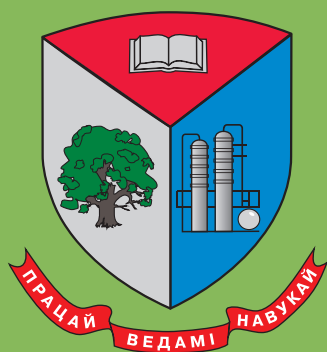


ISSN 2520-2669



ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Серия 2

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИЯ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ

№ 2 (199) 2017 год

Геоэкология

Химические технологии

Биотехнология

Минск 2017

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Издается с июля 1993 года

Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИЯ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 2 (199) 2017 год

Выходит два раза в год

Минск 2017

Educational institution
“Belarusian State Technological University”

PROCEEDINGS OF BSTU

Scientific Journal

Published monthly since July 1993

Issue 2

**CHEMICAL ENGINEERING,
BIOTECHNOLOGY,
GEOECOLOGY**

No. 2 (199) 2017

Published biannually

Minsk 2017

Учредитель – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

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

Редакционная коллегия журнала:

Дормешкин О. Б., доктор технических наук, доцент (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Жарский И. М., кандидат химических наук, профессор (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Кунтыш В. Б., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Прокопчук Н. Р., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Водопьянов П. А., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор философских наук, профессор, Республика Беларусь;
Новикова И. В., доктор экономических наук, профессор, Республика Беларусь;
Наркевич И. И., доктор физико-математических наук, профессор, Республика Беларусь;
Долгова Т. А., кандидат физико-математических наук, доцент, Республика Беларусь;
Торчик В. И., доктор биологических наук, Республика Беларусь;
Захарук Т., доктор педагогических наук, профессор, Республика Польша;
Пайвинен Ристо, доктор наук, профессор, Финляндская Республика;
Барчик Стэфан, доктор наук, профессор, Словацкая Республика;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Харша Ратнавир, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Рангелова Е. М., доктор педагогических наук, профессор, Республика Болгария;
Шкляр Бенцион, профессор, Государство Израиль;
Хассель Л. Г., доктор наук, профессор, Королевство Швеция;
Файгле В., доктор наук, профессор, Федеративная Республика Германия;
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;
Левицкий И. А., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Вайтехович П. Е., доктор технических наук, доцент, Республика Беларусь;
Дормешкин О. Б., доктор технических наук, доцент, 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;
Будиловский Ю., академик, Литовская Республика;
Скрипюнас Г., доктор технических наук, профессор, Литовская Республика;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Харша Ратнавир, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Поткин В. И., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, Республика Беларусь;
Круль Л. П., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Решетников В. Н., академик НАН Беларуси, доктор биологических наук, профессор, Республика Беларусь;
Титок В. В., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук, Республика Беларусь;
Мелентьев А. И., доктор биологических наук, профессор, Российская Федерация;
Каухова И. Е., доктор фармацевтических наук, профессор, Российская Федерация;
Кузьминский Е. В., доктор химических наук, профессор, Украина;
Мосей Юзеф, 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;
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) 226-14-32;

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

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

Свидетельство о государственной регистрации средств массовой информации

№ 1329 от 23.04.2010, выданное Министерством информации Республики Беларусь.

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

Publisher – educational institution “Belarusian State Technological University”

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

Editorial (Journal):

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

Editorial (Issue):

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

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

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

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

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

УДК 550.7:574+332.142.6

И. В. Войтов

Белорусский государственный технологический университет

ОХРАНА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ, ПОЛУЧЕНИЕ ЭНЕРГИИ ПУТЕМ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ОБРАЩЕНИЯ С ОСАДКАМИ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Основными принципами охраны и использования вод являются их рациональное устойчивое использование, улучшение экологического состояния, предупреждение загрязнения и засорения вод, нормирование, бассейновое управление. Одним из серьезных факторов, негативно влияющих на качество вод, являются осадки очистных сооружений сточных вод. В статье рассмотрены вопросы современного состояния объектов хранения осадков сточных вод, новые технологии и предложены пути улучшения обращения с осадками в случае решения экологических и энергетических проблем.

Ключевые слова: охрана водных ресурсов, обращение с осадками очистных сооружений сточных вод, геоэкология.

I. V. Voitau

Belarusian State Technological University

WATER RESOURCES CONSERVATION, POWER PRODUCTION DUE TO SEWAGE SLUDGE MANAGEMENT DEVELOPMENT IN THE REPUBLIC OF BELARUS

The key principals of water resources conservation and management are their sustainable utilization, better environmental state, water pollution prevention, regulatory actions, and basin-water management. The problem of sewage sludge is one of the most serious factors that affect water quality negatively. The article dwells upon the problems of contemporary state of storage objects for sewage sludge, state of the art technology as well as new ways of sludge management enhancement when solving environmental and energy problems.

Key words: water resources conservation, sewage sludge management, geoeology.

Введение. Требования по рациональному использованию и охране водных ресурсов, предотвращению их загрязнения осадками очистных сооружений канализации относятся к важнейшим в системе природоохранных мероприятий [1, 3, 5].

Осадки являются неизбежным побочным продуктом очистки сточных вод. В отличие от других отходов образования осадков избежать не удастся, и в ближайшие годы их количество, по мере повышения эффективности работы действующих очистных сооружений и строительства новых, будет возрастать.

В настоящее время в Республике Беларусь эксплуатируется более 150 очистных сооружений канализации. Количество влажных осадков, выделяющихся при очистке сточных вод на очистных сооружениях, обычно не превышает 1% от расхода поступающих вод. По данным за 2015 г. количество осадков очистных сооружений превышает количество других отходов жизнедея-

тельности населения и подобных им отходов производства. Доля данных отходов в общем количестве образующихся отходов в зависимости от области (региона) составляет от 3,1% (Гомельская область) до 30,5% (Гродненская область).

Основная часть. Практически все осадки городских очистных сооружений размещаются для обезвоживания и подсушки на иловых площадках, которые при отсутствии приемлемых вариантов использования превращаются в объекты, на которых производится длительное хранение данных отходов.

