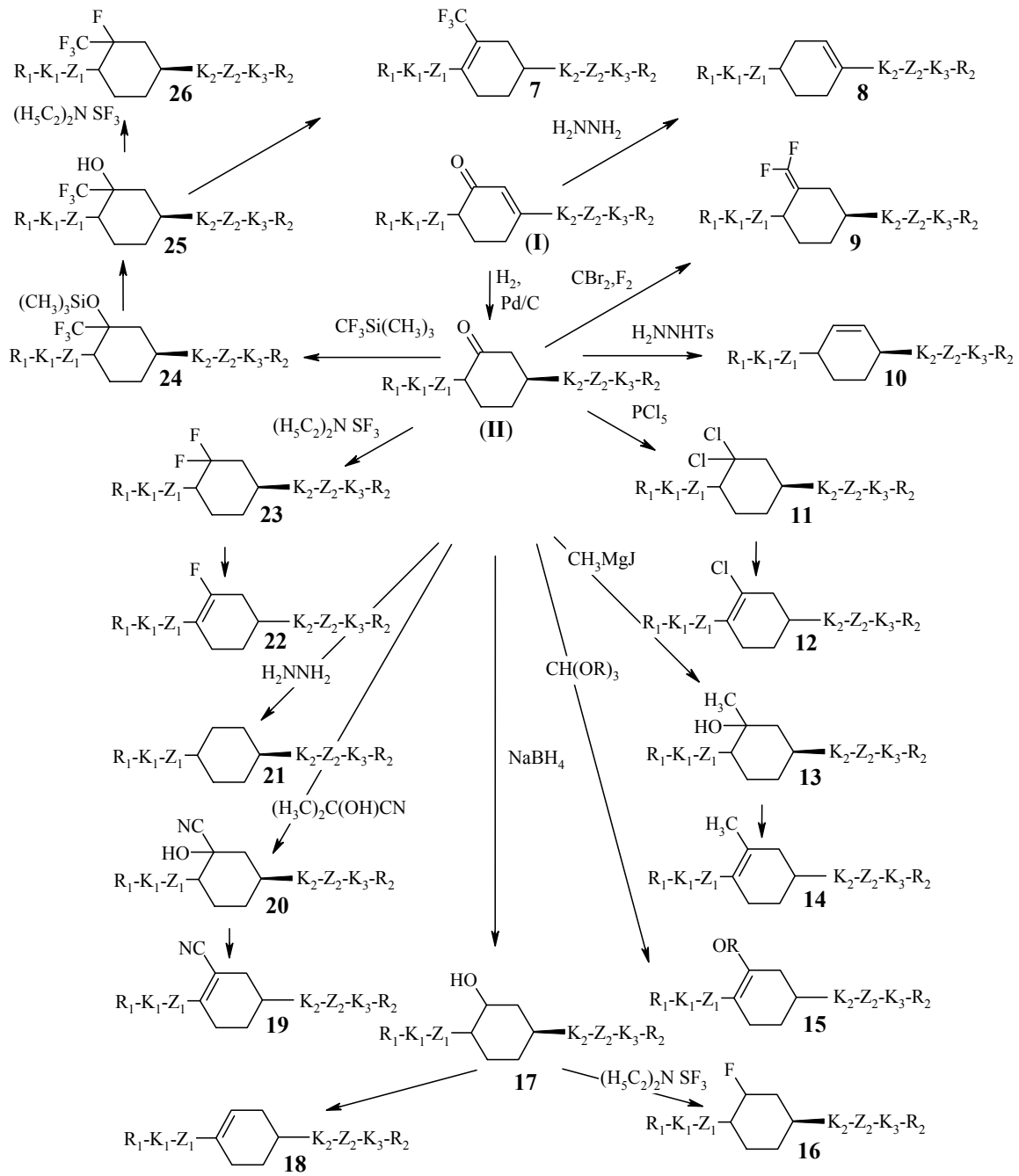


Рис. 9. Превращения *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов:
 $R_{1,2}$ – алкильный или алкоксильный фрагменты, F, Cl, CN, CF_3 , OCF_3 или хиральный фрагмент;
 K_{1-3} – связь или бензольное, циклогексановое или циклогексеновое кольца;
 $Z_{1,2}$ – связь или CH_2CH_2 , или другие мостиковые фрагменты

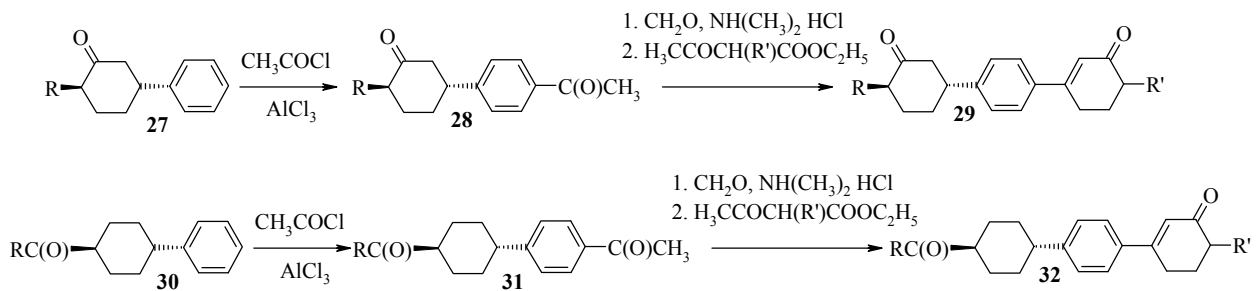


Рис. 10. Синтез 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (29, 32):
 R, R' – алкильные радикалы

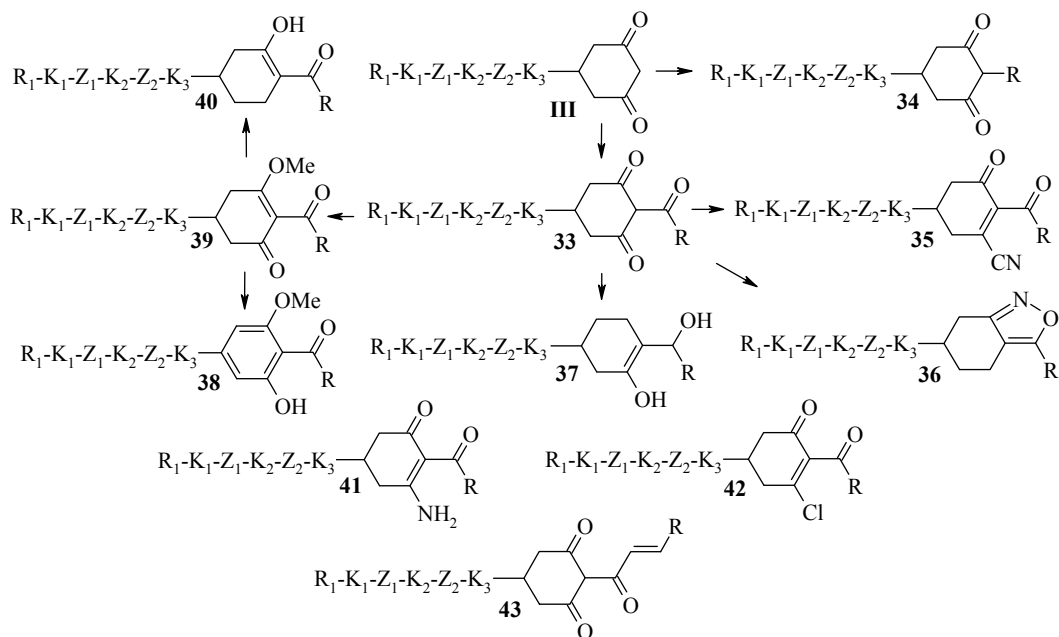


Рис. 11. Превращения 5-замещенных циклогексан-1,3-дионов (III)

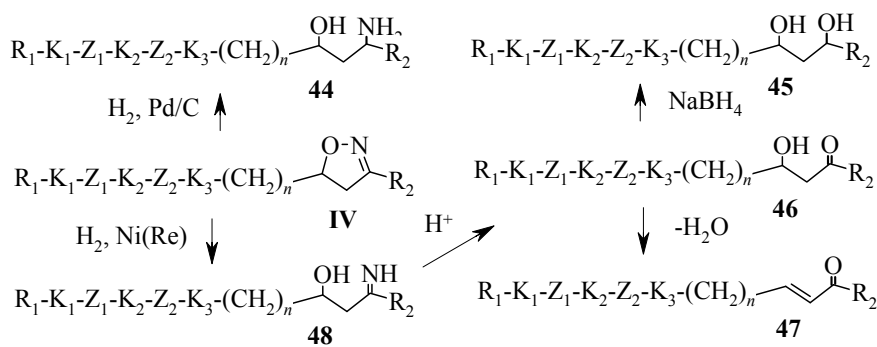


Рис. 12. Превращения 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов (IV)

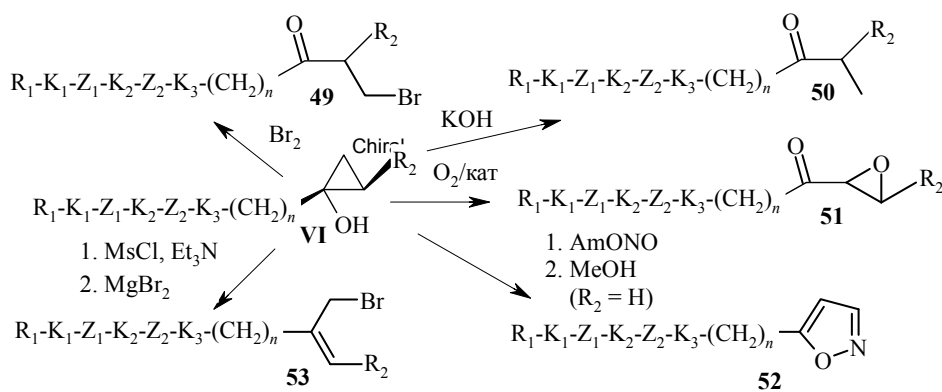


Рис. 13. Превращения 1,2-дизамещенных циклопропанолов (VI)

Непредельные эпоксикетоны (VII) также могут использоваться для получения аналогичных продуктов. Было установлено [19–20], что под действием воды, минеральных кислот или аминов происходит раскрытие эпоксидного цикла, сопровождающееся выделением соответствующих аминоспиртов (54) или водорастворимых солей (55), галогенгидринов (57) или α -диолов (58), образующихся с высокими вы-

ходами при взаимодействии аминоспиртов с кислотами (рис. 14). Кроме этого, кросс-сопряженные ненасыщенные эпоксикетоны (VII) могут вступать в 1,3-диполярное циклоприсоединение с диазосоединениями, нитрилоксидами или замещенными азидами, гидразинами. Это позволяет дополнительно генерировать ароматические и гетероциклы, вводить различные функциональные группы в α - или

β -положения двойной связи (**59–66**) согласно превращениям, представленным на рис. 15, 16, получать анизотропные поверхностно модифицированные полимеры в результате образования связей между активированными центрами поверхностей и эпоксициклом ненасыщенных эпоксикетонов.

В результате проведенных исследований дополнительно было установлено [21], что вос-

становление изоксазолинового фрагмента (**IV**, **V**), раскрытие циклопропанольного (**VI**) оксиранового (**VII**) циклов водой в кислой среде, галогенводородными кислотами, вторичными аминами открывают доступ к соответствующим α -диолам, галогенгидринам или аминокислотам, при этом последние могут быть переведены в водорастворимую форму в виде солей с минеральными кислотами.

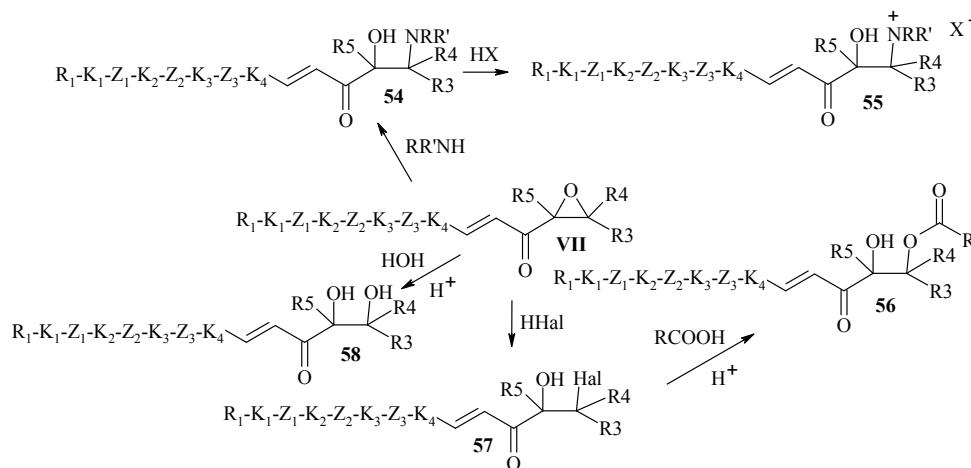


Рис. 14. Превращения эпоксикетонов (**VII**)

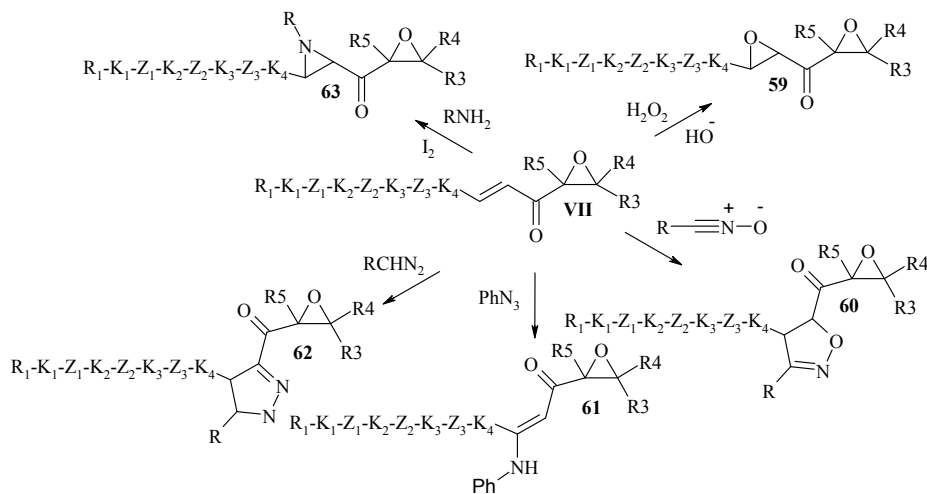


Рис. 15. Превращения эпоксикетонов (**VII**)

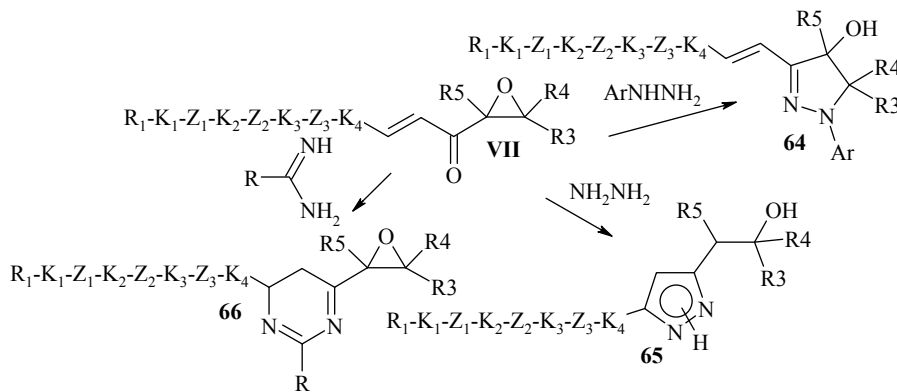


Рис. 16. Превращения эпоксикетонов (**VII**)

Таким образом, как следует из приведенных результатов исследований, целенаправленный синтез 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (I), транс-2,5-дизамещенных циклогексанонов (II), 5-замещенных циклогексан-1,3-дионон (III), 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов (IV, V), 1,2-дизамещенных циклопропанолов (VI) и непредельных эпоксикетонов (VII), последующие их превращения открывают путь к получению новых анизотропных и жидкокристаллических материалов, перспективных для практического использования в различных областях науки и техники.

Результаты наших исследований также показали, что анизотропные свойства и хорошее упорядочение молекул природных полимеров дают возможность получения оригинальных высокоупорядоченных композитов с широким спектром практического использования путем включения биополимеров в синтетическую полимерную матрицу. Использование пептидных и углеводных строительных блоков в структуре сополимера позволило не только улучшать мезоморфное поведение и свойства, но и контролировать упорядочен-

ность структуры и его биологическую функциональность.

Очевидно, что изучение анизотропных соединений, природных материалов, процессов самоорганизации в физико-химических системах, использование моделей биоэволюции являются основой развития современного материаловедения.

В этой связи возникла необходимость перейти от химии индивидуальных молекул к супрамолекулярной химии анизотропных соединений, а именно к новому направлению исследований – **анизотропному материаловедению** и детальному изучению **процессов самоорганизации**, лежащих в основе создания природных материалов и жизни на Земле.

Заключение. Несомненно, предлагаемая нами методология создания анизотропных веществ и материалов является креативной, имеет целый ряд отличительных достоинств, в сравнении с известными методами получения аналогичных структур, моделирования биологических систем, и с успехом может быть использована для создания новых поколений анизотропных материалов, не уступающих по свойствам природным.

Список литературы

1. Bezborodov V. S., Dabrowski R. Present and future of the liquid crystal chemistry // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. and Techn.* 1997. Vol. 299 (1). P. 1–17.
2. Polyfunctional intermediates for the preparation of liquidcrystalline and anisotropic materials / V. S. Bezborodov [et al.] // *Liquid Crystals.* 2015. Vol. 42 (8). P. 1124–1138.
3. Bezborodov V. S., Lapanik V. I. Synthesis and mesomorphic properties of cyanoderivatives of 2-(4-carbohydroxy-3-halogenphenyl)-5-alkyl-1,3,2-dioxaborinanes // *Liq. Cryst.* 1991. Vol. 10. P. 803–807.
4. 3,6-Disubstituted cyclohexenones in the synthesis of new three ring liquid crystalline compounds with the negative dielectric anisotropy / G. Sasnouski [et al.] // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2011. Vol. 542 (1). P. 56–61.
5. Novello F. C., Christy M. E., Sprague J. M. Synthesis of substituted cyclohexenones // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. Vol. 75 (6). P. 1330–1334.
6. Lauk U. H., Skrabal P., Zollinger H. Synthese und flüssigkristalline eigenschaften 2,6-disubstituierter naphthaline // *Helv. Chim. Acta.* 1985. Vol. 68 (5). P. 1406–1426.
7. Sucrow W., Wolter H. Aliphatische flüssigkristalle, 3. Flüssig-kristalline 2-cyclohexyldecaline // *Chem. Ber.* 1985. Vol. 118 (2). P. 3350–3356.
8. Sucrow W., Wolter H. Einige mesogene Tercyclohexylderivate // *Chem. Ber.* 1986. Vol. 119 (2). P. 387–400.
9. Bezborodov V. S., Dabrowski R., Dziaduszek J. 3,6-Disubstitutedcyclohex-2-en-1-ones as intermediates for synthesis of liquid crystals with lateral substituted cyclohexane or benzene rings // *Proceedings SPIE.* 1994. Vol. 2372. P. 242–251.
10. A convenient method of synthesis of mesomorphic 2,5-disubstituted cyclohexan-1-ones by a catalytic reduction of 3,6-disubstituted cyclohex-2-en-1-ones / V. S. Bezborodov [et al.] // *Liq. Cryst.* 1996. Vol. 21 (2). P. 237–241.
11. Rubinov D. D., Rubiniva I. L., Akhrem A. A. Chemistry of 2-acylcycloalkane-1,3-diones // *Chem Rev.* 1999. Vol. 99. P. 1047–1065.
12. Koroleva E. V., Lakhvich F. A. Unusual transformations of 2-isoxazolines // *Russ Chem Rev.* 1997. Vol. 66. P. 27–42.
13. Kulinkovich O. G. The chemistry of cyclopropanols // *Chem Rev.* 2003. Vol. 103. P. 2597–2632.
14. Kuz'menok N. M., Koval'chuk T. A., Zvonok A. M. Synthesis of 5-hydroxy- and 5-amino-1-tosyl-5-phenyl-3-(2-arylvinyl)-4,5-dihydropyrazoles // *Synlett.* 2005. No. 7. P. 485–486.