В реестре объектов хранения и захоронения отходов, который ведет Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь, зарегистрировано 159 объектов хранения осадков очистных сооружений канализации, на которых в настоящее время размещено более 9 млн т данных отходов. В нашей стране много иловых площадок, на которых осадки хранятся более 30 лет.

Инвентаризация и обследование иловых площадок, ранжирование осадков в зависимости от их состава и свойств, возможности использования не проводились.

В Беларуси более 35 очистных сооружений канализации, на которых образуется более 170 т осадков в год, на 16 очистных сооружениях – более 2000 т осадков в год, на 6 очистных сооружениях – более 10 000 т осадков в год [2].

Осадки как отдельный (специфический) объект нормативного правового регулирования в области обращения с отходами в республике не выделяются. Поэтому деятельность по обращению с этими отходами регламентируется Законом «Об обращении с отходами», рядом общих для всех отходов нормативных правовых актов и технических нормативных правовых актов. Порядок организации работ по использованию (обезвреживанию), хранению и захоронению отходов определяется их количеством, агрегатным состоянием, степенью опасности, а для опасных отходов – классом опасности.

Согласно классификатору отходов, образующихся в нашей стране, все осадки очистных сооружений канализации относятся к опасным отходам (таблица).

Классификация отходов, образующихся в Республике Беларусь

Код отхода	Наименование	Класс опасности
8430100	Отбросы с решеток	3-й класс
8430200	Осадки сооружений биологической очистки хозяйственно-фекальных сточных вод	3-й класс
8430300	Ил активный очистных сооружений	4-й класс
8430400	Осадок сухой (подвергнутый термической или иной сушке)	3-й класс
8430500	Песок из песколовков (минеральный осадок)	4-й класс

Отнесение осадков к опасным отходам производится без учета их состава. Известно, что состав осадков очистных сооружений крупных городов с развитой промышленностью и малых населенных пунктов, где производство в основном представлено предприятиями по переработке сельскохозяйственной продукции, существенно отличается. По содержанию некоторых компонентов, определяющих степень опасности данных отходов, отличия могут составлять 5–10 раз.

В настоящее время в Беларуси действуют несколько локальных технических нормативных правовых актов, устанавливающих требования к отдельным продуктам, которые могут быть получены из осадков очистных сооружений канализации:

– ТУ 790282162.009-2015 «Составы для рекультивации нарушенных земель» (РУП «Завод газетной бумаги»);

– ТУ 300003249.001-2009 «Удобрение и почвоулучшающая добавка из осадков сточных вод» (УП «Витебскводоканал»);

– ТУ 291000450.001-2015 «Удобрение органическое на основе обезвоженного сброженного осадка сточных вод» (КПУП «Брестский мусороперерабатывающий завод»).

Вследствие этого давно назрела необходимость изменения подходов к нормативному правовому регулированию контроля и обращения осадков очистных сооружений канализации, особенно в части установления конкретных критериев определения степени их опасности, которые позволяли бы обоснованно подходить к выбору способов их обработки и направлений использования при проведении проектных и экспертных работ. Необходимо разработать и ввести в действие Технический кодекс установившейся практики «Обращение с осадками очистных сооружений канализации», в котором должны отразиться все вопросы обработки и использования осадков очистных сооружений канализации [4].

В качестве основы для разработки данного документа могут быть использованы:

1) Директива ЕЭС 86/278/ЕЭС от 12 июня 1986 г. по охране окружающей среды, в частности почвы, при использовании осадков сточных вод в сельском хозяйстве (Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture);

2) Стандарт США по использованию и удалению осадков сточных вод (40 CFR Part 503 «Standards for the use or disposal of sewage sludge»).

В связи с тем, что осадки очистных сооружений канализации в Беларуси не являются объектами аналитического контроля, т. е. на очистных сооружениях контроль их состава по установленному перечню показателей не производится, это не позволяет обоснованно подходить к выбору способов их обработки и направлений использования, выявлять тенденции изменения их состава, оценивать эффективность мероприятий по ограничению сбросов загрязняющих веществ абонентами сетей канализации, особенно в части содержания тяжелых металлов [6].

Существенное влияние на выбор и экономическое обоснование вариантов обработки и использования осадков очистных сооружений канализации оказывают ставки экологического налога за захоронение, хранение отходов производства. Так, действующая в Беларуси ставка

экологического налога за хранение осадков из отстойников (сырых осадков с коагулянт (флокулянт), осадков после промывки фильтров), осадков сооружений биологической очистки хозяйственно-фекальных сточных вод, а также избыточного активного ила на 2017 г. составляет 0,10 руб. (0,05 долл. США) за 1 т.

Низкие ставки налога не стимулируют работу по поиску путей использования осадков. Однако этот вариант решения проблемы осадков изжил себя, так как возможности размещения осадков очистных сооружений на объектах хранения практически исчерпаны.

По этой причине проблема вовлечения осадков в хозяйственный оборот осадков очистных сооружений канализации для Беларуси имеет первостепенное значение.

Сложившаяся неблагоприятная ситуация с осадками очистных сооружений канализации имеет один положительный момент, который состоит в том, что для республики есть реальный шанс использовать наилучшие доступные технологии, позволяющие не только решить проблему осадков очистных сооружений канализации, но и получить определенный экологический, так и экономический эффект [7].

Для Беларуси очень важно, чтобы эта работа проводилась в рамках согласованной стратегии обращения с осадками очистных сооружений канализации, которая включала бы все аспекты деятельности в этой сфере (нормативное правовое регулирование, методики и критерии оценки вариантов проектных решений, экономический механизм управления осадками и др.) и рассматривала как использование вновь образующихся осадков в темпе их образования, так и вовлечение в хозяйственный оборот осадков, накопленных на иловых площадках, и территорий, отведенных под эти объекты.

В этой связи Беларуси очень полезен опыт Европы, в частности Польши, в организации целенаправленной работы в этой области. При экспертной и финансовой поддержке Европейского экологического центра KREVOX (Польша) в БГТУ разрабатывается стратегия обращения с осадками очистных сооружений канализации в Республике Беларусь, проект которой для обсуждения будет представлен не позднее ноября 2018 г. Создана электронная база данных, содержащая информацию по очистным сооружениям (технология, оборудование, состав сточных вод, характеристика осадков и др.).

В настоящее время в сфере водоснабжения и водоотведения реализуется ряд программ и проектов (программа по водному сектору ЕБРР, проект МБРР «Развитие систем водоснабжения и водоотведения», проекты международной финансовой организации НЕФКО, проект PRESTO),

в рамках которых выделяются кредитные финансирование и привлекаются средства грантов. В реализации этих программ и проектов участвуют предприятия ЖКХ и водоканалы Слонима, Барановичей, Лиды, Орши, Полоцка, Витебска, Гродно, Молодечно, Пинска, Кобрин.

Министерством природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь совместно с НЕФКО реализован проект международной технической помощи «Оценка степени загрязнения региона биогенами и определение первоочередных инвестиционных проектов». По результатам проекта был сформирован перечень объектов для инвестирования со стороны международных организаций. В данный перечень вошла модернизация девяти водоканалов (Кобрин, Лида, Сморгонь, Новогрудок, Скидель, Щучин, Ошмяны, Пружаны, Ляховичи). Большинство этих объектов сбрасывают сточные воды в реки бассейна Балтийского моря.

Анализ технологических решений, которые были представлены в обоснованиях инвестиций по некоторым объектам или уже реализуются на практике, показывает, что они, как правило, не рассматривают весь комплекс вопросов, связанных с использованием осадков. Они часто базируются на традиционных технологиях и не учитывают современные технологические решения, особенно в части повышения энергетической эффективности, извлечения и использования фосфора и др.

Общим недостатком практически всей предпроектной и проектной документации является то, что очистные сооружения традиционно не рассматриваются как единый взаимосвязанный технологический комплекс, включающий как очистку сточных вод, так и обработку осадков. Это не позволяет выбрать оптимальные решения и в конечном итоге снизить издержки на реализацию проекта [8].

При использовании биогazовых технологий выбор режимов сбраживания и составов субстратов часто производится по усредненным данным без учета характеристик осадков конкретного объекта. Не рассматриваются технологические решения и оборудование, позволяющие существенно повысить энергетическую эффективность биогazовых установок за счет коферментации с использованием других отходов, предварительной подготовки осадков к сбраживанию (термогидролиз, химический гидролиз, ультразвуковая обработка и др.) и в комплексе решить задачи стабилизации, обеззараживания, уменьшения влажности и объема осадков, извлечения фосфора для использования в сельском хозяйстве.

Сравнение альтернативных вариантов технологических решений производится поверхностно

без составления детального материально-энергетического баланса, особенно по азоту и фосфору.

Заключение. Учитывая ориентацию Беларуси при выборе вариантов обработки осадков на использование биогазовых технологий, БГТУ совместно с Европейским экологическим центром KREVOX проведена работа по разработке методики и выполнению практических работ по тестированию осадков на предмет оценки фактического выхода биогаза из осадков на основе методики, изложенной в VDI 4630 «Fermentation of organic materials. Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests» (Германия). Кроме того, БГТУ совместно с Европейским экологическим центром KREVOX, компаниями AquaConsult (Германия) и Cambi (Норвегия) и УП «Минскводоканал» проведена подготовительная работа с целью организации поставки в Беларусь пилотной установки, которая включает анаэробные биореакторы, блок предварительного термогидролиза, все необходимые контрольно-измерительные приборы, позволяющие определять состав и выход биогаза. Установка позволит выполнить комплекс работ по апробированию современных энергоэффективных технологий подготовки к сбраживанию и сбраживания осадков, в том числе

различных вариантов коферментации. Эта установка будет служить демонстрационным объектом, который создаст хорошую основу для продвижения современных технологий обработки и использования осадков, апробированных на очистных сооружениях Польши и других европейских стран.

К числу актуальных для Беларуси проектов, которые могут быть рекомендованы для выполнения с международными фондами в целях защиты Балтийского моря, относятся:

– «Определение первоочередных для Беларуси инвестиционных проектов по извлечению фосфора в процессах обработки осадков очистных сооружений канализации и получению удобрений»;

– «Определение очистных сооружений на территории Беларуси, перспективных для создания региональных центров по коферментации органических отходов и осадков очистных сооружений с использованием технологии термогидролиза»;

– «Определение животноводческих комплексов, функционирующих в водосборном бассейне Балтийского моря, требующих выполнения первоочередных мер по ограничению поступления биогенных элементов в водные объекты» и др.

Литература

1. Водная стратегия Республики Беларусь на период до 2020 года: утв. М-вом природ. ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь 11.08.2011. Минск: М-во природ. ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь, 2011. 48 с.
2. Государственный кадастр отходов Республики Беларусь / М-во природ. ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь, БелНИЦ «Экология». Минск: БелНИЦ «Экология», 2015.
3. Об обращении с отходами: Закон Респ. Беларусь, 20 июля 2007 г., № 271-З; в ред. Закона Респ. Беларусь от 08.07.2008 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. 2007. 2/1368.
4. Стратегия развития научной, научно-технической и инновационной деятельности в области охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов на 2014–2015 годы и на период до 2025 года: утв. М-вом природ. ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь 26.11.2014. Минск: М-во природ. ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь, 2014. 73 с.
5. Водный кодекс Республики Беларусь: принят Палатой представителей 2 апр. 2014 г.; одобрен Советом Респ. 11 апр. 2014 г.; с изм. и доп.: текст Кодекса по состоянию на 30 апр. 2014 г. // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. 2014. 2/2147.
6. Охрана окружающей среды и природопользование. Гидросфера. Правила эксплуатации и контроля за работой очистных сооружений и сбросом сточных вод: ТКП 17.06-13–2015 (33140). Введ. 29.06.2015. Минск: М-во природ. ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь, 2015. 47 с.
7. Справочник наилучших доступных технологий по обращению с отходами / М-во природ. ресурсов и экологии России. М.: Центр экологической сертификации – Зеленые стандарты, 2011. 309 с.
8. Очистные сооружения сточных вод. Строительные нормы проектирования: ТКП 45-4.01-202–2010 (02250). Введ. 07.06.2010. Минск: М-во архитектуры и строительства Респ. Беларусь, 2011. 102 с.