15. Mikhalenok S. G., Kuz'menok N. M., Zvonok A. M. Redox transformation of adducts from cycloaddition of diazoacetic ester to β -arylacryloyloxiranes // *Chem. Heter. Comp.* 2005. Vol. 41. P. 977–986.
16. Synthesis and physical properties of liquid crystals having a chlorine atom in the lateral position of a benzene ring / V. S. Bezborodov [et al.] // *Liq Cryst.* 2006. Vol. 33. P. 1490–1496.
17. Bezborodov V. S., Petrov V. F. Liquid crystalline 1,4-disubstituted cyclo-hexenylene derivatives // *Liq Cryst.* 1999. Vol. 26. P. 271–280.
18. Bezborodov V. S., Lapanik V. I., Sasnouski G. M. LC diketones: synthesis, transformations and mesomorphic properties // *Liq Cryst.* 2000. Vol. 27. P. 935–941.
19. Koval'chuk T. A., Kuz'menok N. M., Zvonok A. M. Reaction of 3-aryl-1-(2-methyloxiran-2-yl)prop-2-en-1-ones with tosylhydrazine // *Chem. Heter. Comp.* 2005. Vol. 41. P. 1237–1244.
20. Zvonok A. M., Kuz'menok N. M. Reaction of β -arylacryloxiranes with amidines // *Chem. Heter. Comp.* 1990. Vol. 26. P. 552–556.
21. Безбородов В. С. Химия жидкокристаллических материалов. Минск: БГТУ, 2017. 277 с.

References

1. Bezborodov V. S., Dabrowski R. Present and future of the liquid crystal chemistry. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. and Techn.*, 1997, vol. 299 (1), pp. 1–17.
2. Bezborodov V. S., Mikhalyonok S. G., Kuz'menok N. M., Lapanik V. I., Sasnouski G. M. Polyfunctional intermediates for the preparation of liquidcrystalline and anisotropic materials. *Liq. Cryst.*, 2015, vol. 42 (8), pp. 1124–1138.
3. Bezborodov V. S., Lapanik V. I. Synthesis and mesomorphic properties of cyanoderivatives of 2-(4-carboxyhydroxy-3-halogenphenyl)-5-alkyl-1,3,2-dioxaborinanes. *Liq. Cryst.*, 1991, vol.10, pp. 803–807.
4. Sasnouski G., Bezborodov V., Dąbrowski R., Dziaduszek J. 3,6-Disubstituted cyclohexenones in the synthesis of new three ring liquid crystalline compounds with the negative dielectric anisotropy. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2011, vol. 542 (1), pp. 56–61.
5. Novello F. C., Christy M. E., Sprague J. M. Synthesis of substituted cyclohexenones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75 (6), pp. 1330–1334.
6. Lauk U. H., Skrabal P., Zollinger H. Synthese und flüssigkristalline eigenschaften 2,6-disubstituierter naphthaline. *Helv. Chim. Acta*, 1985, vol. 68 (5), pp. 1406–1426.
7. Sucrow W., Wolter H. Aliphatische flüssigkristalle, 3. Flüssig-kristalline 2-cyclohexyldecaline. *Chem. Ber.*, 1985, vol. 118 (2), pp. 3350–3356.
8. Sucrow W., Wolter H. Einige mesogene Tercyclohexylderivate. *Chem. Ber.*, 1986, vol. 119 (2), pp. 387–400.
9. Bezborodov V. S., Dabrowski R., Dziaduszek J. 3,6-Disubstitutedcyclohex-2-en-1-ones as intermediates for synthesis of liquid crystals with lateral substituted cyclohexane or benzene rings. *Proceedings SPIE*, 1994, vol. 2372, pp. 242–251.
10. Bezborodov V., Dabrowski R., Sasnouski G., Dziaduszek J., Kohns P., Schirmer J. A convenient method of synthesis of mesomorphic 2,5-disubstituted cyclohexan-1-ones by a catalytic reduction of 3,6-disubstituted cyclohex-2-en-1-ones. *Liq. Cryst.*, 1996, vol. 21 (2), pp. 237–241.
11. Rubinov D. D., Rubiniva I. L., Akhrem A. A. Chemistry of 2-acylcycloalkane-1,3-diones. *Chem. Rev.*, 1999, vol. 99, pp.1047–1065.
12. Koroleva E. V., Lakhvich F. A. Unusual transformations of 2-isoxazolines. *Russ. Chem. Rev.*, 1997, vol. 66, pp. 27–42.
13. Kulinkovich O. G. The chemistry of cyclopropanols. *Chem. Rev.*, 2003, vol. 103, pp. 2597–2632.
14. Kuz'menok, N. M., Koval'chuk T. A., Zvonok A. M. Synthesis of 5-hydroxy- and 5-amino-1-tosyl-5-phenyl-3-(2-arylviny)l-4,5-dihydropyrazoles. *Synlett.*, 2005, no. 7, pp. 485–486.
15. Mikhalenok S. G., Kuz'menok N. M., Zvonok A. M. Redox transformation of adducts from cycloaddition of diazoacetic ester to β -arylacryloyloxiranes. *Chem. Heter. Comp.*, 2005, vol. 41, pp. 977–986.
16. Bezborodov V., Dąbrowski R., Dziaduszek J., Czupryński K., Raszewski Z. Synthesis and physical properties of liquid crystals having a chlorine atom in the lateral position of a benzene ring. *Liq. Cryst.*, 2006, vol. 33, pp. 1490–1496.
17. Bezborodov V. S., Petrov V. F. Liquid crystalline 1,4-disubstituted cyclo-hexenylene derivatives. *Liq. Cryst.*, 1999, vol. 26, pp. 271–280.
18. Bezborodov V. S., Lapanik V. I., Sasnouski G. M. LC diketones: synthesis, transformations and mesomorphic properties. *Liq Cryst.*, 2000, vol. 27, pp. 935–941.
19. Koval'chuk T. A., Kuz'menok N. M., Zvonok A. M. Reaction of 3-aryl-1-(2-methyloxiran-2-yl)prop-2-en-1-ones with tosylhydrazine. *Chem. Heter. Comp.*, 2005, vol. 41, pp. 1237–1244.

20. Zvonok A. M., Kuz'menok N. M. Reaction of β -arylacryloxiranes with amidines. *Chem. Heter. Comp.*, 1990, vol. 26, pp. 552–556.

21. Bezborodov V. S. *Khimiya zhidkokristallicheskih materialov* [Chemistry of liquidcrystalline materials]. Minsk, BGTU Publ., 277 p.

Информация об авторе

Безбородов Владимир Степанович – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

Information about the author

Bezborodov Vladimir Stepanovich – DSc (Chemistry), Professor of the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_bezborodov@yahoo.com.

Поступила 10.11.2020

ГЕОЭКОЛОГИЯ

GEOECOLOGY

УДК 628.3(0.75.8)

И. В. Войтов, В. Л. Еловик

Белорусский государственный технологический университет

КРИТЕРИИ СТАБИЛЬНОЙ И ЭФФЕКТИВНОЙ РАБОТЫ НАСОСНОГО ОБОРУДОВАНИЯ С ЧАСТОТНО-РЕГУЛИРУЕМЫМ ПРИВОДОМ

Представлены результаты разработки критериев, обеспечивающих стабильную работу насосного оборудования с РЭП во всем требуемом диапазоне подач. Анализ результатов теоретических исследований режимов работы насосных станций, оборудованных РЭП, показывает, что внедрение регулируемого привода усложняет процесс расчета и подбора насосного оборудования, поскольку с изменением частоты вращения рабочего колеса диапазон возможных режимов работы насоса расширяется. При этом не исключается работа насоса в недопустимых режимах вне рабочей зоны, даже если при номинальном режиме все условия соблюдались. Кроме того, при подборе частотно-регулируемого насосного оборудования достаточно сложно рассчитать объем энергопотребления за расчетный период эксплуатации.

Ключевые слова: энергоэффективность, частотно-регулируемый привод, водопроводно-канализационное хозяйство, насосный агрегат, скважина, погружной насос, регулирующая емкость, комбинированная система водоснабжения.

Для цитирования: Войтов И. В., Еловик В. Л. Критерии стабильной и эффективной работы насосного оборудования с частотно-регулируемым приводом // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 197–204.

I. V. Voitau, V. L. Yalovik

Belarusian State Technological University

CRITERIA FOR STABLE AND EFFICIENT OPERATION OF PUMPING EQUIPMENT WITH A FREQUENCY CONTROL DRIVE

The results of the development of criteria are presented to ensure the stable operation of pumping equipment with a REB in the entire required range of flows. The analysis of the results of theoretical studies of the operating modes of pumping stations equipped with electronic devices shows that the introduction of a variable drive complicates the process of calculating and selecting pumping equipment, since with a change in the impeller speed, the range of possible pump operating modes expands. This does not exclude the operation of the pump in unacceptable modes outside the working area, even if all conditions were met at the nominal mode. In addition, when selecting variable frequency pumping equipment, it is quite difficult to calculate the amount of energy consumption for the estimated period of operation.

Key words: energy efficiency, variable frequency drive, water and sewage utilities, pumping unit, well, submersible pump, regulating storage, combined water supply system.

For citation: Voitau I. V., Yalovik V. L. Criteria for stable and efficient operation of pumping equipment with a frequency control drive. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 197–204 (In Russian).

Введение. Насосное оборудование является, по сути, центром системы подачи и распределения воды (СПРВ) и основным потребителем электроэнергии, обеспечивая подачу воды

потребителю в требуемом объеме и с требуемым напором. Ввиду этого обоснованный подбор насосного оборудования (с РЭП или без него) является важнейшей задачей при проек-

тировании СПРВ. Как показывает практика, используя стандартные методы подбора насосов для одной и той же системы, возможно подобрать множество равноценных, на первый взгляд, вариантов насосных станций. Лишь немногие опытные проектировщики способны выделить из этого множества действительно подходящие варианты для дальнейшего рассмотрения, но и они не застрахованы от ошибок. При этом, несмотря на то что сегодня существует большое количество программного обеспечения, позволяющего автоматизировано подбирать насосное оборудование, каждый предложенный программой вариант проектировщик должен анализировать «вручную», опираясь на свой опыт и квалификацию. Это усложняет задачу вариантного проектирования, вынуждая специалиста рассматривать минимальное количество случайно выбранных вариантов.

Поэтому существует острая необходимость в разработке критериев и условий, позволяющих обоснованно подбирать варианты насосного оборудования, заведомо удовлетворяющие технико-экономическим показателям. Это даст возможность осуществлять вариантное проектирование с детальным анализом нескольких конкурентоспособных вариантов насосного оборудования. Кроме того, выраженные в аналитическом виде критерии подбора насосного оборудования по заданным технико-экономическим показателям позволят задействовать в обработке исходных данных вычислительную технику, разработав соответствующее программное обеспечение

Основная часть. Производители насосного оборудования гарантируют стабильную работу насосов только в пределах рабочей зоны, указанной в технических паспортах. Придерживаться данных рекомендаций несложно при работе насоса в номинальных режимах с постоянной частотой вращения рабочего колеса. С изменением частоты вращения рабочего колеса насоса изменяются не только его технические характеристики, но и границы рабочей зоны. А если насос работает в группе параллельно с другими насосами, то данные изменения еще более значительны. Если не учитывать данный факт при подборе насосного оборудования, то в результате возможного возникновения нестабильных режимов работы снизится надежность и эффективность всей СПРВ.

Ниже приведены результаты исследования условий, при которых соблюдаются границы рабочей зоны (области) во всем диапазоне регулирования. Использование приведенных ниже результатов позволит обеспечивать стабильную работу насосного оборудования во

всем диапазоне водопотребления рассматриваемой СПРВ.

При рассмотрении режимов работы частотно-регулируемых насосов принято считать, что режимная точка перемещается по характеристике системы распределения воды. Это абсолютно верно при рассмотрении режимов работы одного насоса или режимов суммарной работы двух нерегулируемых насосов на СПРВ. Но при анализе работы одного регулируемого насоса параллельно с несколькими нерегулируемыми насосами этого недостаточного для полного отображения режимов работы.

Проанализируем параллельную работу трех насосов (рис. 1): частотно-регулируемого I и двух нерегулируемых другого типа II. Диапазон подач от Q_{\min} до Q_B обеспечивается за счет работы одного регулируемого насоса I в диапазоне частот от n_A до n_n . При этом режимные точки будут перемещаться по характеристике системы в пределах от A до B.

При повышении водопотребления больше значения Q_B в работу включается первый нерегулируемый насос II. При этом частота регулируемого насоса снизится до n_E , а режимная точка займет положение E. С увеличением водопотребления частота регулируемого насоса будет увеличиваться, пока не достигнет номинального значения n_n , при этом режимная точка регулируемого насоса займет положение F, а суммарная подача двух насосов составит Q_C . Таким образом, перемещение режимной точки регулируемого насоса I будет происходить по траектории E–F. При работе трех насосов I+II+III режимная точка регулируемого насоса будет перемещаться по траектории G–K соответственно.

Линии перемещения режимных точек частотно-регулируемого насоса представляют собой *режимные характеристики*. Они характеризуют изменение режимов работы регулируемого насосного оборудования во всем диапазоне рабочих частот вращения рабочего колеса при любом количестве параллельно работающих насосных агрегатов.

Режимная характеристика работы одного частотно-регулируемого насоса A–B (рис. 1) описывается уравнением характеристики системы на участке от A до B.

Уравнения характеристик E–F и G–K в общем виде можно выразить так:

$$Q^i = f_{\text{тр}}(H_{\text{тр}}) - \sum f_n^i(H_{\text{тр}}), \quad (1)$$

где $f_{\text{тр}}(H_{\text{тр}})$ – характеристика системы водоводов, выраженная через $H_{\text{тр}}$; $f_n^i(H_{\text{тр}})$ – характеристика i -го насоса, работающего параллельно с регулируемым, выраженная через $H_{\text{тр}}$.

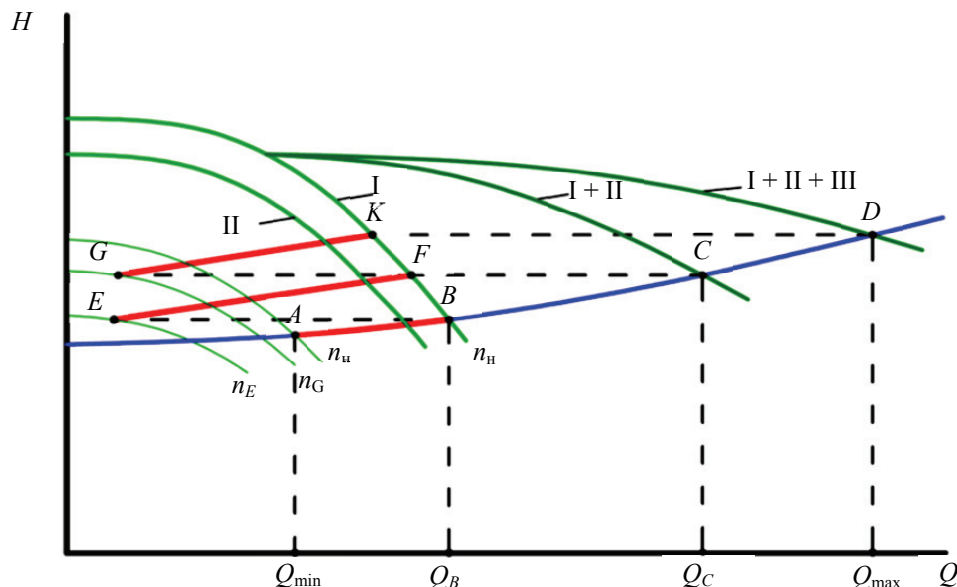


Рис. 1. Определение режимных характеристик режимного насоса при параллельной работе трех насосов

При параллельной работе двух частотно-регулируемых насосов и i -го количества нерегулируемых насосов режимную характеристику можно описать выражением (2):

$$Q^i = \frac{1}{2} \left[f_{\text{тр}}(H_{\text{тр}}) - \sum f_{\text{н}}^i(H_{\text{тр}}) \right] \quad (2)$$

при условии, что регулируемые насосы будут работать с синхронной частотой. Как видно, режимная характеристика напрямую зависит от способа регулирования, количества регулируемых и нерегулируемых насосов, работающих параллельно.

При помощи режимных характеристик просто и удобно определить все возможные режимы работы частотно-регулируемого насоса во всей области регулирования и при любом количестве параллельно работающих насосов и установить соответствие рабочих режимов допустимым.

Нахождение режимной характеристики в пределах рабочей зоны рассматриваемого насоса гарантирует работу оборудования в допустимых режимах.

Как уже говорилось выше, не во всех режимах возможна совместная работа насосного оборудования с РЭП, отвечающая всем требованиям надежности и эффективности транспортирования воды. В первую очередь это касается режимов работы параллельно работающих однотипных насосов.

Совместная работа однотипных насосов, один из которых оборудован РЭП, не может обеспечить эффективной и стабильной работы во всем диапазоне водопотребления при стан-

дартном алгоритме включения/выключения насосов. Применение однотипных насосов совместно с РЭП требует разработки специальных мероприятий и алгоритмов автоматизации работы насосной станции.

Одним из выходов является установка РЭП на двух насосах. Это упростит алгоритм управления, обеспечит работу насосов в пределах рабочей области, но значительно повысит капитальные затраты на установку второго РЭП. Также возможно организовать управление двумя насосными агрегатами одним преобразователем частоты тока (ПЧТ) через функцию «подхвата». Данное мероприятие хоть и несколько снижает капитальные затраты, но усложняет алгоритм управления насосным оборудованием. Отсюда можно сделать вывод, что одним из факторов достижения оптимальных технико-экономических показателей работы насосного оборудования является использование разнотипных насосов. Особенно это актуально при использовании РЭП на одном из насосных агрегатов, поскольку позволяет избежать работы насосного оборудования в недопустимых режимах, о чем уже говорилось выше. Но для обеспечения стабильной работы насосного оборудования необходимо, чтобы насосы, работающие параллельно, были достаточно разнотипными и обеспечивали стабильные режимы работы оборудования во всем диапазоне подачи. Введем понятие *степени разнотипности* τ , характеризующее, насколько рассматриваемые насосы отличны друг от друга по производительности при работе в составе рассматриваемой СПРВ.

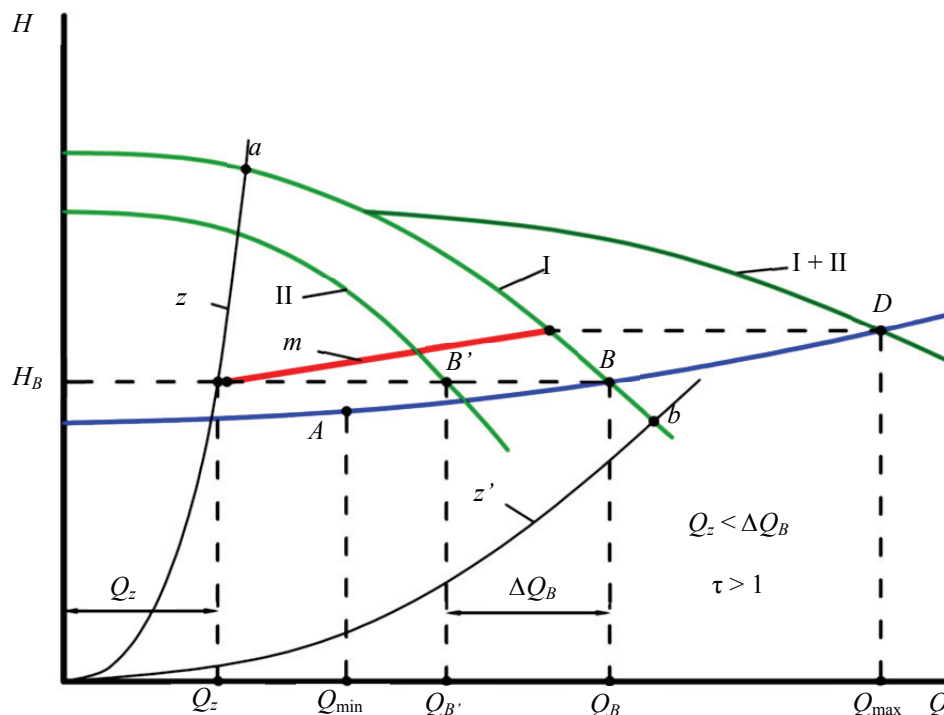


Рис. 2. Определение степени разнотипности насосов:
 I – частотно-регулируемый насос; II – нерегулируемый насос;
 m – режимная характеристика

Степень разнотипности можно определить отношением

$$\tau = \frac{Q_B - Q'_B}{Q_z}, \quad (3)$$

где Q_B – номинальная подача регулируемого насоса, работающего на рассматриваемую систему распределения воды; Q'_B – подача нерегулируемого насоса при напоре H_B ; Q_z – подача насоса на границе рабочей области при напоре H_B (рис. 2). При этом можно отметить следующее:

- если $\tau \geq 1$, то работа регулируемого насоса гарантирована в пределах рабочей области;
- если $\tau < 1$, то после включения в работу нерегулируемого насоса регулируемый некоторое время будет работать за пределами рабочей зоны.

Соблюдение условия $\tau \geq 1$ гарантирует нахождение режимной характеристики в пределах рабочей зоны насоса и соответственно работу оборудования в допустимых режимах.

Степень разнотипности – величина относительная и зависит не только от типа напорных характеристик рассматриваемых насосов, но и от эквивалентной характеристики системы распределения воды.

Используя понятие степени разнотипности и режимной характеристики насосов, становится возможным еще на стадии подбора оборудо-

вания обеспечить стабильные режимы работы во всем диапазоне подач.

Рассмотрим условия энергоэффективной работы насосного оборудования во всем диапазоне водопотребления. Невозможно так подобрать насос, чтобы он одинаково эффективно подавал воду во всем диапазоне водопотребления. Диапазон водопотребления колеблется в широких пределах и, как уже отмечалось выше, соотношения минимальных и максимальных расходов в сети могут достигать значений 1 : 5 – 1 : 7, а точка максимального КПД насоса (оптимальная режимная точка) только одна. Ввиду этого необходимо решить вопрос: какому значению водопотребления должна соответствовать оптимальная режимная точка насоса и при каких режимах работы?

Как уже было отмечено некоторыми исследователями [1, 2], вполне логично было бы обеспечить работу насоса в зоне максимальных КПД наиболее продолжительное время. Однако способов определения наиболее продолжительных режимов работы насоса и соотношения их с оптимальными режимами не предлагалось.

По мнению авторов статьи, самый продолжительный диапазон водопотребления можно наиболее просто определить исходя из анализа обеспеченности водопотребления. В работе Старинского В. П. [3] рассмотрены методы

расчета обеспеченности и вероятности возникновения водопотребления. Используя последний параметр, при подборе насосного оборудования можно оценить то, насколько оптимальная режимная точка насоса соответствует наиболее вероятному, а следовательно, и наиболее продолжительному режиму водопотребления.

Таким образом, для обеспечения работы насоса с максимальными КПД наиболее продолжительное время:

$$Q_{\text{опт}} \rightarrow Q_{pm}; \quad (4)$$

$$Q_p < Q_B, \quad (5)$$

где $Q_{\text{опт}}$ – подача насоса в точке максимального КПД η_{max} ; Q_{pm} – наиболее вероятное значение водопотребления; Q_p – расчетная подача насоса, соответствующая максимальному водопотреблению Q_{max} ; Q_B – подача на правой границе рабочей зоны (рис. 3).

При использовании частотного регулирования, принимая во внимание принципы подобия режимов работы насосов, при изменении частоты вращения рабочего колеса условие (4) примет вид (рис. 4):

$$Q_{\text{опт}}(n_{pm}/n_n) \rightarrow Q_{pm}; \quad (6)$$

$$Q_p < Q_b, \quad (7)$$

где n_{pm} – частота вращения рабочего колеса при подаче Q_{pm} ; n_n – номинальная частота вращения рабочего колеса; Q_b – подача на правой границе рабочей зоны (рис. 4).

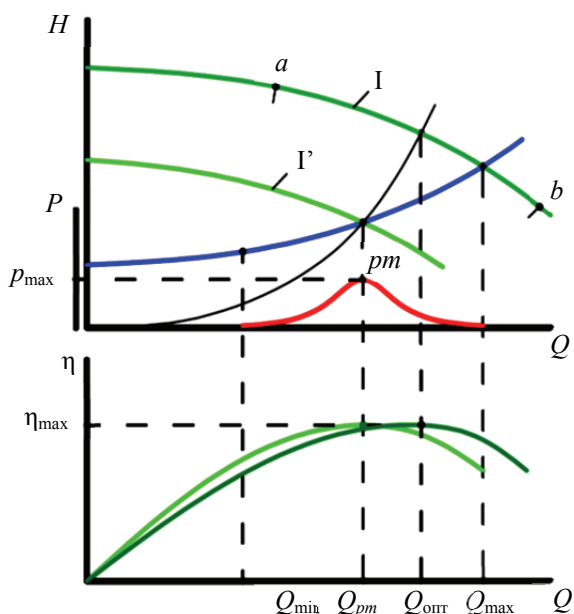


Рис. 4. Критерий эффективной работы регулируемого насоса:

I – характеристика насоса при номинальной частоте;
 I' – характеристика насоса при частоте n' , соответствующей наиболее вероятной подаче Q_{pm}

Соблюдая вышеперечисленные условия, можно при выборе насосного оборудования выбрать такой насос, который максимально возможное время будет работать в режимах, близких к оптимальному.

Но при этом не стоит забывать, что условия (4) и (5) носят приблизительный характер и предназначены скорее не для выбора самого подходящего варианта, а для отсеивания заведомо неподходящих. Поэтому конкурирующие по условиям (4), (5) или (6), (7) варианты должны подвергаться более подробному анализу и технико-экономическому расчету.

Следует отметить, что вероятность возникновения водопотребления p определяется путем дифференцирования уравнения кривой обеспеченности [3]. Исходя из анализа кривых обеспеченности, можно увидеть, что наиболее вероятное водопотребление (для всех значений C_v) наблюдается в районе среднего водопотребления (при $M \approx 1$). Поскольку рассматриваемые в данном разделе критерии носят оценочный характер, то в первом приближении справедлива будет принять, что $Q_{pm} = Q_{\text{ср}}$. Тогда условия (4) и (6) можно выразить в виде:

$$Q_{\text{опт}} \rightarrow Q_{\text{ср}}; \quad (8)$$

$$Q_{\text{опт}}(n_{pm}/n_n) \rightarrow Q_{\text{ср}}. \quad (9)$$

Рассмотрим влияние режимов работы центробежного насоса с восходящей характеристикой на систему распределения воды при частотном регулировании (рис. 5).

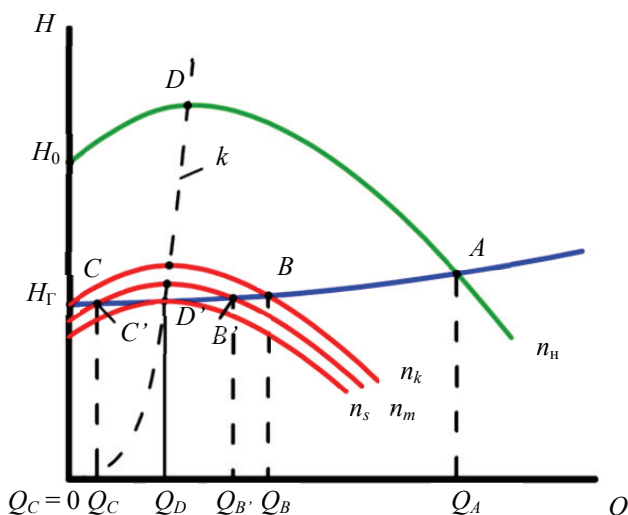


Рис. 5. Границы неустановившихся режимов работы насосного оборудования

Одним из обязательных требований стабильной и эффективной работы насосного оборудования является его работа в пределах ра-

бочих зон / областей во всем диапазоне водопотребления от Q_{\min} до Q_{\max} . Работа насоса вне рабочих областей приводит к снижению надежности работы всей СПРВ в результате:

- работы насоса в неустановившихся режимах;
- кавитации;
- перегрузки электродвигателя насоса.

Кроме того, работа насосов за пределами рабочей зоны ведет за собой нерациональный расход энергии в виду низких КПД.

При подборе нерегулируемых насосов не возникает проблем с определением границ опасных зон – все необходимые для этого характеристики приведены в паспорте насоса. Сложнее задача обстоит при выборе регулируемого насоса, так как паспортные характеристики не позволяют проанализировать работу насосного агрегата с переменной частотой. В этом случае для предотвращения выхода насоса за пределы установленной заводом-изготовителем рабочей зоны необходимо произвести проверку вариантов насосного оборудования, удовлетворяющих условиям настоящей методики, на соответствие нижеприведенным граничным условиям.

Работа насоса в неустановившихся режимах возможна:

а) если он имеет восходящий участок напорной характеристики;

б) если возможны режимы работы насоса на восходящем участке характеристики, что проверяется нижеследующими условиями.

Если рассматривается одиночно работающий насос (рис. 5), то выполняется условие

$$H_{\Gamma} < H_0 \left(\frac{n_p}{n_H} \right)^2; \quad n_p > n_k. \quad (10)$$

Как показывает практика и анализ характеристик различных центробежных насосов, величина Q_B , как правило, меньше минимального водопотребления Q_{\min} . Следовательно, вероятность того, что возникнет необходимость работы с частотой меньше n_k , невелика.

Теперь рассмотрим режимы параллельной работы двух насосов с восходящей характеристикой, один из которых – частотно-регулируемый (рис. 6).

Следуя логике рассуждения как в предыдущем случае, очевидно, что при работе регулируемого насоса с частотой вращения рабочего колеса ниже n' параллельно с нерегулируемым насосом будут иметь место неустановившиеся режимы работы.

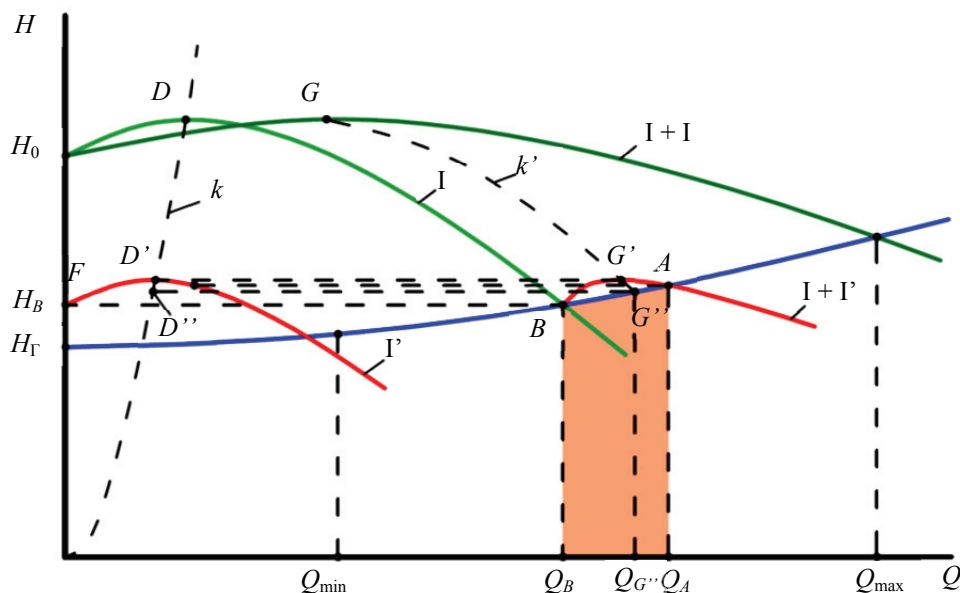


Рис. 6. Границы неустановившихся режимов параллельной работы насосного оборудования:

- I – характеристика насоса при номинальной частоте;
- $I + I$ – суммарная характеристика работы двух насосов при номинальной частоте;
- I' – характеристика насоса при частоте n' ;
- $I + I'$ – суммарная характеристика работы регулируемого с частотой n' и нерегулируемого насоса;
- k – линия перемещения точки максимального напора регулируемого насоса;
- k' – линия перемещения точки максимального напора суммарной характеристики регулируемого и нерегулируемого насосов

При этом диапазон подач $Q_B - Q_A$ рассматриваемое насосное оборудование изменением частоты вращения рабочего колеса обеспечить не сможет без привлечения других методов регулирования (например, дросселирования). Возможность возникновения неуставившихся режимов должна исключаться, если соблюдается условие (11):

$$H_B < H_0 \left(\frac{n_p}{n_H} \right)^2; \quad n_p > n'. \quad (11)$$

где H_B – напор, развиваемый одним нерегулируемым насосом при работе на распределительную сеть.

Очевидно, что выполнение условия (11) невозможно при параллельной работе однотипных насосов, один из которых частотно-регулируемый. Использование других методов регулирования для обеспечения диапазона подач $Q_B - Q_A$ (рис. 6) не является целесообразным, так как значительно усложняет систему автоматики и алгоритм управления. Наиболее целесообразным приемом, позволяющим решить данную проблему, является применение разнотипных насосов.

Рассмотрим принципы подбора насосного оборудования и выбора конкурентоспособных вариантов. Подбор насосного оборудования должен производиться на основании результатов гидравлического расчета распределительной сети, в результате которого должны быть найдены граничные режимы водопотребления: $Q_{\min} - H_{\min}$ и $Q_{\max} - H_{\max}$ – определяющие границы работы насосного оборудования. Кроме того, в результате гидравлического расчета должна быть определена эквивалентная характеристика сети. Это достаточный набор данных для обычного подбора насосного оборудования, но недостаточный для обоснованного выбора конкурентоспособных вариантов для технико-экономических расчетов.

На основании сказанного в начале статьи можно дать следующие рекомендации для подбора насосного оборудования с РЭП:

– должна быть обеспечена работа насосного оборудования в зоне максимальных КПД наиболее продолжительное время. Для достижения этого подбор насосного оборудования должен производиться с учетом условий (6) и (7) или (8) и (9). При этом, помимо выполнения самих условий, необходимо учитывать и абсолютные значения КПД рассматриваемых насосов. Исходя из ограниченности номенклатуры насосов, вполне логично было бы выбирать для дальнейшего рассмотрения варианты, в которых режимной точке наиболее вероятного водопотребления Q_{pm} будут соответствовать ре-

жимы с наибольшим абсолютным значением КПД;

– в случае необходимости подбора нескольких параллельно работающих насосов для обеспечения стабильной и эффективной работы важно соблюдать следующие условия:

а) невозможна стабильная и эффективная параллельная работа группы однотипных насосов, если один из них оборудован РЭП. Поэтому должен осуществляться подбор разнотипных насосов и таким образом, чтобы РЭП был оборудован «большим» насосом. Нерегулируемые «меньшие насосы» при этом могут быть однотипными. Достаточная степень разнотипности определяется исходя из условия (3);

б) при невозможности оборудования насосной станции разнотипными насосными агрегатами РЭП должны быть оборудованы два однотипных насоса;

в) при параллельной работе насосов если значение водопотребления Q_{pm} обеспечивает несколько работающих насосов с фактическим напором H_{pm} , то соответствие данного варианта требованиям энергоэффективности следует определять по суммарному КПД работающих насосов:

$$\eta \Sigma = \frac{Q_{pm}}{\sum \frac{Q_i}{\eta_i}}, \quad (12)$$

где Q_i и η_i – подача и КПД i -го работающего насоса при напоре H_{pm} .

Стоимостью насосного оборудования на данной стадии можно пренебречь, так как доля капитальных затрат в структуре общих затрат на эксплуатацию насоса, как показывает практика [4], не превышает 10% и при этом постоянно снижается с ростом срока эксплуатации.

Руководствуясь вышеизложенными рассуждениями, можно определить конечное количество конкурентоспособных вариантов еще на стадии подбора насосного оборудования. Выбор наиболее подходящего варианта должен производиться на основании детального анализа и ТЭО.

Заключение. Анализ результатов теоретических исследований режимов работы насосных станций, оборудованных РЭП, показывает, что внедрение регулируемого привода усложняет процесс расчета и подбора насосного оборудования, поскольку с изменением частоты вращения рабочего колеса диапазон возможных режимов работы насоса расширяется. При этом не исключается работа насоса в недопустимых режимах вне рабочей зоны, даже если при номинальном режиме все условия соблюдались. Кроме того, при подборе частотно-регулиру-

руемого насосного оборудования достаточно сложно рассчитать объем энергопотребления за расчетный период эксплуатации.

В результате рассмотрения возможных режимов работы частотнорегулируемого насосного оборудования определены критерии, поз-

воляющие учесть основные ограничивающие факторы. Использование сформулированных критериев при проектировании СПРВ позволит оптимизировать процесс подбора насосного оборудования, сделав выбор конкурентноспособных вариантов намного более обоснованным.

Список литературы

1. Карасев Б. В. Насосы и насосные станции: учеб. для вузов. Минск: Выш. шк., 1990. 325 с.
2. Маккей Р. Низкий расход не означает низкой надежности // Вода. 2005. № 10. С. 14–16.
3. Старинский В. П. Технологические гидравлические и технико-экономические расчеты в водоснабжении: учеб. пособие. Минск: Выш. шк., 1985. 200 с.
4. Березин С. Е. Насосные станции с погружными насосами. Расчет и конструирование. М.: Стройиздат, 2008. 160 с.

References

1. Karasev B. V. *Nasosy i nasosnye stantsii* [Pumps and pumping stations]. Minsk, Vysh. shk. Publ., 1990. 325 p.
2. Mackay R. Low consumption does not mean low reliability. *Voda* [Water], 2005, no. 10, pp. 14–16 (In Russian).
3. Starinsky V. P. *Tehnologicheskie gidravlicheskie i tehniko-ekonomicheskie raschety v vodosnabzenii: uchebnoe posobie* [Technological hydraulic and feasibility study in water supply: study guide]. Minsk, Vysh. shk. Publ., 1985. 200 p.
4. Beresin S. E. *Nasosnye stantsii s pogruzhnymi nasosami. Raschet i konstruirovaniye* [Pumping stations with submersible pumps. Calculation and design]. Moscow, Stroizdat Publ., 2008. 160 p.