References

1. *Vodnaya strategiya Respubliki Belarus' na period do 2020 goda* [Water strategy of the Republic of Belarus till 2020]. Minsk, Ministerstvo prirodnikh resursov i okhrany okruzhayushchey sredy Respubliki Belarus' Publ., 2011. 48 p. (In Russian).

2. *Gosudarstvennyy kadastr otkhodov Respubliki Belarus'* [State cadastre of waste of the Republic of Belarus]. Minsk, BelNiTs "Ekologiya" Publ., 2015. (In Russian).

3. About waste management: Law of the Republic of Belarus, 20.07.2007, no. 271-Z. *Natsional'nyy reestr pravovykh aktov Respubliki Belarus'* [National register of legal acts of the Republic of Belarus], 2007, 2/1368 (In Russian).

4. *Strategiya razvitiya nauchnoy, nauchno-tekhnicheskoy i innovatsionnoy deyatel'nosti v oblasti okhrany okruzhayushchey sredy i ratsional'nogo ispol'zovaniya prirodnikh resursov na 2014–2015 gody i na period do 2025 goda* [Development strategy for research and innovation activities in the field of environmental protection and rational utilization of nature resources for 2014–2015 and till 2025]. Minsk, Ministerstvo prirodnikh resursov i okhrany okruzhayushchey sredy Respubliki Belarus' Publ., 2014. 73 p. (In Russian).

5. Water Code of the Republic of Belarus. *Natsional'nyy reestr pravovykh aktov Respubliki Belarus'* [National register of legal acts of the Republic of Belarus], 2014, 2/2147 (In Russian).

6. ТКР 17.06-13–2015 (33140). Environmental protection and nature management. Hydrosphere. Service and control instructions for waste plants operation and waste water disposal. Minsk, Ministry of natural resources and environmental protection of the Republic of Belarus, 2015. 47 p. (In Russian).

7. *Spravochnik nailuchshikh dostupnykh tekhnologiy po obrashcheniyu s otkhodami* [Reference book of advanced available technologies of waste management]. Moscow, Tsentr ekologicheskoy sertifikatsii – Zelenyye standarty Publ., 2011. 309 p. (In Russian).

8. ТКР 45-4.01-202–2010 (02250). Sewage treatment plants. Structural design code. Minsk, Ministry of architecture and construction of the Republic of Belarus, 2011. 102 p. (In Russian).

Информация об авторе

Войтов Игорь Витальевич – доктор технических наук, доцент, ректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rector@belstu.by

Information about the author

Voitau Ihar Vital'evich – DSc (Engineering), Associate Professor, Rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rector@belstu.by

Поступила 28.04.2017

УДК 628.356+574.64

А. В. Игнатенко

Белорусский государственный технологический университет

**БИОТЕСТИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД**

В статье рассмотрена проблема оценки химической безопасности осадков сточных вод (ОСВ) городских очистных сооружений канализации. Отмечено, что существует два основных подхода к определению опасности сред: физико-химический и биологический. В первом случае, отличающемся высокой трудоемкостью и большими экономическими затратами, требуется провести полный химический и минералогический анализ и рассчитать индекс токсичности ОСВ с учетом ПДК обнаруживаемых веществ. Он не позволяет контролировать опасность всех чужеродных веществ и их комбинаций. Этих недостатков лишены биологические методы анализа. Биотестирование – один из простейших и эффективных способов оценки токсичности сточных вод (СВ), однако он еще недостаточно широко применяется для анализа токсичности ОСВ.

В работе показано, что тест-культура клеток микроводоросли *E. gracilis* обладает чувствительностью к тяжелым металлам (ТМ), формальдегиду на уровне 10^{-9} – 10^{-8} М, что позволяет использовать ее в составе других тест-объектов для биотестирования безопасности ОСВ.

Отмечено, что СВ образуют с ОСВ единую, взаимосвязанную равновесную систему, что дает возможность судить об общем уровне токсичности ОСВ по изменению токсичности СВ на разных стадиях их водоочистки.

Предложена схема пробоподготовки для биотестирования ОСВ, позволяющая определить общий уровень токсичности ОСВ ($T_{\text{общ}}$), а также оценить природу токсичных веществ. Установлено, что токсичность ОСВ и их фракций составила: $T_{\text{общ}} = (89,0 \pm 6,1)\%$, $T_{\text{орг}} = (25,9 \pm 3,7)\%$, $T_{\text{неорг}} = (63,1 \pm 2,3)\%$, что представляет интерес для выбора способа детоксикации ОСВ.

Ключевые слова: осадки сточных вод, химическая безопасность, токсичность, природа токсикантов, пробоподготовка, биотестирование, тест-культура *E. gracilis*, чувствительность.

A. V. Ignatenko

Belarusian State Technological University

BIOTESTING OF CHEMICAL SAFETY OF WASTE WATER SEDIMENTS

In the article it was described a problem of chemical safety estimation of waste water sediments (WWS) at waste water sewage treatment plants. It was marked, that there are two main approaches for safety determination of media: physico-chemical and biological. In the first case, distinguishing by high labour and economical expenditures, it is necessary to carry out full chemical and mineral analyses and calculate index of WWS toxicity based on knowledge of substances limit admission concentrations. It doesn't allowed to control a danger of alien substances and their combinations. Biological approach is deprived of such disadvantages. Biotesting is one of the simple and effective methods for toxicity estimation of waste waters but it isn't used a lot for the safety analyses of WWS.

In the work it was shown that a test culture cells of algae *E. gracilis* possesses a sensitiveness to heavy metals and formaldehyde at the level 10^{-9} – 10^{-8} M, that allowed to use it in the composition with other test-objects for biotesting of WWS chemical safety.