Информация об авторах

Войтов Игорь Витальевич – доктор технических наук, профессор, ректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: voitov@belstu.by

Еловик Валерий Леонидович – аспирант кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: valery.yalovik@outlook.com

Information about the authors

Voitau Ihar Vitalievich – DSc (Engineering), Professor, Rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: voitov@belstu.by

Yalovik Valery Leanidavich – PhD student, the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: valery.yalovik@outlook.com

Поступила 15.01.2021

УДК 628.162

И. В. Войтов, П. М. Гудинович, В. Л. Еловик

Белорусский государственный технологический университет

**БИОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ АРТЕЗИАНСКИХ ВОД
ДЛЯ НУЖД ПРОМЫШЛЕННОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ**

Выполнен анализ необходимости учета не только капитальных затрат при выборе технологии удаления железа и марганца из подземных источников, но и эксплуатационных затрат за расчетный период жизненного цикла станцией водоподготовки. Сравниваются наиболее часто используемые технологии водоподготовки, и дается сравнительная характеристика с перечислением достоинств и недостатков каждой из них. Приведен анализ биологического метода обезжелезивания и деманганации. Отмечаются основные преимущества и недостатки в сравнении с традиционными методами. Выполнен анализ двух станций водоподготовки, расположенных в разных регионах, но с похожим составом исходной воды, и выявлены различия в технологических режимах.

На основании выявленных особенностей при эксплуатации двух станций водоподготовки с применением биологического метода обезжелезивания и деманганации выявлена необходимость детального исследования факторов, возможных технологических режимов и предельных концентраций железа и марганца влияющих, на выбор технологии.

Ключевые слова: энергоэффективность, эксплуатационные затраты, станции водоподготовки, обезжелезивание, деманганация, биохимический метод, обработка сложных по составу вод.

Для цитирования: И. В. Войтов, П. М. Гудинович, В. Л. Еловик. Биохимические технологии очистки артезианских вод для нужд промышленного водоснабжения // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 205–210.

I. V. Voitau, P. M. Hudzinovich, V. L. Yalovik

Belarusian State Technological University

**BIOCHEMICAL TECHNOLOGIES OF ARTESIAN WATER TREATMENT
FOR INDUSTRIAL WATER SUPPLY NEEDS**

The analysis of the need to take into account not only the capital costs when choosing a technology for removing iron and manganese from underground sources, but also the operating costs for the estimated life cycle of the water treatment plant. The most frequently used water treatment technologies are compared, and a comparative characteristic is given with a list of advantages and disadvantages of each of them. The analysis of the biological method of de-ironizing and demanganation is given. The main advantages and disadvantages in comparison with traditional methods are noted. The analysis of two water treatment plants located in different regions, but with a similar composition of the source water, was carried out and differences in technological modes were revealed.

Based on the identified features in the operation of two water treatment plants using the biological method of de-ironizing and demanganation, the need for a detailed study of the factors, possible technological modes and maximum concentrations of iron and manganese that affect the choice of technology is revealed.

Key words: energy efficiency, operating costs, water treatment plants, deferrization, demanganation, biochemical method, treatment of complex waters.

For citation: I. V. Voitov, P. M. Hudzinovich, V. L. Yalovik. Biochemical technologies of artesian water treatment for industrial water supply needs. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 205–210 (In Russian).

Введение. В современном мире складывается устойчивая тенденция внедрения различных энергоэффективных технологий во многих отраслях промышленности. Их применение позволяет не только снизить эксплуатационные затраты и издержки, но и повысить конкурентоспособность выпускаемой продукции. Исключением не является и внедрение энергоэф-

фективных технологий водоподготовки с низкими эксплуатационными затратами на собственные нужды. Ежегодно растет спрос на обеспечение промышленных предприятий качественной водой с различной степенью очистки независимо от сферы деятельности, будь то пищевая, химическая, фармацевтическая, легкая, тяжелая промышленность и др.

Актуальность вопросов, связанных с обеспечением промышленных предприятий чистой водой с низкой себестоимостью, не исчезнет никогда, а с учетом ухудшающейся всеобщей экологической обстановки будет только повышаться. Сегодня, к сожалению, негативное антропогенное воздействие фиксируется не только на слабозащищенные поверхностные, но и защищенные подземные источники. И выражается это не только в ухудшении качества подземных вод верхних водоносных горизонтов, но и в уменьшении располагаемых запасов воды в них.

Получение качественной чистой воды по минимально возможной стоимости – это та задача, которая сегодня должна решаться при реализации объектов водоподготовки. При этом стоит учитывать тот факт, что минимально возможная стоимость водоснабжения обеспечивается не только минимизацией капитальных затрат на строительство объектов водоснабжения. Эксплуатационные затраты зачастую дают намного более высокую нагрузку на стоимость 1 м³ очищенной воды, нежели все прочие вместе взятые.

Основная часть. Выбор приоритетной технологии обезжелезивания и соответствующего оборудования должен основываться не только на сравнении единоразовых затрат на строительство объекта – самое дешевое оборудование далеко не обязательно будет самым дешевым в эксплуатации. В идеале сравнение конкурирующих технологий необходимо производить на основе стоимости владения за расчетный период эксплуатации (порядка 10–15 лет). Притом эксплуатационные расходы желательнее оценивать на реальном опыте длительной эксплуатации выбираемой технологии и оборудования. В Республике Беларусь с 1999 года действует программа «Чистая вода», в рамках которой построены и запущены в эксплуатацию не одна сотня объектов с использованием различных технологий водоподготовки и конструктивного исполнения технологического оборудования. Фактических статистических данных накоплено много, и их можно и нужно использовать при реализации новых проектов.

При наличии большого разнообразия возможных вариантов реализации технологии подготовки питьевой воды для корректного подбора оборудования, соответствующего рассматриваемому объекту, необходимо выполнить ряд мероприятий:

1) изучить опыт эксплуатации аналогичных объектов с использованием различных методов очистки артезианской воды с оценкой стоимости капитальных затрат на возведение объектов и затрат на его эксплуатацию за длительный период;

2) провести технологические изыскания у источника водоснабжения с целью подтверждения расчетных показателей: качество очистки, энергоемкость, потребность в воде на собственные нужды, затраты на химические реагенты и прочие расходные материалы;

3) на основании полученных данных произвести оценку стоимости эксплуатации объекта по приоритетным технологическим решениям за расчетный период (10–15 лет);

4) сопоставляя размер капитальных и эксплуатационных затрат по рассматриваемым вариантам, не сложно определить наиболее оптимальный вариант, который обеспечит действительную минимизацию затрат на нужды водоснабжения.

Ввиду особенностей химического состава подземных вод на территории нашей республики основными показателями, требующими снижения, являются повышенное содержание растворенных железа и марганца. Даже в случаях необходимости получения воды с низким содержанием солей жесткости или и вовсе деионизированной воды предварительное удаление из воды железа и марганца позволяет значительно сократить эксплуатационные затраты на использование в качестве доочистки ионообменных или мембранных технологий, а также повысить надежность и эффективность работы всей установки в целом.

Существует множество технологий удаления железа и марганца, применяемых в водоподготовке как промышленных, так и коммунальных предприятий. Все технологии обладают своими конструктивными особенностями, наличием вспомогательного оборудования и технологическими режимами, которые напрямую влияют на капитальные и эксплуатационные затраты. Наиболее распространенными на данный момент являются следующие [1, 2]:

- фильтрация на специализированных каталитических фильтрующих материалах;
- применение окислителей (гипохлорит, перманганат калия, озон);
- применение мембранных технологий (ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос);
- ионообменный метод;
- метод упрощенной аэрации с фильтрацией на инертной загрузке;
- биологический метод.

Довольно широко распространены технологии окисления железа и марганца на специализированных каталитических загрузках [1, 2], таких как МЖФ, Birm, Greensand, Pyrolox и многих других. Суть метода заключается в том, что реакции окисления железа и марганца происходят на поверхности гранул специальной

фильтрующей среды, обладающей свойствами катализатора (ускорителя химической реакции окисления). Все фильтрующие загрузки отличаются между собой своими физическими характеристиками, и поэтому эффективно работают в разных диапазонах значений характеризующих воду параметров. Принцип работы каталитических загрузок одинаков, железо и марганец в присутствии катализатора быстро окисляются и оседают на поверхности гранул фильтрующей среды. Загрузки могут эффективно работать при высоких скоростях фильтрации, однако со временем на поверхности гранул образуется органическая пленка или пленка из оксидов железа, которая изолирует катализатор, что сводит к минимуму каталитические свойства загрузки. В связи с этим необходимо предусматривать различные технологические решения для исключения данного фактора, а именно дозирование гипохлорита натрия в качестве окислителя или, как один из вариантов, дозирование его во время регенерации для отмывки накопившихся отложений и снижения негативного фактора образования биологических отложений. Эти факторы негативно сказываются на эксплуатационных затратах и вдобавок срок эксплуатации данных загрузок не превышает 3–5 лет, а в большинстве случаев из-за вышеперечисленных факторов – 1–2 года, что ниже по сравнению с кварцевым песком. К вышеперечисленным недостаткам можно добавить высокую стоимость фильтрующих загрузок и низкую эффективность при высоких концентрациях железа и марганца в обрабатываемой воде. Учитывая заявленные характеристики заводами – изготовителями каталитических фильтрующих материалов, можно предположить, что станции водоподготовки с применением этих технологий будут с наименьшими капитальными затратами, однако с учетом частоты замены дорогостоящих загрузок и возможного применения реагентов будут иметь высокие эксплуатационные затраты.

Применение окислителей с последующей фильтрацией [3] при своей высокой эффективности очистки имеет ряд общих существенных недостатков: 1) высокая стоимость самих реагентов, возможная дорогостоящая логистика в случае с поставкой на удаленные объекты; 2) необходимо наличие складских помещений и дорогостоящего оборудования для применения данных реагентов; 3) короткий фильтроцикл применяемых фильтров, который составляет от 12 ч до 2–3 сут в зависимости от состава исходной воды, что влияет на потребление воды на собственные нужды, которое может составлять от 5 до 30%. Все вышеперечисленное приводит к высоким эксплуатационным затратам.

Применение окислителей может быть обосновано только после того, как другие менее затратные методы оказались менее эффективны, или после предварительной очистки исходной воды для окисления специфических загрязнений, которые не удалось извлечь безреагентными методами.

Ионообменные и мембранные методы могут использоваться при обезжелезивании и деманганизации, однако не являются стандартными решениями, так как имеют специфические требования к исходной воде. Существуют значительно менее затратные технологии, и их применение предпочтительно как раз после предварительного извлечения из воды железа и марганца.

Метод упрощенной аэрации с последующей фильтрацией [4] на данный момент является самым распространенным способом удаления железа, который применяется уже много десятилетий. Суть метода заключается в предварительном насыщении исходной воды кислородом воздуха и окислении двухвалентного железа до трехвалентного с последующим осаждением на фильтрующих загрузках.

Применяется как в напорных, так и безнапорных установках в зависимости от производительности.

Данный метод хорошо себя зарекомендовал при обработке не сложных по составу вод и преимущественно при удалении железа в небольших концентрациях. Для обработки сложных по составу подземных вод с высоким содержанием железа и марганца требовалась предварительная аэрация воды в аэраторах с добавлением в нее необходимых реагентов (хлор, гипохлорит натрия, перманганат калия и др.)

Основным преимуществом данной технологии являются низкие эксплуатационные затраты в случае, если не требуется предварительная реагентная обработка.

Одним из приоритетных направлений по очистке подземных вод являются биохимические технологии удаления железа и марганца [5, 6]. Как показывает многолетний опыт, технология биохимической очистки подземных вод позволяет достичь беспрецедентно низких эксплуатационных затрат за счет малой потребности в воде на собственные нужды, низкого удельного энергопотребления и полной автоматизации технологического процесса.

Данные ряда исследований и опыт эксплуатации станций обезжелезивания показывает, что скорость и эффективность биологического окисления железа при правильной организации технологического процесса значительно превышают эти показатели физико-химических процессов.

В сравнении с физико-химическим удалением железа и марганца выявлены следующие преимущества [5–10]:

– быстрое протекание реакций окисления железа и марганца;

– для окисления не требуется таких реагентов, как хлор, озон, перманганат калия, реагентов для корректировки рН;

– окисленное железо и марганец задерживается в более компактной форме в сравнении с физико-химическими окислами, что более чем в 5 раз увеличивает грязеемкость фильтра;

– низкие затраты воды на собственные нужды;

– упрощенная обработка осадка. Высококонцентрированные воды хорошо сгущаются и обезживаются.

Железобактерии способны окислять и концентрировать железо и марганец при условиях, когда их химическое окисление невозможно. Скорость биологических процессов окисления железа и особенно марганца во много раз превышает химическое окисление.

Активная реакция воды не оказывает существенного влияния на развитие железобактерий в широком диапазоне рН (от слабокислой до слабощелочной).

Большинство железобактерий активно развиваются при температуре 4–8°C. Наблюдается активный рост и при температуре 1–3°C.

Биологический метод лишен недостатков, которые сопровождают вышеперечисленные методы, имеет высокую эффективность и самые низкие эксплуатационные затраты.

В большинстве подземных вод марганец встречается как элемент, сопутствующий наличию железа. Его концентрация обычно ниже концентрации железа, но может превышать допустимые нормы в 5, 10 и более раз. В отличие от железа двухвалентный марганец устойчив к химическому окислению кислородом при рН < 8,5. Но подавляющее число железобактерий способно окислять и марганец [5–12]. В основе этих процессов лежит перекисный механизм, который объясняет возможность биологического окисления марганца при рН, близкой к нейтральной, соответствующей большинству подземных вод.

В связи с особенностями механизмов биологического окисления железа и марганца при их совместном присутствии их удаление происходит последовательно. Окисление марганца не может начаться, пока не закончится окисление железа. Поэтому в большинстве случаев рекомендуются двухступенчатые схемы удаления этих соединений [6, 10].

Опытом эксплуатации данные положения полностью подтвердились. Но при определенных условиях и соотношении концентраций железо/марганец возможно обеспечить удаление этих соединений в одном сооружении.

В связи с тем что окисление железа и марганца осуществляется одними и теми же вида-

ми микроорганизмов, для их удаления используются технологические и конструктивные схемы, аналогичные удалению железа. При этом необходимо учитывать то обстоятельство, что если период выхода на рабочий режим станции обезжелезивания составляет от одного до 10 дней, то для достаточного развития марганцеокисляющих бактерий может потребоваться от одного до шести месяцев. Можно сократить этот срок, используя фильтрующую загрузку, заселенную такими бактериями с других подобных станций. Весьма важным условием эффективного удаления как железа, так и особенно марганца является предварительная аэрационно-дегазационная подготовка воды, существенно повышающая рН и окислительно-восстановительный потенциал [8].

Анализируя опыт реализации станций водоподготовки с применением биологического метода при обработке сложных по составу вод с высоким содержанием железа и марганца, наблюдают определенные различия в технологических режимах, хотя составы обрабатываемой воды на первый взгляд схожи. Для анализа выбраны объекты, реализованные на территории Российской Федерации в п. Седью Ухтинского района Республика Коми и п. Сорум в Белоярском районе Ханты-Мансийского автономного округа – Югры. Состав воды на обоих водозаборах характеризуется высоким содержанием железа (8–15 мг/л), марганца (0,6–1,2 мг/л), низким уровнем рН (6,0–6,3) и низкой температурой даже в летний период (от +0,5 до +3°C).

В п. Седью реализована станция с применением напорных фильтров в одну ступень. В качестве фильтрующего материала применяется кварцевый песок. Для аэрации исходной воды используется эжекторная схема. Уже на протяжении 9 лет эксплуатации станция успешно справляется с высоким содержанием железа и марганца в условиях низкой температуры исходной воды и слабокислой среды, обеспечивая население водой, соответствующей нормам СанПиН. В процессе эксплуатации станции наблюдается «феномен роста загрузки», характеризующийся увеличением толщины слоя фильтрующего материала. Он проявляется при длительной эксплуатации фильтра за счет роста биомассы железобактерий на поверхности гранул загрузки и зародышевых зерен переизмельченного фильтрующего материала. При этом образуются достаточно прочные гранулы с плотностью, меньше плотности песка, которые представляют собой гранулированный слой биологически активной загрузки (БАЗ) (рисунок).



Биологически активная загрузка

В п. Сорум реализована станция на напорных фильтрах с песчаной загрузкой в 2 ступени очистки с предварительной дегазацией исходной воды. На фильтрах первой ступени за длительный срок эксплуатации не наблюдались такие же процессы, как на станции водоподготовки в г. Ухта. Феномена роста загрузки не наблюдалось, образующаяся биомасса находилась в гелеобразной форме. Процесс извлечения марганца на первой ступени фильтров так и не начался даже после года эксплуатации, также не начался процесс извлечения марганца на второй ступени в условиях полного отсутствия железа в воде после первой ступени очистки. Изменения скоростей фильтрации, устройство дополнительной аэрации перед второй ступенью не влияли на процессы удаления марганца. Исправить ситуацию получилось, только подняв уровень рН воды перед подачей на вторую ступень до значений 8,5–9,0. Созданные условия после подщелачивания на второй ступени близки к условиям физико-химического окисления марганца.

После анализа исходных данных и технологических режимов на данных станциях водоподготовки выявлено, что при схожем составе исходной воды значительно отличаются условия протекания биохимических процессов извлечения железа и марганца. Анализируя био-

логически активные загрузки из фильтров, можно предположить, что имеет место различный видовой состав железобактерий или не выявлены другие условия, влияющие на биоценоз железобактерий. Не выявлена причина, при которой не начался процесс извлечения марганца биохимическим методом на второй ступени очистки в п. Сорум, хотя были созданы условия, при которых отсутствовало железо в обрабатываемой воде и имелось достаточное содержание растворенного кислорода для жизнедеятельности железобактерий.

Заключение. Анализируя опыт реализации станций водоподготовки с применением биологического метода обезжелезивания и деманганации, была неоднократно доказана положительная роль железобактерий в технологиях водоподготовки [13]. Однако несмотря на доказанность эффективности метода, в целом все же имеется ряд нерешенных вопросов:

- состав исходной воды и предельные концентрации железа и марганца для применения биологического метода;
- влияние и предельные значения уровня рН и окислительно-восстановительного потенциала при выборе биологического метода удаления железа и марганца;
- вещества в воде, угнетающе действующие на биоценоз железобактерий;
- факторы, влияющие на биологические процессы при удалении железа и марганца;
- оптимальные технологические режимы и предельные скорости фильтрации при обезжелезивании и при одновременном удалении железа и марганца.

Для решения данных вопросов необходимы теоретические и экспериментальные исследования технологических режимов при обработке сложных по составу вод и одновременном удалении железа и марганца из подземных источников.

Список литературы

1. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи, 2004. 328 с.
2. Михневич Э. И. Пропольский Д. Э. Анализ методов обезжелезивания воды и условия их применения // Мелиорация. 2017. № 2. С. 59–65.
3. Кульский Л. А., Строкач П. П. Технология очистки природных вод. Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1986. 352 с.
4. Николадзе Г. И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. М.: Стройиздат, 1978. 160 с.
5. Седлуха С. П., Софинская О. С. Биологический метод очистки подземных вод от железа // Вода и экология: проблемы и решения. 2001. № 1. С. 13–21.
6. Degremont. Технический справочник по обработке воды. В 2 т. СПб.: Новый журнал. 2007. 2 т.
7. Седлухо Ю. П., Иванов С. А., Еловик В. Л. Биологическая очистка подземных вод от железа, марганца и сероводорода – опыт Беларуси // Вода. 2016. № 7 (107). С. 10–15.
8. Седлухо Ю. П. Влияние аэрационно-дегазационных процессов на свойства подземных вод и технологии их биологического обезжелезивания и деманганации // Вода. 2012. № 7–8 (181). С. 2–6.
9. Терентьев В. И., Павловец Н. М. Биотехнология очистки воды: в 2-х ч. Ч. 1. СПб.: Гумманистика, 2003. 272 с.

10. Биохимическое обезжелезивание и деманганация подземных вод / М. Г. Журба [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. 2006. № 9. С. 17–23.

11. Виноградский С. Н. Микробиология почвы: проблемы и методы. Пятьдесят лет исследований. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 792 с.

12. Холодный Н. Г. Железобактерии. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 224 с.

13. Биологические процессы в технологиях обезжелезивания подземных вод [Электронный ресурс] / Сайт УП «Полимерконструкция». URL: <https://polymercon.com/publications/survey/biologicheskie-protssesy-v-tekhnologiyakh-obezzhelezivaniya-podzemnykh-vod/> (дата обращения: 14.01.2021).

References

1. Ryabchikov B. E. *Sovremennyye metody podgotovki vody dlya promyshlennogo i bytovogo ispol'zovaniya* [Modern methods of water preparation for industrial and domestic use]. Moscow, DeLi Publ., 2004. 328 p.

2. Mikhnevich E. I., Propol'skiy D. E. Analysis of water deferrization methods and conditions of their application. *Melioratsiya* [Melioration], 2017, no. 2, pp. 59–65 (In Russian).

3. Kul'skiy L. A., Strokach P. P. *Tekhnologiya ochistki prirodnykh vod* [The technology of water purification]. Kiev, Vishcha shkola Publ., 1986. 352 p.

4. Nikoladze G. I. *Obezhelezivaniye prirodnykh i oborotnykh vod* [Iron removal of natural and recycled waters]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1978. 160 p.

5. Sedlukha S. P., Sofinskaya O. S. Biological method of purification of underground waters from iron. *Voda i ekologiya: problemy i resheniya* [Water and ecology: problems and solutions], 2001, no. 1, pp. 13–21 (In Russian).

6. *Degremont. Tekhnicheskiy spravochnik po obrabotke vody* [Degremont. Technical reference for water treatment]. St. Petersburg, Novyy zhurnal Publ., 2007. 2 vol.

7. Sedlukho Yu. P., Ivanov S. A., Yelovik V. L. Biological purification of groundwater from iron, manganese and hydrogen sulfide – the experience of Belarus. *Voda* [Water], 2016, no. 7 (107), pp. 10–15 (In Russian).

8. Sedlukho Yu. P. Influence of aeration and degassing processes on the properties of groundwater and the technology of their biological deferrization and demanganation. *Voda* [Water], 2012, no. 7–8 (181), pp. 2–6 (In Russian).

9. Terent'yev V. I., Pavlovets N. M. *Biotekhnologiya ochistki vody* [Biotechnology of water purification]. Part 1. St. Petersburg, Gummanistika Publ., 2003. 272 p.

10. Zhurba M. G., Govorova Zh. M., Kvarthenko A. N., Govorov O. B. Biochemical deferrization and demanganation of groundwater. *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sanitary engineering], 2006, no. 9, pp. 17–23 (In Russian).

11. Vinogradskiy S. N. *Mikrobiologiya pochvy: problemy i metody* [Soil microbiology: problems and methods]. Moscow, Publishing house of the Academy of Sciences of the USSR, 1952. 792 p.

12. Kholodnyy N. G. *Zhelezobakterii* [Iron bacteria]. Moscow, Publishing house of the Academy of Sciences of the USSR, 1953. 224 p.

13. *Biologicheskiye protsessy v tekhnologiyakh obezhelezivaniya podzemnykh vod* [Biological processes in groundwater deferrization technologies]. Available at: <https://polymercon.com/publications/survey/biologicheskie-protssesy-v-tekhnologiyakh-obezhelezivaniya-podzemnykh-vod/> (accessed: 14.01.2021).

Информация об авторах

Войтов Игорь Витальевич – доктор технических наук, профессор, ректор. Белорусский государственный технологический университет, (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: voitov@belstu.by

Гудинович Павел Михайлович – аспирант, кафедра промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: g.pavel@tut.by

Еловик Валерий Леонидович – аспирант, кафедра промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: valery.yalovik@outlook.com

Information about the authors

Voitau Ihar Vitalievich – DSc (Engineering), Professor, Rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: voitov@belstu.by

Hudzinovich Pavel Mikhailovich – PhD student, the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: g.pavel@tut.by

Yalovik Valery Leanidavich – PhD student, the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: valery.yalovik@outlook.com

Поступила 15.01.2021

УДК 501

Д. В. Мелех, К. В. Гончар, И. П. Наркевич
РУП «Бел НИЦ «Экология»

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ВЫБРОСОВ
ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ В СЕКТОРЕ «ЭНЕРГЕТИКА»
НА ОБЩУЮ ОЦЕНКУ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ
ИНВЕНТАРИЗАЦИИ ВЫБРОСОВ И ПОГЛОЩЕНИЙ
ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ**

Ежегодная инвентаризация выбросов и поглощения парниковых газов (ПГ), которая выполняется Республикой Беларусь в рамках обязательств по Рамочной Конвенции Организации Объединенных Наций об изменении климата (РКИК ООН), должна соответствовать ряду требований, среди которых оценки неопределенности, обеспечивающие полноту инвентаризации.

Цель: определение составляющих частей оценки неопределенности для сектора «Энергетика», таких как неопределенности коэффициентов выбросов и данных о деятельности с последующей оценкой неопределенности тренда и общей инвентаризации для определения влияния на них сектора «Энергетика».

Методы: Руководящие принципы Межправительственной группы экспертов по изменению климата (МГЭИК) 2006, а именно том 1 «Общие руководящие указания и отчетность» и том 2 «Энергетика», примененные с учетом национальных обстоятельств Республики Беларусь.

Результаты: впервые описаны и обоснованы неопределенности коэффициентов выбросов и данных о деятельности для сектора «Энергетика»; выполнены оценки неопределенности тренда и общей инвентаризации выбросов и поглощений парниковых газов для текущего года с обоснованием выбора подхода в проведении оценки неопределенности. Впервые оценено влияние сектора «Энергетика» на общую неопределенность.

Заключение: выполненные оценки неопределенности тренда и общей инвентаризации выбросов и поглощений парниковых газов обеспечивают соответствие требованиям РКИК ООН. Доля природного газа в энергетическом балансе страны составляет более 90%, а коэффициент выбросов CO₂ от его сжигания обладает низкой степенью неопределенности, что наряду с высокой развитостью системы государственной статистики организует снижение неопределенности общей инвентаризации.

Ключевые слова: парниковые газы, оценка неопределенности, коэффициенты выбросов, плотность распределения вероятности.

Для цитирования: Мелех Д. В., Гончар К. В., Наркевич И. П. Определение влияния неопределенности выбросов парниковых газов в секторе «Энергетика» на общую оценку неопределенности инвентаризации выбросов и поглощений парниковых газов в Республике Беларусь // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 211–227.

D. V. Melekh, K. V. Gonchar, I. P. Narkevitch
RUE “BRC “Ecology”

**DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF THE UNCERTAINTY
OF GREENHOUSE GAS EMISSIONS IN THE “ENERGY” SECTOR
ON THE OVERALL ASSESSMENT OF THE UNCERTAINTY
OF THE GREENHOUSE GAS INVENTORY EMISSIONS AND REMOVALS
IN THE REPUBLIC OF BELARUS**

The annual inventory of greenhouse gas (GHG) emissions and removals, which is carried out by the Republic of Belarus within the framework of the obligations under the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), should comply a number of requirements, including uncertainty estimates that ensure the completeness of the inventory.

Purpose: to identify the constituent parts of the uncertainty estimate for the Energy sector, such as the uncertainties of emission factors and activity data, followed by an assessment of the trend uncertainty and the general inventory uncertainty to determine the impact on it of the Energy sector.

Methods: 2006 Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Guidelines, namely Volume 1 “General Guidance and Reporting” and Volume 2 “Energy”, applied taking into account the national circumstances of the Republic of Belarus.

Results: uncertainties of emission factors and activity data for the Energy sector are described and substantiated for the first time; the assessment of the trend uncertainty and the general inventory uncertainty of GHG emissions and removals for the current year was carried out, with the justification of the choice of the approach to the uncertainty assessment. The impact of the “Energy” sector on the overall uncertainty was estimated for the first time.

Conclusion: the performed estimates of the trend uncertainty and the general inventory uncertainty of GHG emissions and removals ensure compliance with the UNFCCC requirements. The share of natural gas in the country's energy balance is more than 90%, and the CO₂ emission factor from its combustion has a low degree of uncertainty, which, along with a highly developed system of state statistics, organizes a reduction in the uncertainty of the general inventory.

Key words: greenhouse gases, uncertainty assessment, emission factors, probability density function.

For citation: Melekh D. V., Gonchar K. V., Narkevitch I. P. Determination of the influence of the uncertainty of greenhouse gas emissions in the “Energy” sector on the overall assessment of the uncertainty of the greenhouse gas inventory emissions and removals in the Republic of Belarus. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 211–227 (In Russian).

Введение. Являясь стороной РКИК ООН, включенной в приложение 1 к Конвенции, Беларусь ежегодно, начиная с 2003 г., готовит инвентаризации выбросов и поглощений парниковых газов и направляет в секретариат Конвенции [1, 2, 3]. Инвентаризации выбросов и поглощений парниковых газов подлежат рассмотрению группой экспертов под руководством секретариата Конвенции, чтобы обеспечить получение достоверной информации Конференцией Сторон РКИК ООН, которая является верховным органом Конвенции. Ежегодные инвентаризации выбросов и поглощения парниковых газов должны соответствовать требованиям Руководящих принципов РКИК ООН для представления информации о годовых кадастрах парниковых газов [4], одним из требований является проведение оценки неопределенности. Группа экспертов, рассматривающих инвентаризации выбросов и поглощений парниковых газов, готовит отчет по результатам работы, где указывает на возможные несоответствия Руководящим принципам РКИК ООН для представления информации о годовых кадастрах парниковых газов, в том числе и на необходимость проведения оценки неопределенности [5, 6].

Основная часть. Согласно определению, оценки неопределенности – существенный элемент полного кадастра выбросов и поглощений парниковых газов. Они должны быть получены как для национального уровня, так и для оценки тенденции, так же как и для их составляющих частей, таких как коэффициенты выбросов, данные о деятельности и другие параметры оценки для каждой категории. Для достижения цели оценки неопределенности кадастра вы-

бросов и поглощений парниковых газов на национальном уровне поставлены следующие задачи:

- определение неопределенности в индивидуальных переменных, используемых в кадастре (например, оценки выбросов от определенных категорий, коэффициентов выбросов, данных деятельности);
- соединение составляющих неопределенности в полный кадастр;
- определение неопределенности в тенденции;
- определение существенных источников неопределенности в кадастре, способствующее улучшению кадастра с помощью расположения собрания данных и усилий по улучшению кадастра по приоритетам.

Анализ неопределенности должен рассматриваться, прежде всего, как средство для приоритизации национальных усилий по уменьшению неопределенности кадастров и принятия решения по выбору методологии.

По этой причине методы для оценки значений неопределенности должны быть:

- практичными;
- научно обоснованными;
- достаточно устойчивыми для применения к широкому диапазону категорий выбросов из источников и абсорбции поглотителями, а также методов и национальных обстоятельств.

Для комбинирования неопределенностей предлагаются два подхода. Подход 1 (распространение ошибок) – относительно простая процедура вычисления на основе крупноформатной таблицы, основанная на некоторых предположениях, чтобы упростить вычисления. Подход 2 (моделирование методом Монте-Карло) базируется на моделировании Монте-

Карло и может применяться более широко. Каждый подход обеспечивает оценку всех неопределенностей, связанных с полным кадастром парниковых газов.

Принцип анализа методом Монте-Карло состоит в выборе случайных величин коэффициентов выбросов, данных о деятельности и других параметров оценки в пределах их индивидуальных плотностей распределения вероятностей¹ и в расчете соответствующих величин выбросов. Эту процедуру повторяют много раз (сотни и тысячи итераций), используя компьютер и специальное статистическое программное обеспечение, а результаты каждой итерации вычислений создают всеобъемлющую плотность распределения вероятностей выбросов. Анализ методом Монте-Карло можно проводить на уровне категории источника, для укрупненных категорий или для кадастра в целом.

Подход 2 является более приемлемым, чем подход 1, при оценке неопределенности выбросов и поглощений парниковых газов в случае, когда:

- неопределенности велики;
- распределение неопределенностей не является нормальным;
- алгоритмы являются сложными функциями;
- происходят корреляции между некоторыми из комплектов данных, коэффициентами выбросов или теми и другими;
- неопределенности различны для разных кадастровых лет.

В данной статье подробно рассмотрена оценка неопределенностей по подходу 1, так как внимание направлено на влияния оценки неопределенности выбросов парниковых газов в секторе «Энергетика» на общую неопределенность инвентаризации выбросов и поглощений парниковых газов в Республике Беларусь. Исходные данные о деятельности, необходимые для расчета выбросов парниковых газов в секторе «Энергетика», в большей степени предоставляются Национальным статистическим комитетом Республики Беларусь [7]. Согласно Руководству по эффективной практике МГЭИК 2006, такие данные признаны достаточно точными, с низкими значениями неопределенности, принимая во внимание, что Беларусь имеет высокоорганизованную систему государственной статистики [8]. Расчет выбросов парниковых газов в секторе «Энергетика» представляет собой произведение коэффициента выбросов и данных о деятельности. Более

¹ Плотность распределения вероятности описывает диапазон и относительную вероятность возможных значений.

чем 97% выбросов парниковых газов по сектору «Энергетика» составляют выбросы CO₂ [9], а неопределенности коэффициентов выбросов CO₂ относительно невелики и имеют нормальное распределение, эти коэффициенты выбросов определяются содержанием углерода в топливе. Нефтепродукты, как правило, соответствуют довольно жестким требованиям, ограничивающим возможный диапазон концентраций углерода и значений теплотворной способности, кроме того, они поставляются из относительно небольшого количества нефтеперерабатывающих предприятий и/или импортных терминалов. Уголь, напротив, может быть получен из угольных шахт, дающих уголь с очень широким диапазоном содержания углерода и значений теплотворной способности [10], однако потребление угля составляет менее 1% на производство тепловой и электрической энергии в стране [7]. Неопределенности исходных данных о деятельности и коэффициентов выбросов не различаются в разные годы временного ряда при подготовке инвентаризации выбросов и поглощений парниковых газов, что обусловлено использованием постоянных поставщиков исходных данных о деятельности и поставщиков основных видов топлива.

Подход 1 базируется на основе распространения ошибок и используется для оценки неопределенности отдельных категорий, для кадастра в целом и для тенденций между интересующим годом и годом базовым, которым для Республики Беларусь является 1990 г. [4].

Для оценки неопределенностей с использованием подхода 1 необходимо заполнение исходных данных на уровне категорий выбросов и поглощений парниковых газов, с разбивкой по газам в CO₂-эквиваленте и использованием диапазонов неопределенности для данных о деятельности и коэффициентов выбросов в соответствии с руководством по эффективной практике по секторам: 1) энергетика; 2) промышленные процессы и использование продуктов (ППИП); 3) сельское хозяйство; 4) землепользование, изменение землепользования и лесное хозяйство (ЗИЗЛХ); 5) отходы.

Данная работа направлена на оценку неопределенности сектора «Энергетика», поэтому описание диапазонов неопределенности для данных о деятельности и коэффициентов выбросов будет представлено для этого сектора. Укрупнение категорий выбросов и поглощений парниковых газов выполнено в соответствии с предлагаемым уровнем укрупнения анализа ключевых категорий по подходу 1 (табл. 1) [11].

Таблица 1

**Предлагаемый уровень укрупнения категорий сектора «Энергетика»
при проведении оценки неопределенности по подходу 1**

Категории источников и поглотителей, оцениваемые в анализе ключевых категорий		Оцениваемые газы	Особые соображения
Код категории	Наименование категории		
1A1	Деятельность, связанная со сжиганием топлива – Энергетическая промышленность	CO ₂ , N ₂ O, CH ₄	Разукрупнить до основных типов топлива
1A2	Деятельность, связанная со сжиганием топлива – Производственные отрасли и строительство	CO ₂ , N ₂ O, CH ₄	Разукрупнить до основных типов топлива
1A3a	Деятельность, связанная со сжиганием топлива – Транспорт – Гражданская авиация	CO ₂ , N ₂ O, CH ₄	Только внутренняя авиация
1A3b	Деятельность, связанная со сжиганием топлива – Транспорт – Дорожные перевозки	CO ₂ , N ₂ O, CH ₄	–
1A3c	Деятельность, связанная со сжиганием топлива – Транспорт – Железные дороги	CO ₂ , N ₂ O, CH ₄	–
1A3d	Деятельность, связанная со сжиганием топлива – Транспорт – Водный транспорт	CO ₂ , N ₂ O, CH ₄	Разукрупнить до основных типов топлива. Только внутренний водный транспорт
1A3e	Деятельность, связанная со сжиганием топлива – Транспорт – Прочие виды транспорта	CO ₂ , N ₂ O, CH ₄	Если данная категория – ключевая, составитель кадастра должен определить, какие подкатегории являются значительными
1A4	Деятельность, связанная со сжиганием топлива – Прочие секторы	CO ₂ , N ₂ O, CH ₄	Разукрупнить до основных типов топлива
1A5	Деятельность, связанная со сжиганием топлива – Неопределенные виды	CO ₂ , N ₂ O, CH ₄	Разукрупнить до основных типов топлива
1B1	Летучие выбросы от топлива – Твердые виды топлива	CO ₂ , CH ₄	–
1B2a	Летучие выбросы от топлива – Нефть и природный газ – Нефть	CO ₂ , CH ₄	–
1B2b	Летучие выбросы от топлива – Нефть и природный газ – Природный газ	CO ₂ , CH ₄	Если данная категория – ключевая, составитель кадастра должен определить, какие подкатегории являются значительными

Категории 1A1, 1A2, 1A4, 1A5 относятся к стационарному сжиганию топлива, и неопределенность исходных данных о деятельности в этих категориях будет составлять не более 5% для CO₂, CH₄ и N₂O относительно всех видов топлива, так как Республика Беларусь имеет хорошо развитую статистическую систему, за исключением неопределенности данных о биомассе, которая составляет 20%, поскольку данные по биомассе в качестве топлива не настолько достоверны, как данные по ископаемому топливу. При сжигании ископаемого топлива неопределенности коэффициентов выбросов CO₂ относительно невелики, эти коэффициенты выбросов определяются содержанием в

топливе углерода. Коэффициенты выбросов CH₄ и в особенности N₂O являются в значительной степени неопределенными. Высокую неопределенность коэффициентов выбросов можно объяснить отсутствием соответствующих измерений и последующего обобщения, неопределенностями в измерениях или недостаточным пониманием процесса выброса. Определено общее значение неопределенности, равное 7% для коэффициентов выбросов CO₂ в секторе «Энергетика», 50 и 90% для CH₄ и N₂O соответственно [10, 12]. Для стационарного сжигания природного газа неопределенность коэффициента выбросов CO₂ составляет 3%, поскольку используется национальный коэф-

фициент и осуществлен переход на методологию 2 уровня [13, 14].

Категория 1А3 «Транспорт» относится к мобильному сжиганию топлива, неопределенность исходных данных о деятельности будет составлять не более 5%. Неопределенность коэффициентов выбросов CO₂, CH₄ и N₂O для различных категорий транспорта будет отличаться согласно руководству по эффективной практике «Мобильное сжигание топлива» (глава 3, том 2 Руководящих принципов МГЭИК 2006) [15]:

- Гражданская авиация – 5,0, 78,5 и 113,0% для CO₂, CH₄ и N₂O соответственно;
- дорожные перевозки – 5,0, 50,0 и 90,0% для CO₂, CH₄ и N₂O соответственно;
- железные дороги – 5,0, 50,0 и 90,0% для CO₂, CH₄ и N₂O соответственно;
- водный транспорт – 1,5, 50,0 и 90,0% для CO₂, CH₄ и N₂O соответственно;
- прочие виды транспорта – 5,0, 50,0 и 90,0% для CO₂, CH₄ и N₂O соответственно.