It was noted that WWS toxicity is connected with the level of toxicity of waste water and forms a united equilibrium system, that makes it possible to determine the total level of WWS toxicity on the changes of the waste waters toxicity at different stages of their treatment.

It was proposed a scheme of samples treatment for WWS biotesting, making it possible to determine a total level of WWS toxicity (T_{total}) and also estimate a nature of toxic substances. It was found, that toxicity of analyzed WWS was: $T_{\text{total}} = (89.0 \pm 6.1)\%$, $T_{\text{organic}} = (25.9 \pm 3.7)\%$, $T_{\text{inorganic}} = (63.1 \pm 2.3)\%$, that represents some interest for selection of ways for WWS detoxifying.

Key words: waste water sediments, chemical safety, toxicity, nature of toxicants, sample treatment, biotesting, test-culture *E. gracilis*, sensitivity.

Введение. Биологическая очистка сточных вод (СВ) является одним из крупномасштабных прикладных экологических процессов. Ежегодное количество образующихся осадков сточных

вод (ОСВ) во всем мире составляет десятки миллионов тонн [1]. Обезвреживание и использование ОСВ является одной из актуальных экологических задач.

Основная проблема широкого применения ОСВ в качестве удобрений – их безопасность. Степень опасности ОСВ определяется, прежде всего, биологическими и химическими факторами. Методы анализа биологической безопасности ОСВ были рассмотрены нами в статье [2].

Химическая безопасность ОСВ определяется содержанием в ОСВ токсичных органических, неорганических веществ, а также присутствием биотоксикантов.

В ОСВ одновременно содержатся более 500 видов различных ксенобиотиков, среди которых десятки наименований опасных, относящихся к пестицидам, синтетическим поверхностно-активным, дезинфицирующим веществам, фармацевтическим препаратам, тяжелым металлам (ТМ) и др., оказывающим токсичное, ингибирующее, мутагенное, канцерогенное, тератогенное действие и нарушающим жизнедеятельность настоящего или будущего поколения организмов.

Перечень химических веществ, представляющих опасность для живых организмов, постоянно увеличивается и включает сотни тысяч наименований. Контроль их содержания в СВ, ОСВ и оценка безопасности среды является сложной прикладной проблемой.

Существует два основных подхода к определению безопасности ОСВ: физико-химический и биологический.

В настоящее время широко используется физико-химический метод, основанный на проведении полного химического и минералогического анализа ОСВ, обнаружении в них отдельных опасных химических веществ и оценке их концентраций инструментальными физико-химическими методами анализа, с последующим расчетом класса опасности ОСВ.

К основным недостаткам данного подхода относятся: отсутствие сведений о ПДК большинства веществ, высокая трудозатратность и стоимость полного химического и минералогического анализа, невозможность проконтролировать опасность всех чужеродных веществ и их комбинаций.

Физико-химический контроль даже в самых лучших лабораториях мира позволяет определить только малую часть всех токсичных веществ, а из-за высокой стоимости анализов практически контролируются около десятка часто встречаемых токсикантов.

Биологический подход лишен этих недостатков и основан на воздействии опасных веществ на жизнеспособность живых организмов или нарушении их отдельных структур и функций. Он используется для скрининга общей загрязненности среды опасными веществами и оценки уровня их токсичности.

Анализ химической безопасности СВ и ОСВ проводится по токсичному действию веществ на гидробионтов: низших ракообразных, простейших, зеленых микроводорослях, а также половых клетках. Оценка токсичности выполняется по показателям: смертности особей, плодовитости, ингибированию роста, потере подвижности, снижению интенсивности метаболических процессов [3].

Биотестирование – один из простейших и эффективных методов, используемых для оценки токсичности сточных вод, однако он еще недостаточно широко применяется на практике для анализа токсичности ОСВ. Это может быть связано как с особенностями использования тест-культур гидробионтов, спецификой пробоподготовки ОСВ, так и с необходимостью учета различных состояний токсикантов в ОСВ, связанных с матрицей и не выделяемых с водной вытяжкой.

Токсичные вещества могут находиться в ОСВ в свободной, связанной, доступной и недоступной для биологических объектов формах. В результате протекания в ОСВ химических и биологических процессов уровень токсичности осадков может изменяться. Опасные вещества могут образовываться вследствие окислительного превращения веществ, перехода из свободной в связанную форму и обратно, что может влиять на результаты биотестирования.

К общим недостаткам метода биотестирования относятся также его недостаточная селективность и ограниченность в возможности определения природы токсичных веществ.

Наиболее часто среди опасных веществ в ОСВ присутствуют полициклические ароматические углеводороды и тяжелые металлы (ТМ).

ТМ являются ядами кумулятивного, аддитивного, канцерогенного и мутагенного действия, поэтому представляют особый практический интерес.

В настоящее время известно, что ТМ могут находиться в ОСВ в пяти различных формах: обменной, связанной с карбонатами, Fe-Mn оксидами, органическими веществами и остаточной [4].

Используемые для их выделения схемы пробоподготовки предназначены преимущественно для физико-химического анализа и не подходят для биотестирования, поскольку содержат токсичные реагенты.

Существующие методики биотестирования осадков и почв основаны на анализе токсичности их водной вытяжки [5]. Это частично оправдано тем, что свободные ионы ТМ в водной среде обладают большей токсичностью. Однако с точки зрения выбора технологии детоксикации ОСВ важно знание природы токсикантов (органические/неорганические/биоорганические) и оценка их соотношения.

Основная часть. Целью данной работы является разработка схемы контроля уровня безопасности и природы токсичности осадков сточных вод.

В работе использовали ОСВ Минской очистной станции (МОС) на разных стадиях очистки СВ. В качестве тест-объекта служила трехсуточная культура клеток микроводоросли *E. gracilis*.

Сушку ОСВ проводили в термостате при 100°C в течение 2 ч.