Неопределенность коэффициента выбросов CO₂ в категории «Мобильное сжигание топлива», как правило, не превышает 5%, это обусловлено высокими требованиями к качеству топлива, используемого в транспорте. Диапазон неопределенности коэффициентов выбросов CO₂ по умолчанию для дорожного транспорта – не более 5%, к примеру, для дизельного топлива – 1,5%.

Категория 1.В относится к летучим выбросам от топлив. Летучие выбросы – это случайные или намеренные высвобождения парниковых газов, которые могут происходить при добыче, обработке и доставке ископаемых видов топлива до места конечного использования. Для систем обращения с нефтью и природным газом точность для отдельных компонентов, как правило, составляет ±5%. Учитывая хорошо развитую статистическую систему Беларуси, принят показатель неопределенности данных о деятельности, равный 5%. Значения неопределенностей коэффициентов выбросов парниковых газов для категории «Летучие выбросы от нефти и природного газа» определены на основании набора значений по умолчанию, где делалось допущение о нормальном распределении величин в предложенном диапазоне, после чего вычислялось среднее для предложенного диапазона значение неопределенности [16]:

- добыча нефти – 406,3%;
- транспортировка нефти – 125,0%;
- переработка и хранение нефти – 100,0%;
- добыча, транспортировка и хранение природного газа – 145,0%;
- распределение природного газа – 260,0%;
- удаление природного газа – 75,0%;
- транзит природного газа – 145,0%.

Инвентаризации выбросов и поглощений парниковых газов Республики Беларусь 2016 г. и 2018 г. были использованы в качестве источников значений неопределенности данных о деятельности и коэффициентов выбросов для секторов 2 (ППИП), 3 (сельское хозяйство), 4 (ЗИЗЛХ) и 5 (отходы) [17, 18].

Анализ подхода 1 оценивает неопределенности с использованием уравнения, подверженного распространению ошибок, в два шага. Уравнение аппроксимации (1) используется для объединения коэффициента выбросов, данных о деятельности и других оценочных параметров по категориям и парниковым газам. Уравнение аппроксимации (2) используется для расчета общей неопределенности национальных выбросов и тенденции выбросов от базового года к году текущему:

$$U_{\text{общ}} = \sqrt{U_1^2 + U_2^2 + U_n^2}, \quad (1)$$

где $U_{\text{общ}}$ – неопределенности в процентах произведения величин (половина 95%-ного доверительного интервала, разделенная на сумму и выраженная в процентах); U_i – неопределенности в процентах, связанные с каждой величиной;

$$U_{\text{общ}} = \frac{\sqrt{(U_1 x_1)^2 + (U_2 x_2)^2 + \dots + (U_n x_n)^2}}{|x_1 + x_2 + \dots + x_n|}, \quad (2)$$

где $U_{\text{общ}}$ – неопределенности в процентах суммы величин (половина 95%-ного доверительного интервала, разделенная на сумму (т. е. средняя величина) и выраженная в процентах), термин «неопределенность», таким образом, базируется на 95%-ном доверительном интервале; x_i и U_i – соответственно неопределенности величины и связанные с ними неопределенности в процентах.

Для расчета неопределенностей используется таблица, колонки которой помечены буквами от А до М и содержат следующую информацию (табл. 2).

А и В показывают категорию МГЭИК и парниковый газ.

С и D являются оценками кадастра соответственно в базовый год и в текущий год² для категории источника и газа, определенных в колонках А и В, выраженными в эквиваленте CO₂.

Е и F содержат неопределенности соответственно для данных о деятельности и коэффициентов выбросов, полученные из сочетания эмпирических данных и экспертных оценок,

² Текущий год – это самый недавний год, для которого имеются данные кадастра.

введенные в качестве половины 95%-ного доверительного интервала, разделенной на среднюю величину и выраженной в процентах. Причина разделения пополам 95%-ного доверительного интервала состоит в том, что величина, введенная в колонки E и F, затем соответствует близким величинам плюс и минус, когда неопределенности приблизительно упоминаются как «плюс или минус $x\%$ », поэтому экспертные оценки этого типа могут быть непосредственно введены в таблицы для расчета. Если известно, что неопределенность имеет сильно асимметричный характер, вводится более крупное процентное различие между средней величиной и границей доверительного интервала данных в колонках E и F с использованием уравнения объединения аппроксимации (2). Поэтому данные колонки G представляют собой квадратный корень из суммы квадратов показателей в колонках E и F.

H показывает неопределенность в колонке G в виде процента от суммарных национальных выбросов за текущий год. Показатель в каждом ряду колонки H представляет собой квадрат показателя в колонке G, умноженный на квадрат показателя в колонке D, разделенный на итоговую величину внизу колонки D. Итоговая величина внизу колонки H представляет собой оценку неопределенности суммарных национальных выбросов за текущий год в процентах, рассчитанную на основе вышеприведенных показателей с использованием уравнения аппроксимации 1. Эта итоговая величина получена путем суммирования показателей в колонке H и извлечения квадратного корня из суммы.

I показывает, как изменяется разность выбросов в процентах между базовым годом и текущим годом в ответ на однопроцентное увеличение выбросов/поглощений из категории источников как в базовом, так и в текущем году. Колонка показывает чувствительность тенденции выбросов к систематической неопределенности в оценках выбросов (т. е. корреляцию между базовым годом и текущим годом) – это чувствительность типа A. *Чувствительность типа A* – это выраженное в процентах изменение разности общих выбросов между базовым годом и текущим годом в результате 1%-ного увеличения выбросов или поглощений данной категории источника и газа как в базовый год, так и в текущий год.

J показывает, как изменяется разность выбросов в процентах между базовым годом и текущим годом в ответ на однопроцентное увеличение выбросов/поглощений из категории источника только в текущем году. Колонка демонстрирует чувствительность тенденции вы-

бросов к случайной ошибке в оценке выбросов (т. е. чувствительность, которая не коррелируется между базовым годом и текущим годом) – это чувствительность типа B. *Чувствительность типа B* – это изменение различия общих выбросов между базовым годом и текущим годом, выраженное в процентах, в результате 1%-ного увеличения выбросов или поглощений данной категории источника и газа только в текущий год.

K использует информацию в колонках I и F для демонстрации неопределенности, вводимой в тенденцию выбросов неопределенностью коэффициента выбросов, исходя из предположения, что неопределенность в коэффициентах выбросов коррелируется между годами. Если пользователь решает, что неопределенности коэффициентов выбросов не коррелируются между годами, то вместо колонки I должны использоваться показатели в колонке J, а результат должен умножаться на $\sqrt{2}$.

L использует информацию в колонках J и E для демонстрации неопределенности, вводимой в тенденцию выбросов неопределенностью данных о деятельности, исходя из предположения, что неопределенность в данных о деятельности не коррелируется между годами. Если пользователь решает, что неопределенности данных о деятельности коррелируются между годами, то вместо колонки J должны использоваться показатели в колонке I, а коэффициент $\sqrt{2}$ не применяется.

M представляет собой оценку неопределенности, вводимой в тенденцию национальных выбросов рассматриваемой категорией источника. При уровне 1 этот показатель выводят из данных в колонках K и L, используя уравнение объединения аппроксимации 2. Таким образом, показатель в колонке M является квадратным корнем из суммы квадратов величин в колонках K и L. Итоговая величина внизу этой колонки является оценкой суммарной неопределенности тенденции, рассчитанной на основе величин, приведенных выше, с использованием уравнения распространения ошибки. Эта итоговая величина получена путем суммирования показателей в колонке M и извлечения квадратного корня из суммы. Неопределенность тенденции является диапазоном процентного пункта по отношению к тенденции в кадастре. Например, если выбросы текущего года на 10% превышают выбросы базового года, и если отчетная неопределенность тенденции внизу колонки M равна 5%, то неопределенность тенденции составляет $(10 \pm 5)\%$ (или увеличение от 5 до 15%) для выбросов текущего года относительно выбросов базового года.

Таблица 2
Пример анализа неопределенности подхода 1 для инвентаризации выбросов и поглощений парниковых газов в Беларуси, 1990–2018 гг.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
Категория МГЭИК	Газ	Выбросы или поглощения в базовый год	Выбросы или поглощения в 2008 г.	Неопределенность данных о деятельности (примечание А)	Неопределенность коэффициентов выбросов / параметров оценки (примечание А)	Объединенная неопределенность (примечание В)	Вклад в изменчивость по категориям в 2018 г. (примечание С)	Чувствительность типа А (примечание D)	Чувствительность типа В (примечание Е)	Неопределенность тенденции национальных выбросов, вводимая неопределенностью коэффициента выбросов / параметра оценки (примечание F)	Неопределенность тенденции национальных выбросов, вводимая неопределенностью данных о деятельности (примечание G)	Неопределенность, вводимая в тенденцию суммарных национальных выбросов (примечание H)
1. Энергетика												
1.А. Деятельность, связанная со сжиганием топлива												
1.А.1. Энергетическая промышленность												
Жидкие топлива	CO ₂	35038,30	571,93	5,0%	7,0%	8,60%	0,000050%	0,17153	0,00825	1,20%	0,06%	0,014451816%
	CH ₄	34,00	0,46	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00017	0,00001	0,01%	0,00%	0,000000704%
	N ₂ O	81,06	1,00	5,0%	90,0%	90,14%	0,000000%	0,00040	0,00001	0,04%	0,00%	0,000013007%
Твердые топлива	CO ₂	850,73	144,66	5,0%	7,0%	8,60%	0,000003%	0,00306	0,00209	0,02%	0,01%	0,000006767%
	CH ₄	0,21	0,04	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000000%
	N ₂ O	3,78	0,66	5,0%	90,0%	90,14%	0,000000%	0,00001	0,00001	0,00%	0,00%	0,000000015%
Газообразные топлива	CO ₂	18938,98	27221,80	5,0%	3,0%	5,83%	0,052369%	0,13641	0,39246	0,41%	2,78%	0,078688518%
	CH ₄	8,75	12,40	5,0%	50,0%	50,25%	0,000001%	0,00006	0,00018	0,00%	0,00%	0,000000111%
	N ₂ O	10,28	14,78	5,0%	90,0%	90,14%	0,000004%	0,00007	0,00021	0,01%	0,00%	0,000000469%
Торф	CO ₂	788,64	519,93	5,0%	7,0%	8,60%	0,000042%	0,00045	0,00750	0,00%	0,05%	0,000028196%
	CH ₄	0,19	0,12	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000000%
	N ₂ O	3,34	2,19	5,0%	90,0%	90,14%	0,000000%	0,00000	0,00003	0,00%	0,00%	0,000000001%
Биомасса	CH ₄	0,14	5,15	20,0%	50,0%	53,85%	0,000000%	0,00004	0,00007	0,00%	0,00%	0,000000091%
	N ₂ O	0,23	8,19	20,0%	90,0%	92,20%	0,000001%	0,00007	0,00012	0,01%	0,00%	0,0000000494%

Продолжение табл. 2

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1.А.2. Производственные отрасли и строительство												
Жидкие топлива	CO ₂	8540,21	4731,30	5,0%	7,0%	8,60%	0,003443%	0,00275	0,06821	0,02%	0,48%	0,002330172%
	CH ₄	7,21	3,90	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00000	0,00006	0,00%	0,00%	0,000000002%
	N ₂ O	16,06	8,49	5,0%	90,0%	90,14%	0,000001%	0,00001	0,00012	0,00%	0,00%	0,000000014%
Твердые топлива	CO ₂	796,32	1318,81	5,0%	7,0%	8,60%	0,000268%	0,00723	0,01901	0,05%	0,13%	0,000206379%
	CH ₄	0,19	0,33	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000000%
	N ₂ O	0,75	5,52	5,0%	90,0%	90,14%	0,000001%	0,00004	0,00008	0,00%	0,00%	0,000000155%
Газообразные топлива	CO ₂	2169,13	2604,43	5,0%	3,0%	5,83%	0,000479%	0,01127	0,03755	0,03%	0,27%	0,000716379%
	CH ₄	1,00	1,20	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00001	0,00002	0,00%	0,00%	0,000000001%
	N ₂ O	1,19	1,43	5,0%	90,0%	90,14%	0,000000%	0,00001	0,00002	0,00%	0,00%	0,000000003%
Торф	CO ₂	201,93	0,00	5,0%	7,0%	8,60%	0,000000%	0,00102	0,00000	0,01%	0,00%	0,000000509%
	CH ₄	0,48	0,00	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000000%
	N ₂ O	0,86	0,00	5,0%	90,0%	90,14%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000002%
Биомасса	CH ₄	0,11	0,69	20,0%	50,0%	53,85%	0,000000%	0,00001	0,00001	0,00%	0,00%	0,000000002%
	N ₂ O	0,17	1,10	20,0%	90,0%	92,20%	0,000000%	0,00001	0,00002	0,00%	0,00%	0,000000008%
1.А.3. Транспорт												
Гражданская авиация (внутренние рейсы)	CO ₂	97,18	8,68	5,0%	5,0%	7,07%	0,000000%	0,00042	0,00013	0,00%	0,00%	0,000000051%
	CH ₄	0,02	0,00	5,0%	78,5%	78,66%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000000%
	N ₂ O	0,81	0,07	5,0%	113,0%	113,11%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000002%
Дорожные перевозки	CO ₂	6140,00	1164,33	5,0%	5,0%	7,07%	0,000141%	0,02106	0,01679	0,11%	0,12%	0,000251759%
	CH ₄	43,73	3,81	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00019	0,00005	0,01%	0,00%	0,000000888%
	N ₂ O	176,56	19,02	5,0%	90,0%	90,14%	0,000006%	0,00073	0,00027	0,07%	0,00%	0,000043117%
Железные дороги	CO ₂	2357,31	1115,26	5,0%	5,0%	7,07%	0,000129%	0,00239	0,01608	0,01%	0,11%	0,000130691%
	CH ₄	6,54	1,81	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00002	0,00003	0,00%	0,00%	0,000000008%
	N ₂ O	238,98	125,51	5,0%	90,0%	90,14%	0,000266%	0,00014	0,00181	0,01%	0,01%	0,000003133%
Водный транспорт	CO ₂	0,00	615,26	5,0%	1,5%	5,22%	0,000021%	0,00525	0,00887	0,01%	0,06%	0,000039962%
	CH ₄	0,00	1,45	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00001	0,00002	0,00%	0,00%	0,000000004%
	N ₂ O	0,00	4,95	5,0%	90,0%	90,14%	0,000000%	0,00004	0,00007	0,00%	0,00%	0,000000147%
Прочие виды транспорта	CO ₂	498,87	976,91	5,0%	5,0%	7,07%	0,000099%	0,00582	0,01408	0,03%	0,10%	0,000107640%
	CH ₄	1,97	2,23	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00001	0,00003	0,00%	0,00%	0,000000003%
	N ₂ O	5,13	0,98	5,0%	90,0%	90,14%	0,000000%	0,00002	0,00001	0,00%	0,00%	0,000000025%

Продолжение табл. 2

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1. А.4. Прочие секторы												
Жидкие топлива	CO ₂	6628,12	9335,89	5,0%	7,0%	8,60%	0,013406%	0,04616	0,13460	0,32%	0,95%	0,010102438%
	CH ₄	6,33	9,46	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00005	0,00014	0,00%	0,00%	0,000000069%
	N ₂ O	14,73	22,41	5,0%	90,0%	90,14%	0,000008%	0,00012	0,00032	0,01%	0,00%	0,000001159%
Твердые топлива	CO ₂	4822,79	710,22	5,0%	7,0%	8,60%	0,000078%	0,01829	0,01024	0,13%	0,07%	0,000216260%
	CH ₄	362,04	46,35	5,0%	50,0%	50,25%	0,000011%	0,00143	0,00067	0,07%	0,00%	0,000051532%
	N ₂ O	21,83	3,26	5,0%	90,0%	90,14%	0,000000%	0,00008	0,00005	0,01%	0,00%	0,000000552%
Газообразные топлива	CO ₂	2329,20	3919,53	5,0%	3,0%	5,83%	0,001086%	0,02168	0,05651	0,07%	0,40%	0,001638912%
	CH ₄	1,07	1,80	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00001	0,00003	0,00%	0,00%	0,000000003%
	N ₂ O	1,28	2,15	5,0%	90,0%	90,14%	0,000000%	0,00001	0,00003	0,00%	0,00%	0,000000012%
Торф	CO ₂	1,59	192,39	5,0%	7,0%	8,60%	0,000006%	0,00163	0,00277	0,01%	0,02%	0,000005154%
	CH ₄	0,00	0,05	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000000%
	N ₂ O	0,01	0,81	5,0%	90,0%	90,14%	0,000000%	0,00001	0,00001	0,00%	0,00%	0,000000004%
Биомасса	CH ₄	6,09	7,68	20,0%	50,0%	53,85%	0,000000%	0,00003	0,00011	0,00%	0,00%	0,000000128%
	N ₂ O	9,68	12,21	20,0%	90,0%	92,20%	0,000003%	0,00006	0,00018	0,00%	0,00%	0,000000496%
1. А.5. Неопределенные виды												
Жидкие топлива	CO ₂	3900,75	164,67	5,0%	7,0%	8,60%	0,000004%	0,01829	0,00237	0,13%	0,02%	0,000166662%
	CH ₄	3,89	0,15	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00002	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000008%
	N ₂ O	9,21	0,35	5,0%	90,0%	90,14%	0,000000%	0,00004	0,00001	0,00%	0,00%	0,000000153%
Твердые топлива	CO ₂	171,98	4,31	5,0%	7,0%	8,60%	0,000000%	0,00083	0,00006	0,01%	0,00%	0,000000341%
	CH ₄	0,04	0,00	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000000%
	N ₂ O	0,77	0,02	5,0%	90,0%	90,14%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000001%
Газообразные топлива	CO ₂	1261,71	97,51	5,0%	7,0%	8,60%	0,000001%	0,00554	0,00141	0,04%	0,01%	0,000016019%
	CH ₄	0,58	0,04	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000000%
	N ₂ O	0,69	0,05	5,0%	90,0%	90,14%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000001%
Торф	CO ₂	308,46	166,95	5,0%	7,0%	8,60%	0,000004%	0,00013	0,00241	0,00%	0,02%	0,000002905%
	CH ₄	0,07	0,04	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000000%
	N ₂ O	1,30	0,70	5,0%	90,0%	90,14%	0,000000%	0,00000	0,00001	0,00%	0,00%	0,000000000%
Биомасса	CH ₄	0,68	0,05	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000000%
	N ₂ O	1,08	0,09	5,0%	90,0%	90,14%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000002%
1. В. Летучие выбросы от топлива												
1. В.2. Нефть и природный газ												