Приготовление водных вытяжек ОСВ осуществляли методом последовательной экстракции водорастворимых веществ при 20, 100°C и термообработки образцов при 270, 550°C с последующим измерением токсичности проб методом биотестирования при 20°C.

Для приготовления водных вытяжек к 20–50 г сухого ОСВ добавляли дистиллированную воду в соотношении 1 : 10 и проводили экстракцию веществ на протяжении 2 ч на магнитной мешалке при комнатной температуре. После этого образцы центрифугировали 5 мин при 5000 об/мин. Надосадочную жидкость использовали для биотестирования ее токсичности (проба 1).

Оставшийся осадок заливали новой порцией дистиллированной воды, нагревали до 100°C, выдерживали на водяной бане в закрытой емкости в течение 1 ч. После охлаждения, центрифугирования образцов при тех же условиях определяли токсичность надосадочной жидкости (проба 2) методом биотестирования.

Осадок после водной экстракции при 100°C высушивали до постоянной массы и помещали в муфельную печь на 1 ч при 270°C. После охлаждения из части образца готовили водную вытяжку для биотестирования ее токсичности (проба 3).

Оставшуюся часть ОСВ минерализовали при 550°C на протяжении 1 ч, после чего приготавливали водный образец и биотестировали его токсичность (проба 4).

Дополнительно проводили минерализацию исходного высушенного ОСВ при 550°C в течение 2 ч с последующим получением водной вытяжки для анализа ее токсичности (проба 5).

Биотестирование токсичности приготовленных проб ОСВ осуществляли по изменению подвижности тест-культуры клеток *E. gracilis*, как описано ранее [6].

Полученные данные обрабатывали статистически с использованием программного обеспечения Microsoft Excel.

На первом этапе работы была проверена чувствительность клеток микроводоросли *E. gracilis* к отдельным токсичным веществам.

На рис. 1 приведены результаты анализа токсичности растворов отдельных органических и неорганических веществ в зависимости от их концентрации.

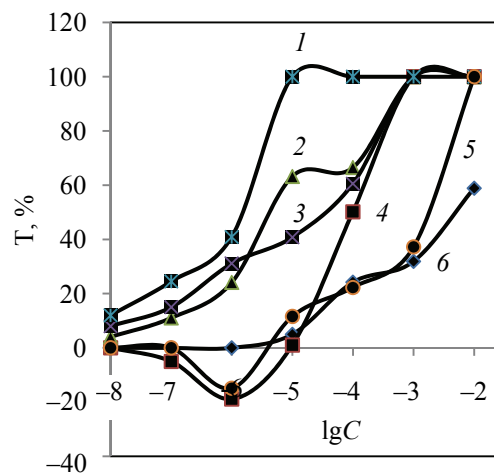


Рис. 1. Изменение индекса токсичности веществ в зависимости от их концентрации в методе биотестирования подвижности клеток *E. gracilis*:

1 – формальдегид; 2 – Cu^{2+} ; 3 – Pb^{2+} ; 4 – Zn^{2+} ; 5 – фенол; 6 – $\text{Fe}_{\text{общ}}$

Зависимость показателя токсичности от $\lg C$ носит нелинейный характер в изучаемом диапазоне концентраций, однако можно выбрать участки, на которых наблюдается линейная зависимость, описываемая уравнением

$$T = a \lg C + b,$$

где a и b – константы; C – концентрация токсичных веществ в водной среде, моль/л.

Для ряда веществ (Zn^{2+} , фенол) при малых дозах наблюдается отрицательное значение индекса токсичности, характеризующее стрессовую защитную реакцию клеток. Максимальная чувствительность тест-культуры *E. gracilis* обнаружена для формальдегида, величина которой была на два порядка ниже ПДК для водных ресурсов природного использования (постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды и Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 24.12.2009, № 70/139) (табл. 1).

Чувствительность к меди, свинцу была также ниже ПДК, тогда как чувствительность к цинку и железу находилась на уровне ПДК.

Таблица 1

ПДК и чувствительность обнаружения анализируемых токсичных веществ в водной среде тест-культурой клеток *E. gracilis*

Вещество	Чувствительность, мг/л	ПДК, мг/л
1. Формальдегид	0,0003	0,01
2. Фенол	0,01	0,001
3. Cu^{2+}	0,0007	0,001
4. Pb^{2+}	0,001	0,1
5. Zn^{2+}	0,01	0,01
6. $\text{Fe}_{\text{общ}}$	0,1	0,1

На порядок меньшую чувствительность по сравнению с ПДК тест-культура проявляла к фенолу, что подтверждает одну из особенностей растительных клеток, связанную с их способностью использовать фенольные соединения для защиты от других организмов.

Это еще раз доказывает, что не существует биологических тест-культур, одинаково хорошо чувствительных ко всем ксенобиотикам.

Токсичность ОСВ взаимосвязана с уровнем токсичности СВ, поскольку они образуют единую равновесную систему.

В табл. 2 приведены результаты изменения токсичности на основных стадиях водоочистки в системе СВ – ОСВ на МОС-1 и МОС-2.

Таблица 2
Токсичность СВ и ОСВ на МОС-1 и МОС-2

Образцы	Токсичность, %	
	МОС-1	МОС-2
СВ на выходе первичного отстойника	$24,0 \pm 2,2$	$32,4 \pm 2,8$
СВ на выходе аэротенка	$10,5 \pm 0,5$	$8,8 \pm 1,0$
СВ на выходе вторичного отстойника	$4,6 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,6$
Осадок первичного отстойника	$25,0 \pm 2,7$	$24,5 \pm 3,4$
Осадок вторичного отстойника	$15,0 \pm 2,7$	$20,4 \pm 3,0$

Как следует из приведенных результатов, активный ил аэротенков снижает токсичность СВ на 74% (МОС-1) и 84% (МОС-2), что указывает на достаточно высокую эффективность детоксикации воды в очистных сооружениях.

Удаляемые токсиканты накапливаются в активном иле, поскольку в случае органических токсикантов они медленно разлагаются, а в случае ионов тяжелых металлов перераспределяются между различными формами нахождения ТМ в ОСВ.