Продолжение табл. 2

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1. В.2.а. Нефть												
Добыча	CO ₂	0,48	0,39	5,0%	406,3%	406,28%	0,000000%	0,00000	0,00001	0,00%	0,00%	0,0000000001%
	CH ₄	64,93	52,79	5,0%	406,3%	406,28%	0,000956%	0,00012	0,00076	0,05%	0,01%	0,000025077%
Транспортировка	CO ₂	0,05	0,03	5,0%	125,0%	125,10%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,0000000000%
	CH ₄	13,03	8,15	5,0%	125,0%	125,10%	0,000002%	0,00000	0,00012	0,00%	0,00%	0,0000000009%
Переработка	CH ₄	58,39	26,95	5,0%	100,0%	100,12%	0,000015%	0,00006	0,00039	0,01%	0,00%	0,0000000497%
	CH ₄	0,07	2,27	5,0%	100,0%	100,12%	0,000000%	0,00002	0,00003	0,00%	0,00%	0,0000000037%
1. В.2. б. Природный газ												
Добыча	CO ₂	0,03	0,02	5,0%	145,0%	145,09%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,0000000000%
	CH ₄	21,53	14,40	5,0%	145,0%	145,09%	0,000009%	0,00001	0,00021	0,00%	0,00%	0,000000064%
Транспортировка и хранение	CO ₂	0,02	0,02	5,0%	145,0%	145,09%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,0000000000%
	CH ₄	9,67	12,84	5,0%	145,0%	145,09%	0,000007%	0,00006	0,00019	0,01%	0,00%	0,0000000791%
Распределение	CO ₂	0,79	1,05	5,0%	260,0%	260,05%	0,000000%	0,00000	0,00002	0,00%	0,00%	0,000000017%
	CH ₄	425,67	564,88	5,0%	260,0%	260,05%	0,044852%	0,00267	0,00814	0,69%	0,06%	0,004852906%
Прочее	CH ₄	213,75	144,00	5,0%	145,0%	145,09%	0,000907%	0,00015	0,00208	0,02%	0,01%	0,0000006842%
1. А.2. с. Удаление и сжигание в факалах												
Удаление	CO ₂	0,01	0,00	5,0%	75,0%	75,17%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,0000000000%
	CH ₄	0,00	0,00	5,0%	75,0%	75,17%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,0000000000%
1. А.2. d. Транзит природного газа												
	CH ₄	175,00	264,75	5,0%	145,0%	145,09%	0,003067%	0,00138	0,00382	0,20%	0,03%	0,000404928%
2. А. Горнодобывающая промышленность												
1. Цемент	CO ₂	994,60	2159,13	2,0%	5,0%	5,39%	0,000281%	0,01340	0,03113	0,07%	0,09%	0,000122403%
	CO ₂	819,87	358,05	5,0%	2,0%	5,39%	0,000008%	0,00108	0,00516	0,00%	0,04%	0,000013371%
3. Стекло	CO ₂	42,15	89,85	10,0%	14,0%	17,20%	0,000005%	0,00055	0,00130	0,01%	0,02%	0,000003957%
	CO ₂	465,51	69,38	2,0%	5,0%	5,39%	0,000000%	0,00176	0,00100	0,01%	0,00%	0,0000000853%
2. В. Химическая промышленность												
1. Аммиак	CO ₂	2637,00	2220,64	5,0%	6,0%	7,81%	0,000625%	0,00563	0,03202	0,03%	0,23%	0,000523910%
	N ₂ O	318,50	377,51	2,0%	10,0%	10,20%	0,000031%	0,00161	0,00544	0,02%	0,02%	0,000004970%
4. Капролактамы, глиоксаль и глиоксиловая кислота	N ₂ O	324,82	309,92	2,0%	40,0%	40,05%	0,000320%	0,00100	0,00447	0,04%	0,01%	0,000017729%

Продолжение табл. 2

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
7. Кальцинированная сода	CO ₂	0,88	0,26	5,0%	10,0%	11,18%	0,000000%	0,00000	0,00000	0,00%	0,00%	0,0000000000%
8. Нефтехимические продукты и углеродная сажа	CO ₂ CH ₄	341,58 11,25	259,79 10,68	5,0% 5,0%	74,0% 33,0%	74,17% 33,38%	0,000772% 0,000000%	0,00049 0,00003	0,00375 0,00015	0,04% 0,00%	0,03% 0,00%	0,000020257% 0,0000000025%
2.С. Металлургическая промышленность												
1. Производство чугуна и стали	CO ₂ CH ₄	88,98 25,03	205,83 57,90	10,0% 10,0%	25,0% 25,0%	26,93% 26,93%	0,000064% 0,000005%	0,00131 0,00037	0,00297 0,00083	0,03% 0,01%	0,04% 0,01%	0,000028287% 0,000002238%
2.С. Производство и использование других продуктов												
Медицинское использование	N ₂ O SF ₆	71,52 0,00	40,55 3,46	5,0% 5,0%	20,0% 20,0%	20,62% 20,62%	0,000001% 0,000000%	0,00002 0,00003	0,00058 0,00005	0,00% 0,00%	0,00% 0,00%	0,000000172% 0,000000005%
3. Сельское хозяйство												
3. А. Внутренняя ферментация животных												
3. А. 1. Крупный рогатый скот												
Молочный скот	CH ₄	5864,04	4199,31	5,0%	30,0%	30,41%	0,033905%	0,00622	0,06054	0,19%	0,43%	0,002180447%
Немолочный скот	CH ₄	5757,18	3727,83	5,0%	30,0%	30,41%	0,026719%	0,00273	0,05375	0,08%	0,38%	0,001511572%
3. А. 2. Овцы	CH ₄	80,66	17,75	5,0%	30,0%	30,41%	0,000001%	0,00026	0,00026	0,01%	0,00%	0,000000622%
3. А. 3. Свиньи	CH ₄	192,27	112,25	5,0%	30,0%	30,41%	0,000024%	0,00001	0,00162	0,00%	0,01%	0,000001311%
3. А. 4. Другой домашний скот (козы, лошади, птицы, кролики, пушные звери)	CH ₄	107,69	35,42	5,0%	30,0%	30,41%	0,000002%	0,00024	0,00051	0,01%	0,00%	0,000000655%
3. В. Хранение и использование навоза												
3. В. 1. Крупный рогатый скот												
Молочный скот	CH ₄ N ₂ O	308,55 251,31	217,69 217,57	5,0% 51,2%	20,0% 75,0%	20,62% 90,81%	0,000042% 0,000811%	0,00030 0,00059	0,00314 0,00314	0,01% 0,04%	0,02% 0,23%	0,000005283% 0,000535291%
Немолочный скот	CH ₄ N ₂ O	274,46 321,00	157,54 186,14	5,0% 51,2%	20,0% 75,0%	20,62% 90,81%	0,000022% 0,000594%	0,00004 0,00003	0,00227 0,00268	0,00% 0,00%	0,02% 0,19%	0,000002586% 0,000377635%
3. В. 2. Овцы	CH ₄ N ₂ O	1,92 8,73	0,42 1,92	5,0% 51,2%	20,0% 75,0%	20,62% 90,81%	0,000000% 0,000000%	0,00001 0,00003	0,00001 0,00003	0,00% 0,00%	0,00% 0,00%	0,000000000% 0,000000083%
3. В. 3. Свиньи	CH ₄ N ₂ O	364,54 124,01	236,99 73,26	5,0% 51,2%	20,0% 75,0%	20,62% 90,81%	0,000050% 0,000092%	0,00018 0,00000	0,00342 0,00106	0,00% 0,00%	0,02% 0,08%	0,000005968% 0,000058490%

Продолжение табл. 2

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
3.В.4. Другой домашний скот (козы, лошади, птица, кролики, пушные звери)	CH ₄	56,88	52,00	5,0%	20,0%	20,62%	0,000002%	0,00016	0,00075	0,00%	0,01%	0,000000379%
	N ₂ O	32,51	27,35	51,2%	75,0%	90,81%	0,000013%	0,00007	0,00039	0,01%	0,03%	0,0000008424%
3.В.5. Косвенные выбросы N ₂ O	N ₂ O	899,28	525,17	5,0%	56,0%	56,22%	0,001812%	0,00006	0,00757	0,00%	0,05%	0,000028777%
3.Д. Сельскохозяйственные почвы												
3.Д.1.а. Прямые выбросы N ₂ O из обрабатываемых почв												
1. Минеральные удобрения	N ₂ O	3201,71	1896,09	5,0%	100,0%	100,12%	0,074915%	0,00001	0,02734	0,00%	0,19%	0,000373651%
2. Внесение навоза	N ₂ O	960,22	683,28	51,2%	100,0%	112,35%	0,012248%	0,00098	0,00985	0,10%	0,71%	0,005184112%
3. Выпас скота	N ₂ O	1186,18	467,74	51,2%	75,0%	90,81%	0,003750%	0,00200	0,00674	0,15%	0,49%	0,002608859%
4. Растительные остатки	N ₂ O	1636,29	1926,52	5,0%	100,0%	100,12%	0,077339%	0,00817	0,02778	0,82%	0,20%	0,007067226%
6. Органические почвы	N ₂ O	4389,15	5384,86	5,0%	80,0%	80,16%	0,387246%	0,02377	0,07763	1,90%	0,55%	0,039184342%
3.Д.1.б. Косвенные выбросы N ₂ O из обрабатываемых почв												
1. Атмосферные отложения	N ₂ O	634,00	373,92	5,0%	56,0%	56,22%	0,000919%	0,00001	0,00539	0,00%	0,04%	0,000014535%
2. Выщелачивание и вынос	N ₂ O	1441,61	1067,44	5,0%	56,0%	56,22%	0,007486%	0,00183	0,01539	0,10%	0,11%	0,000223213%
3.Г. Известкование	CO ₂	2297,33	501,07	5,0%	50,0%	50,25%	0,001318%	0,00732	0,00722	0,37%	0,05%	0,001367012%
3.Н. Внесение мочевины	CO ₂	158,23	421,40	5,0%	50,0%	50,25%	0,000932%	0,00280	0,00608	0,14%	0,04%	0,000213965%
4. Землепользование, изменение землепользования и лесное хозяйство (ЗИЗЛХ)												
4.А. Лесные земли												
4.А.1. Лесные земли, остающиеся лесными землями	CO ₂	-24365,81	-28731,93	15,0%	58,0%	59,91%	6,158399%	0,12237	0,41424	7,10%	8,79%	1,275884314%
Осушенные торфяные почвы, переданные для ведения лесного хозяйства	CO ₂	536,81	796,62	15,0%	58,0%	59,91%	0,004734%	0,00409	0,01149	0,24%	0,24%	0,001155265%
	N ₂ O	10,07	14,96	15,0%	58,0%	59,91%	0,000002%	0,00008	0,00022	0,00%	0,00%	0,000000408%
Сжигание биомассы												

Окончание табл. 2

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
Контролируемое сжигание	CO ₂	34,41	44,34	15,0%	58,0%	59,91%	0,000015%	0,00020	0,00064	0,01%	0,01%	0,000003247%
	CH ₄	3,75	4,84	15,0%	58,0%	59,91%	0,000000%	0,00002	0,00007	0,00%	0,00%	0,000000039%
	N ₂ O	0,30	40,05	15,0%	58,0%	59,91%	0,000012%	0,00034	0,00058	0,02%	0,01%	0,0000005394%
Верховые пожары	CO ₂	14,04	0,89	15,0%	58,0%	59,91%	0,000000%	0,00006	0,00001	0,00%	0,00%	0,000000135%
	CH ₄	1,53	0,10	15,0%	58,0%	59,91%	0,000000%	0,00001	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000002%
	N ₂ O	1,25	0,08	15,0%	58,0%	59,91%	0,000000%	0,00001	0,00000	0,00%	0,00%	0,000000001%
Низовые пожары	CO ₂	16,20	22,21	15,0%	58,0%	59,91%	0,000004%	0,00011	0,00032	0,01%	0,01%	0,0000000851%
	CH ₄	1,77	2,42	15,0%	58,0%	59,91%	0,000000%	0,00001	0,00003	0,00%	0,00%	0,000000010%
	N ₂ O	1,45	1,99	15,0%	58,0%	59,91%	0,000000%	0,00001	0,00003	0,00%	0,00%	0,000000007%
Почвенные пожары	CO ₂	7,98	46,84	15,0%	58,0%	59,91%	0,000016%	0,00036	0,00068	0,02%	0,01%	0,0000006396%
	CH ₄	0,87	5,11	15,0%	58,0%	59,91%	0,000000%	0,00004	0,00007	0,00%	0,00%	0,0000000076%
	N ₂ O	0,71	4,19	15,0%	58,0%	59,91%	0,000000%	0,00003	0,00006	0,00%	0,00%	0,0000000051%
4.В. Пахотные земли												
4.В.1. Пахотные земли, остающиеся пахотными землями												
Земли под постоянными культурами	CO ₂	-1178,87	-160,16	15,0%	50,0%	52,20%	0,000145%	0,00459	0,00231	0,23%	0,05%	0,0000549933%
Пахотные земли	CO ₂	4119,98	5251,03	15,0%	50,0%	52,20%	0,156178%	0,02399	0,07571	1,20%	1,61%	0,040180216%
4.В.2. Земли, переустроенные в пахотные земли												
Водно-болотные угодья, переустроенные в пахотные земли	CO ₂	175,89	18,70	15,0%	50,0%	52,20%	0,000002%	0,00073	0,00027	0,04%	0,01%	0,0000013598%
	CH ₄	49,50	6,09	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00020	0,00009	0,01%	0,00%	0,0000000984%
Угодья	CH ₄	3,16	0,39	5,0%	50,0%	50,25%	0,000000%	0,00001	0,00001	0,00%	0,00%	0,000000004%
	5. Отходы											
5.А. Удаление твердых отходов	CH ₄	1470,54	3965,91	15,0%	37,0%	39,92%	0,052112%	0,02641	0,05718	0,98%	1,21%	0,024259954%
	N ₂ O	217,54	224,66	5,0%	50,0%	50,25%	0,000265%	0,00082	0,00324	0,04%	0,02%	0,000021990%
5.Д. Очистка и сброс сточных вод	CH ₄	1476,16	2115,64	10,0%	81,0%	81,61%	0,061971%	0,01060	0,03050	0,86%	0,43%	0,009227232%
	Итого	-	117201,41	69361,36	-	-	7,19%	-	-	-	-	1,53%
							Процент неопределенности в общей инвентаризации	Неопределенность тренда				
							26,81%			12,36%		

Примечание. Выбросы CH₄ и N₂O показаны в CO₂-эквиваленте с применением коэффициентов глобального потепления: для CH₄ – 25; для N₂O – 298.

Примечание А. Если для какой-либо категории источников известна лишь суммарная неопределенность (не отдельно для коэффициента выбросов и для данных о деятельности) то:

– внести неопределенность в колонку F и внести 0 в колонку E, если неопределенность коррелируется между годами;

– внести неопределенность в колонку E и внести 0 в колонку F, если неопределенность не коррелируется между годами.

Примечание В:

$$G = \sqrt{E^2 + F^2}. \quad (3)$$

Примечание С:

$$H = \frac{(GD)^2}{(\sum D)^2}. \quad (4)$$

Примечание D:

$$I = \left| \frac{0,01D_x + \sum D_i - (0,01C_x + \sum C_i)}{(0,01C_x + \sum C_i)} \times \right. \\ \left. \times 100 - \frac{\sum D_i - \sum C_i}{\sum C_i} 100 \right|, \quad (5)$$

где C_x , D_x – величина ряда x таблицы из соответствующей колонки, представляющей определенную категорию; $\sum C_i$, $\sum D_i$ – сумма по всем категориям (рядам) кадастра соответствующей колонки.

Примечание E:

$$J = \left| \frac{D}{\sum C} \right|. \quad (6)$$

Примечание F:

$$K = IF. \quad (7)$$

В случае, когда предполагается отсутствие корреляции между коэффициентами выбросов, должна использоваться чувствительность типа В, а результат умножаться на $\sqrt{2}$:

$$K_x = J_x F_x \sqrt{2}. \quad (8)$$

Примечание G:

$$L = JE\sqrt{2}. \quad (9)$$

В случае, когда предполагается корреляция между данными о деятельности, должна использоваться чувствительность типа А, а умножать результат на $\sqrt{2}$ не требуется:

$$L_x = I_x E_x. \quad (10)$$

Примечание H:

$$M = K^2 + L^2. \quad (11)$$

Таким образом, в табл. 2 рассчитаны неопределенности тренда и общей инвентаризации выбросов и поглощений парниковых газов для 2018 г. При удалении из расчетной таблицы категорий секторов «ППИП», «Сельское хозяйство», «ЗИЗЛХ» и «Отходы» неопределенность тренда и инвентаризации выбросов сектора «Энергетика» будет составлять 4,12 и 4,01% соответственно. При оценке неопределенности тренда и общей инвентаризации выбросов без включения категорий сектора «Энергетика» показатели составят 149,30% для неопределенности общей инвентаризации и 66,90% для неопределенности тренда.

Заключение. Проведенная оценка неопределенности тренда и общей инвентаризации выбросов и поглощений парниковых газов обеспечивают соответствие требованиям Руководящих принципов РКИК ООН для представления информации о годовых кадастрах парниковых газов. Неопределенности коэффициентов выбросов и данных о деятельности для категорий сектора «Энергетика» снижают общие неопределенности тренда и инвентаризации благодаря тому, что Беларусь использует в энергетических целях преимущественно природный газ, а не другой более грязный вид ископаемого топлива. Переход на методики более высокого уровня наряду с использованием национальных коэффициентов выбросов способствует снижению общей неопределенности инвентаризации. Следует также отметить, что проведенное исследование улучшает национальную инвентаризацию выбросов и поглощений парниковых газов в соответствии с принципами рационального использования ресурсов.

Список литературы

1. Государственный кадастр антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителя парниковых газов Республики Беларусь 1990–2001 гг. [Электронный ресурс] // Веб-сайт секретариата РКИК ООН. URL: <https://unfccc.int/process/transparency-and-reporting/reporting-and-review-under-the-convention/greenhouse-gas-inventories/submissions-of-annual-greenhouse-gas-inventories-for-2017/submissions-of-annual-ghg-inventories-2003> (дата обращения: 15.02.2021).
2. Об одобрении Рамочной конвенции Организации Объединенных Наций об изменении климата: Указ Президента Республики Беларусь от 10 апреля 2000 г. № 177 [Электронный ресурс] // Веб-сайт Информационно-поисковой системы «ЭТАЛОН-ONLINE». URL: https://etalonline.by/document/?regnum=p30000177&q_id=2118916 (дата обращения: 15.02.2021).

3. Рамочная Конвенция об изменении климата Организации Объединенных Наций [Электронный ресурс] // Веб-сайт секретариата РКИК ООН. URL: https://unfccc.int/files/essential_background/background_publications_htmlpdf/application/pdf/convru.pdf (дата обращения: 15.02.2021).
4. Решение Конференции Сторон Рамочной Конвенции об изменении климата Организации Объединенных Наций 24/СР.19 [Электронный ресурс] // Веб-сайт секретариата РКИК ООН. URL: <https://unfccc.int/resource/docs/2013/cop19/rus/10a03r.pdf> (дата обращения: 15.02.2021).
5. Отчет о рассмотрении инвентаризации 2019 [Электронный ресурс] // Веб-сайт секретариата РКИК ООН. URL: https://unfccc.int/sites/default/files/resource/arr2019_BLR.pdf (дата обращения: 15.02.2021).
6. Отчет о рассмотрении инвентаризации 2017 [Электронный ресурс] // Веб-сайт секретариата РКИК ООН. URL: <https://unfccc.int/sites/default/files/resource/blr.pdf> (дата обращения: 15.02.2021).
7. Энергетический баланс Республики Беларусь [Электронный ресурс] // Веб-сайт Национального статистического комитета Республики Беларусь. URL: https://www.belstat.gov.by/ofitsialnaya-statistika/publications/izdania/public_compilation/index_17874/ (дата обращения: 15.02.2021).
8. Руководящие принципы проведения национальных инвентаризаций парниковых газов МГЭИК, 2006. Т. 2. Энергетика. Гл. 1. Введение [Электронный ресурс] // Веб-сайт Института глобальных экологических стратегий (Япония). URL: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/2_Volume2/V2_1_Ch1_Introduction.pdf#page=27 (дата обращения: 15.02.2021).
9. Государственный кадастр антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов Республики Беларусь 1990–2018 гг. [Электронный ресурс] // Веб-сайт секретариата РКИК ООН. URL: <https://unfccc.int/ghg-inventories-annex-i-parties/2020> (дата обращения: 15.02.2021).
10. Руководящие принципы проведения национальных инвентаризаций парниковых газов МГЭИК, 2006. Т. 2. Энергетика. Гл. 1. Стационарное сжигание топлива [Электронный ресурс] // Веб-сайт Института 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=40 (дата обращения: 15.02.2021).
11. Руководящие принципы проведения национальных инвентаризаций парниковых газов МГЭИК, 2006. Т. 1. Общие руководящие указания и отчетность. Гл. 4. Методологический выбор и определение ключевых категорий [Электронный ресурс] // Веб-сайт Института глобальных экологических стратегий (Япония). URL: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/1_V1_4_Ch4_MethodChoice.pdf#page=8 (дата обращения: 15.02.2021).
12. Пересмотренные Руководящие принципы национальных кадастров парниковых газов МГЭИК, 1996. Приложение 1. Управление неопределенностями. [Электронный ресурс] // Веб-сайт Института глобальных экологических стратегий (Япония). URL: <https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/guidelin/annex1ri.pdf#page=4> (дата обращения: 15.02.2021).
13. 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.
14. База данных коэффициентов выбросов Межправительственной группы экспертов по изменению климата [Электронный ресурс] // Веб-сайт Института глобальных экологических стратегий (Япония). URL: <https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/EFDB/main.php> (дата обращения: 15.02.2021).
15. Руководящие принципы проведения национальных инвентаризаций парниковых газов МГЭИК, 2006. Т. 2. Энергетика. Гл. 4. Мобильное сжигание топлива [Электронный ресурс] // Веб-сайт Института глобальных экологических стратегий (Япония). URL: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/2_Volume2/V2_3_Ch3_Mobile_Combustion.pdf#page=17 (дата обращения: 15.02.2021).
16. Руководящие принципы проведения национальных инвентаризаций парниковых газов МГЭИК, 2006. Т. 2. Энергетика. Гл. 5. Летучие выбросы [Электронный ресурс] // Веб-сайт Института глобальных экологических стратегий (Япония). URL: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/2_Volume2/V2_4_Ch4_Fugitive_Emissions.pdf#page=59 (дата обращения: 15.02.2021).
17. Государственный кадастр антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов Республики Беларусь 1990–2014 гг. [Электронный ресурс] // Веб-сайт секретариата РКИК ООН. URL: <https://unfccc.int/process/transparency-and-reporting/reporting-and-review-under-the-convention/greenhouse-gas-inventories/submissions-of-annual-greenhouse-gas-inventories-for-2017/submissions-of-annual-ghg-inventories-2016> (дата обращения: 15.02.2021).
18. Государственный кадастр антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов Республики Беларусь 1990–2016 гг. [Электронный ресурс] // Веб-сайт сек-

ретариата РКИК ООН. URL: <https://unfccc.int/process-and-meetings/transparency-and-reporting/reporting-and-review-under-the-convention/greenhouse-gas-inventories-annex-i-parties/submissions/national-inventory-submissions-2018> (дата обращения: 15.02.2021).

References

1. *Gosudarstvennyy kadastr antropogennykh vybrosov iz istochnikov i absorbtzii poglotitelyami parnikovyykh gazov Respubliki Belarus' 1990–2001* [The state cadastre of anthropogenic emissions from sources and absorption by sinks of greenhouse gases of the Republic of Belarus 1990–2001]. Available at: <https://unfccc.int/process/transparency-and-reporting/reporting-and-review-under-the-convention/greenhouse-gas-inventories/submissions-of-annual-greenhouse-gas-inventories-for-2017/submissions-of-annual-ghg-inventories-2003> (accessed 15.02.2021).
2. *Ob odobrenii Ramochnoy konventsii Organizatsii Ob'yedinennykh Natsiy ob izmenenii klimata: Ukaz Prezidenta Resp. Belarus', 10.04.2000, № 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 15.02.2021).
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 15.02.2021).
4. *Resheniye Konferentsii Storon Ramochnoy Konventsii ob izmenenii klimata Organizatsii Ob'yedinennykh Natsiy 24/CP.19* [Decision of the Conference of the Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change 24/CP.19]. Available at: <https://unfccc.int/resource/docs/2013/cop19/eng/10a03.pdf#page=2> (accessed 15.02.2021).
5. *Otchet o rassmotrenii inventarizatsii 2019* [Inventory Review Reports 2019]. Available at: https://unfccc.int/sites/default/files/resource/arr2019_BLR.pdf (accessed 15.02.2021).
6. *Otchet o rassmotrenii inventarizatsii 2017* [Inventory Review Reports 2017]. Available at: <https://unfccc.int/sites/default/files/resource/blr.pdf> (accessed 15.02.2021).
7. *Energeticheskiy balans Respubliki Belarus'* [Energy balance of the Republic of Belarus]. Available at: https://www.belstat.gov.by/ofitsialnaya-statistika/publications/izdania/public_compilation/index_17874/ (accessed 15.02.2021).
8. *Rukovodyashchiye printsipy provedeniya natsional'nykh inventarizatsiy parnikovyykh gazov MGEIK, 2006. T. 2. Energetika. Gl. 1. Vvedeniye* [Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories IPCC, 2006. V. 2 Energy. Ch. 1. Introduction]. Available at: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/2_Volume2/V2_1_Ch1_Introduction.pdf#page=27 (accessed 15.02.2021).
9. *Gosudarstvennyy kadastr antropogennykh vybrosov iz istochnikov i absorbtzii poglotitelyami parnikovyykh gazov Respubliki Belarus' 1990–2018 gg.* [The state cadastre of anthropogenic emissions from sources and absorption by sinks of greenhouse gases of the Republic of Belarus 1990–2018]. Available at: <https://unfccc.int/ghg-inventories-annex-i-parties/2020> (accessed 15.02.2021).
10. *Rukovodyashchiye printsipy provedeniya natsional'nykh inventarizatsiy parnikovyykh gazov MGEIK, 2006. T. 2. Energetika. Gl. 1. Statsionarnoye szhiganiye topliva* [Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories IPCC, 2006. V. 2 Energy. Ch. 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=40 (accessed 15.02.2021).
11. *Rukovodyashchiye printsipy provedeniya natsional'nykh inventarizatsiy parnikovyykh gazov MGEIK, 2006. T. 1. Obshchiye rukovodyashchiye ukazaniya i otchetnost'. Gl. 4. Metodologicheskiy vybor i opredeleniye klyuchevykh kategoriy* [Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories IPCC, 2006. V. 1 General Guidance and Reporting. Ch. 4. Methodological Choice and Identification of Key Categories]. Available at: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/1_Volume1/V1_4_Ch4_MethodChoice.pdf#page=8 (accessed 15.02.2021).
12. *Peresmotrennyye Rukovodyashchiye printsipy natsional'nykh kadaстров parnikovyykh gazov MGEIK, 1996. Prilozheniye 1. Upravleniye neopredelennostyami* [Revised Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories IPCC, 1996. Annex 1. Managing Uncertainties]. Available at: <https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/guidelin/annex1ri.pdf#page=4> (accessed 15.02.2021).
13. 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.
14. *Baza dannykh koeffitsiyentov vybrosov Mezhpripravitel'stvennoy gruppy ekspertov po izmeneniyu klimata* [Emission Factor Database of Intergovernmental Panel on Climate Change]. Available at: <https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/EFDB/main.php> (accessed 15.02.2021).

15. *Rukovodyashchiye printsipy provedeniya natsional'nykh inventarizatsiy parnikovyykh gazov MGEIK, 2006. T. 2. Energetika. Gl. 4. Mobil'noye szhiganiye topliva* [Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories IPCC, 2006. V. 2 Energy. Ch. 4. Mobile Combustion]. Available at: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/2_Volume2/V2_3_Ch3_Mobile_Combustion.pdf#page=17 (accessed 15.02.2021).

16. *Rukovodyashchiye printsipy provedeniya natsional'nykh inventarizatsiy parnikovyykh gazov MGEIK, 2006. T. 2. Energetika. Gl. 5. Letuchiye vybrosy* [Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories IPCC, 2006. V. 2 Energy. Ch. 5. Fugitive Emissions]. Available at: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/2_Volume2/V2_4_Ch4_Fugitive_Emissions.pdf#page=59 (accessed 15.02.2021).

17. *Gosudarstvennyy kadastr antropogennykh vybrosov iz istochnikov i absorbtсии poglotitelyami parnikovyykh gazov Respubliki Belarus' 1990–2014* [The state cadastre of anthropogenic emissions from sources and absorption by sinks of greenhouse gases of the Republic of Belarus 1990–2014]. Available at: <https://unfccc.int/process/transparency-and-reporting/reporting-and-review-under-the-convention/greenhouse-gas-inventories/submissions-of-annual-greenhouse-gas-inventories-for-2017/submissions-of-annual-ghg-inventories-2016> (accessed 15.02.2021).

18. *Gosudarstvennyy kadastr antropogennykh vybrosov iz istochnikov i absorbtсии poglotitelyami parnikovyykh gazov Respubliki Belarus' 1990–2016* [The state cadastre of anthropogenic emissions from sources and absorption by sinks of greenhouse gases of the Republic of Belarus 1990–2016]. Available at: <https://unfccc.int/process-and-meetings/transparency-and-reporting/reporting-and-review-under-the-convention/greenhouse-gas-inventories-annex-i-parties/submissions/national-inventory-submissions-2018> (accessed 15.02.2021).

Информация об авторах

Мелех Дмитрий Владимирович – заместитель заведующего отделом международного научного сотрудничества. Республиканское научно-исследовательское унитарное предприятие «Бел НИЦ «Экология» (220095, г. Минск, ул. Якубова, 76, Республика Беларусь). E-mail: melekhdim@gmail.com

Гончар Кристина Викторовна – научный сотрудник отдела международного научного сотрудничества. Республиканское научно-исследовательское унитарное предприятие «Бел НИЦ «Экология» (220095, г. Минск, ул. Якубова, 76, Республика Беларусь). E-mail: gonchar.kristina@mail.ru

Наркевич Иван Петрович – доктор технических наук, доцент, заведующий отделом международного научного сотрудничества. Республиканское научно-исследовательское унитарное предприятие «Бел НИЦ «Экология» (220095, г. Минск, ул. Якубова, 76, Республика Беларусь). E-mail: ivan.narkevitch@mail.ru

Information about the authors

Melekh Dzmityry Vladimirovich – Deputy Head of the Department of International Scientific Cooperation. Republican Research Unitary Enterprise “Belarusian Research Center “Ecology” (76, Yakubova str., 220095, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: melekhdim@gmail.com

Gonchar Kristina Viktorovna – Researcher of the Department of International Scientific Cooperation. Republican Research Unitary Enterprise “Belarusian Research Center “Ecology” (76, Yakubova str., 220095, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gonchar.kristina@mail.ru

Narkevitch Ivan Petrovich – DSc (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of International Scientific Cooperation. Republican Research Unitary Enterprise “Belarusian Research Center “Ecology” (76, Yakubova str., 220095, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivan.narkevitch@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, БИОТЕХНОЛОГИИ	5
Клинцевич В. Н., Бушкевич Н. В., Флюрик Е. А. Фиточай: состав, свойства, производство (обзор)	5
Денисов О. С., Корчуганова Е. Н. Потенциометрическое титрование солей цинка	24
Лойко М. А., Лисовский Д. Л., Пономаренко Ю. А. Пушицево-сфагновый торф как сырье для получения гуминовых биологически активных препаратов, применяемых в животноводстве	30
Соколовский А. Е. Гидроксокомплексообразование в системе $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$	35
Болтовский В. С. Способы получения микрокристаллической целлюлозы (обзор)	40
Грушова Е. И., Аль-Разуки А. А. Новый растворитель для низкотемпературной депарфинизации масляных рафинатов	51
Грушова Е. И., Станько М. В., Хатько И. Н. Влияние тяжелой смолы пиролиза на процесс окисления нефтяного гудрона	57
Игнатенко А. В., Масехнович А. А. Биосорбционные, биокоагуляционные свойства активного ила и изменение токсичности сточных вод в процессе их биологической очистки	63
Вайтехович П. Е., Мытько Д. Ю. Техничко-экономическое обоснование и выбор оптимальной насадки	69
Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Матвейчук С. В., Клюев А. Ю., Гапанькова Е. И., Латышев И. А. ЯМР-анализ термических реакций смоляных кислот канифоли	74
Габрусь А. А., Каюшников С. Н., Люштык А. Ю., Шашок Ж. С., Усс Е. П. Влияние технологических параметров вулканизации на свойства шинных резин	82
Шашок Ж. С. Упругопрочностные свойства резин на основе БНКС-18 с углеродными наноструктурными материалами и малоактивным техническим углеродом	88
Люштык А. Ю., Каюшников С. Н., Ипонова Е. Ю., Чилек М. С., Песецкий С. С., Адериха В. Н., Шашок Ж. С., Усс Е. П. Влияние волокнистых наполнителей на свойства шинных эластомерных композиций	95
Усс Е. П., Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., Кротова О. А., Шадыро О. И., Ксендзова Г. А. Влияние стабилизирующих добавок на эксплуатационные свойства эластомерных композиций	101
Саевич Н. П., Калишук Д. Г., Козловский В. И. Теплообмен и гидродинамика в струйном циркуляционном контактном подогревателе	108
Прокопчук Н. Р., Глоба А. И., Лапчик И. О. Модификация наноалмазными частицами водно-дисперсионных грунтовок и эмалей	114
Барановская Е. И., Ещенко Л. С., Мечай А. А., Воронцов Р. А., Чебурахина М. В. Влияние состава пигментных материалов на декоративные и физико-механические свойства силикатного кирпича	120
Гаврилюк А. Н., Дормешкин О. Б. Исследование физико-химических превращений, протекающих в объеме гранул комплексных минеральных удобрений в процессе хранения	126
Клюев А. Ю. Получение, исследование свойств и разработка технологии модельных составов для точного литья с использованием модифицированной канифоли	139
Клюев А. Ю. Получение и исследование физико-химических свойств терпеномалеиновых смол из живичного, экстракционного и сульфатного скипидаров в присутствии катализаторов	147
Клюев А. Ю. Разработка и исследование свойств флюсующих составов, полученных с использованием вторичных терпеноидных продуктов	153
Чернышева Т. В., Черная Н. В., Гордейко С. А., Карпова С. В., Мисюров О. А., Дашкевич С. А. Изучение структуры и физико-химических свойств окисленных смоляных кислот в зависимости от условий процесса термоокисления канифоли	163
Долинская Р. М., Прокопчук Н. Р. Влияние резиновой крошки на свойства нефтяного битума	172

Прокопчук Н. Р., Макаревич О. О., Ключев А. Ю. Механические свойства и долговечность эпоксидных покрытий по меди	176
Липатова Е. А., Долинская Р. М. Физико-механические свойства двухкомпонентных полиуретановых лакокрасочных материалов.....	182
Безбородов В. С. Ретроспектива развития химии жидкокристаллических и анизотропных материалов в Беларуси	186
ГЕОЭКОЛОГИЯ.....	197
Войтов И. В., Еловик В. Л. Критерии стабильной и эффективной работы насосного оборудования с частотно-регулируемым приводом.....	197
Войтов И. В., Гудинович П. М., Еловик В. Л. Биохимические технологии очистки артезианских вод для нужд промышленного водоснабжения	205
Мелех Д. В., Гончар К. В., Наркевич И. П. Определение влияния неопределенности выбросов парниковых газов в секторе «Энергетика» на общую оценку неопределенности инвентаризации выбросов и поглощений парниковых газов в Республике Беларусь	211

CONTENTS

CHEMICAL ENGINEERING, BIOTECHNOLOGIES	5
Klintsevich V. N., Bushkevich N. V., Flyurik E. A. Phytotea: composition, properties, production (review).....	5
Denisov O. S., Korchuganova E. N. Potentiometric titration of zinc salts.....	24
Loiko M. A., Lisouski D. L., Ponomarenko Yu. A. Fluffy sphagnum peat as a raw material for the production of humic biologically active preparations used in animal husbandry	30
Sokolovsky A. E. Study of hydroxocomplexes formation in $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ system	35
Boltovskiy V. S. Production method microcrystalline cellulose (review)	40
Grushova E. I., Al-Razoqi A. A. New solvent for low temperature deparaffinization of oil raffinates.....	51
Grushova E. I., Stan'ko M. V., Khat'ko I. N. Influence of heavy pyrolysis resin on the process of oil tar oxidation.....	57
Ignatenko A. V., Masechnovich A. A. Biosorption, biocoagulation properties of active sludge and waste waters toxicity changing during their biological treatment.....	63
Vaytsekhovich P. Ye., Mytsko D. Yu. Technical and economic comparison and selection of the optimal nozzle	69
Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Matveichuk S. V., Klyuev A. Yu., Hapankova A. I., Latyshevich I. A. NMR analysis of thermal reactions of resin acid of rosin.....	74
Habrus A. A., Kayushnikov S. N., Lyushtyk A. Yu., Shashok Zh. S., Uss E. P. Influence of technological parameters of vulcanization on the properties of tire rubbers	82
Shashok Zh. S. Elastic and strength properties of rubbers based on BNKS-18 with carbon nanostructural materials and low-active technical carbon	88
Lyushtyk A. Yu., Kayushnikov S. N., Ipanava A. Yu., Chylek M. S., [Pesetskiy S. S.], Aderikha V. N., Shashok Zh. S., Uss E. P. The influence of fibrous fillers on the properties of tire elastomer compositions.....	95
Uss E. P., Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R., Krotova O. A., Shadyro O. I., Ksendzova G. A. The effect of stabilizing additives on the operational properties of elastomeric compositions	101
Saevitch N. P., Kalishuk D. G., Kozlovskiy V. I. Heat exchange and hydrodynamics in the jet circulation contact heater	108
Prokopchuk N. R., Hloba A. I., Laptik I. O. Modification with nano-diamond particles of water-dispersive primers and enamels	114
Baranovskaya Ye. I., Eshchenko L. S., Mechay A. A., Vorontsov R. A., Cheburakhina M. V. Influence of pigment materials composition on decorative, physical and mechanical properties of silicate brick	120
Hauryliuk A. N., Dormeshkin O. B. Research of physical and chemical transformations occurring in the volume of granules of integrated mineral fertilizers in the storage process	126
Klyuev A. Yu. Obtaining, studying properties and development technologies for precision casting models using the modified rosin.....	139
Klyuev A. Yu. Obtaining and research of physico-chemical properties terpenomaline resins from resin, extractive and sulfate skipidars in the presence of catalysts.....	147
Klyuev A. Yu. Development and research of properties flushing compounds obtained using secondary terpenoid products.....	153
Chernysheva T. V., Chernaya N. V., Gordeiko S. A., Karpova S. V., Misyurov O. A., Dashkevich S. A. Study of structure and physical and chemical properties oxidized resin acids depending on from the conditions on the process of thermal oxidation of rosin.....	163
Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R. Influence of rubber crush on the properties of oil bitumen	172
Prokopchuk N. R., Makarevich O. O., Klyuev A. Yu. Mechanical properties and durability of epoxy coatings on copper.....	176

Lipatova E. A., Dolinskaya R. M. Physical and mechanical properties of two-component polyurethane paint materials	182
Bezborodov V. S. Retrospective of development of liquid crystal and anisotropic materials chemistry in Belarus	186
GEOECOLOGY	197
Voitau I. V., Yalovik V. L. Criteria for stable and efficient operation of pumping equipment with a frequency control drive	197
Voitau I. V., Hudzinovich P. M., Yalovik V. L. Biochemical technologies of artesian water treatment for industrial water supply needs	205
Melekh D. V., Gonchar K. V., Narkevitch I. P. Determination of the influence of the uncertainty of greenhouse gas emissions in the “Energy” sector on the overall assessment of the uncertainty of the greenhouse gas inventory emissions and removals in the Republic of Belarus.....	211

Редакторы: *Е. С. Ватечкина, О. П. Приходько*
Компьютерная верстка: *Д. С. Жих, А. А. Селиванова*
Корректоры: *Е. С. Ватечкина, О. П. Приходько*

Подписано в печать 12.02.2021. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 27,0. Уч.-изд. л. 29,4.
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.