В целом полученные результаты указывают на то, что тест-культура клеток *E. gracilis* может быть использована для оценки уровня токсичности СВ и ОСВ.

Для проведения детоксикации ОСВ необходимо знать не только уровень их опасности, но и природу токсичных веществ, поэтому на третьем этапе работы была опробована схема пробоподготовки ОСВ с последовательной экстракцией и термообработкой.

Водный экстракт ОСВ при 20°C использовали для определения токсичности свободной формы органических, неорганических и биоорганических веществ – T_{20} .

Термообработка ОСВ при 100°C инактивирует биоорганические токсиканты, способствует дополнительному выделению слабо-, среднесвязанных органических и неорганических веществ

и позволяет оценить показатель токсичности ОСВ – T_{100} после охлаждения проб до 20°C.

Тепловая обработка при 270°C обеспечивает удаление легкоразрушаемой органики и позволяет оценить вклад данной фракции – T_{270} в общую токсичность.

Минерализация ОСВ при 550°C дает возможность определить токсичность неорганической части ОСВ, представленной в основном окислами и солями ТМ, – T_{550} .

На рис. 2 приведены результаты биотестирования уровня токсичности органической и неорганической частей ОСВ (кек) в соответствии с предложенной схемой.

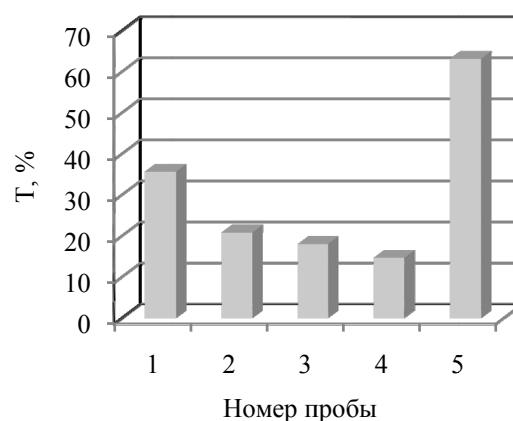


Рис. 2. Изменение уровня токсичности проб (1–5) ОСВ, полученных по схеме последовательной экстракции и термообработки

Как видно из рис. 2, в процессе биотестирования образцов ОСВ, обработанных при 20, 100, 270, 550°C, уровень токсичности проб ОСВ снижается.

Общий уровень токсичности ОСВ ($T_{общ}$) определяется токсичностью органических, неорганических и биоорганических веществ и в первом приближении характеризуется суммой токсичности всех выделенных фракций ОСВ в процессе последовательной экстракции.

Токсичность неорганической части ОСВ ($T_{неорг}$) определяется токсичностью зольных веществ (проба 5, рис. 2), полученных после сжигания органической и биоорганической части ОСВ. В этой связи долю органической и биоорганической части ($T_{орг}$) в общей токсичности ОСВ ($T_{общ}$) можно найти как разность показателей токсичности проб 1–4 и пробы 5.

В случае, приведенном на рис. 2, токсичность анализируемых ОСВ составила: $T_{общ} = (89,0 \pm 6,1)\%$, $T_{орг} = (25,9 \pm 3,7)\%$, $T_{неорг} = (63,1 \pm 2,3)\%$.

Заключение. В работе рассмотрены достоинства и недостатки физико-химического

и биологического подходов для оценки уровня безопасности осадков и предложен способ биотестирования уровня токсичности и природы токсичных веществ в ОСВ.

Показано, что тест-культура клеток микроводоросли *E. gracilis* обладает чувствительностью к отдельным веществам на уровне 10^{-9} – 10^{-8} М, что превышает или находится на уровне их ПДК. Это позволяет использовать тест-культуру клеток микроводоросли *E. gracilis* для биотестирования безопасности ОСВ.

Отмечено, что токсичность ОСВ взаимосвязана с уровнем токсичности СВ и образует единую равновесную систему, что дает возможность судить об общем уровне токсичности ОСВ по изменению токсичности СВ на разных стадиях их водоочистки.

Предложена схема пробоподготовки для биотестирования ОСВ, позволяющая определить общий уровень их токсичности, а также оценить природу токсичных веществ, что представляет интерес для выбора способа детоксикации ОСВ.

Литература

1. Прикладная экобиотехнология: учеб. пособие: в 2 т. / А. Е. Кузнецов [и др.]. М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2010. Т. 1. 629 с.; Т. 2. 485 с.
2. Игнатенко А. В. Деконтаминация осадков сточных вод и методы ее контроля // Труды БГТУ. 2016. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 210–213.
3. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование / под ред. О. П. Мелеховой, Е. И. Егоровой. М.: Издат. центр «Академия», 2010. 288 с.
4. Lake D. L., Kirk P. W., Lester J. N. Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge amended soils: a review // Environ. Qual. 1984. Vol. 13. P. 175–183.
5. Терехова В. А. Биотестирование почв: подходы и проблемы // Почвоведение. 2011. № 2. С. 190–198.
6. Сазановец М. А., Игнатенко А. В. Анализ детоксикации водных сред методом биотестирования // Труды БГТУ. 2014. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 179–182.

References

1. Kuznetsov A. E. *Prikladnaya ekobiotekhnologiya: v 2 tomakh* [Applied Ecobiotechnology: in 2 vol.]. Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy Publ., 2010. Vol. 1. 629 p.; Vol. 2. 485 p.
2. Ignatenko A. V. Sewage sludge decontamination and methods of its control. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4: Chemistry, organic substances technology and biotechnology, pp. 210–213 (In Russian).
3. *Biologicheskiy kontrol' okruzhayushchey sredy: bioindikatsiya i biotestirovaniye* [Biological control of environment: bioindication and biotesting]. Edited by O. P. Melekhova, E. I. Egorova. Moscow, Akademiya Publ., 2010. 288 p.
4. Lake D. L., Kirk P. W., Lester J. N. Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge amended soils: a review. *Environ. Qual.*, 1984, vol. 1, pp. 175–183.
5. Terekhova V. A. Biotesting of soils: approaches and problems. *Pochvovedeniye* [Soil science], 2011, no. 2, pp. 190–198 (In Russian).
6. Sazanovets M. A., Ignatenko A. V. Detoxification analysis of aquatic environment with biological testing method. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4: Chemistry, organic substances technology and biotechnology, pp. 179–182 (In Russian).

Информация об авторе

Игнатенко Аркадий Васильевич – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ignatenko_av@tut.by

Information about the author

Ignatenko Arkadiy Vasil'yevich – PhD (Biology), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ignatenko_av@tut.by

Поступила 27.02.2017

УДК 631.815:631.879.34

В. В. Конончук¹, М. В. Гулькович²¹Полесский аграрно-экологический институт Национальной академии наук Беларуси²Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси**ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
НОВОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УДОБРЕНИЯ «ЭКО-ДИВО»**

Устойчивое развитие и увеличившийся спрос на объемы ресурсов минеральных удобрений предполагают поиск и разработку различных видов альтернативных органических удобрений, способных дополнять или заменять традиционно сложившиеся. В качестве некоторых таких удобрений выступают отходы отраслей промышленности. В статье рассмотрены результаты исследований эффективности внесения нового вида органического удобрения «Эко-Диво», разработанного на основе отходов промышленного производства, в контексте сравнения с традиционными органическими и минеральными удобрениями. Изложены и экономически обоснованы показатели прибавки урожайности сельскохозяйственной культуры в зависимости от доз внесения нового органического удобрения, созданного из отходов производства. Определены оптимальные дозы внесения нового органического удобрения с точки зрения максимальной окупаемости и экономической эффективности. Утилизация осадков сточных вод требует значительных финансовых затрат предприятия на транспортировку, а также на уплату экологического налога. Учитывая высокие материально-денежные издержки, связанные с утилизацией и хранением промышленных отходов, проведена экономическая оценка возможного использования отходов промышленного производства в аграрном производстве. Выявлено и определено влияние разработанного нового вида органического удобрения «Эко-Диво» на урожайность исследуемой культуры, которое является положительным и находится в нелинейной зависимости от дозы внесения, а экономический эффект является положительным.

Ключевые слова: экономическая эффективность, новые виды органических удобрений, экономический эффект, отходы производства.

V. V. Kononchuk¹, M. V. Gul'kovich²¹Polesie Agrarian Ecological Institute of the National Academy of Sciences of Belarus²Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus**ECONOMIC EFFICIENCY OF NEW ORGANIC FERTILIZER “ECO-DIVO”**

Sustainable development and increased demand for mineral fertilizer resources, involves the search and development of various types of alternative organic fertilizers that can complement or replace the traditional ones. Some of these fertilizers are wastes from industries. The article examines the results of research on the effectiveness of introducing a new type of organic fertilizer “Eco-Divo”, developed on the basis of industrial waste and in the context of comparison with traditional organic and mineral fertilizers. Outlined and economically estimated indicators of the increase in crop yields, depending on the doses of introducing a new organic fertilizer created from waste production. Optimal doses of introducing a new organic fertilizer are determined from the point of view of maximum payback and economic efficiency. Utilization of sewage sludge requires significant financial costs for the company for transportation, as well as for the payment of environmental tax. Considering the high material and financial costs associated with the disposal and storage of industrial wastes, an economic assessment was made of the possible use of industrial waste in agricultural production. The influence of the developed new type of organic fertilizer “Eco-Divo” on the crop yield is found and determined, which is positive and is non-linear depending on the application rate, and the economic effect is positive.

Key words: economic efficiency, new types of organic fertilizers, economic effect, waste production.

Введение. Одной из важнейших составляющих устойчивого социально-экономического развития агропромышленного производства Республики Беларусь является использование отходов производства на основе высокой окупаемости ресурсного потенциала и повышения рентабельности продукции отрасли.

Экономические условия Гродненского регионального АПК свидетельствуют о высокой стоимости минеральных удобрений, что пропорционально отражается на затратах и в значительной степени сдерживает рост эффективности аграрного производства. Исследование отечественного и зарубежного опыта показало,

что несмотря на высокий положительный эффект действия минеральных удобрений, сельское хозяйство не может обходиться без органических [1, 2].

К наиболее распространенным органическим удобрениям в Республике Беларусь относятся подстилочный и бесподстилочный навоз, птичий помет, сапропель, торф, зеленое удобрение, а также различные компосты [3].

Учитывая ограниченность ресурсов органических удобрений, перманентные инфляционные процессы в формировании стоимости энергоресурсов и относительную стабильность в течение определенного временного лага цен на сельскохозяйственную продукцию, особую актуальность в решении проблем развития современного агропромышленного комплекса приобретает получение стабильных высоких урожаев возделываемых сельскохозяйственных культур за счет альтернативных и создаваемых новых, более дешевых видов органических удобрений. В этой связи в последние годы ведется поиск различных видов альтернативных органических удобрений, способных дополнять или заменять традиционные. В качестве таких удобрений чаще всего выступают отходы различных отраслей промышленности.

Основная часть. В производство органических удобрений целесообразно вовлекать органосодержащие отходы производств, одними из которых являются осадки сточных вод (ОСВ) молокоперерабатывающих предприятий.

ОСВ имеют сложный элементный состав со значительным содержанием органического вещества, азота и зольных элементов, в первую очередь фосфора, что указывает на высокую питательную (удобрительную) ценность этих отходов. Очень важно, что в ОСВ широко представлены необходимые растениям микроэлементы. Однако в осадках могут содержаться патогенные микроорганизмы, поэтому требуется обязательное обеззараживание ОСВ перед их внесением в почву. Необходимо также ликвидировать неприятные запахи и обеспечить нужную влажность ОСВ [4, 5].

В Полесском аграрно-экологическом институте НАН Беларуси получен новый вид твердых органических удобрений на основе ОСВ – «Эко-Диво». В качестве наполнителя и разрыхлителя использован отход свеклосахарного производства – фильтрационный осадок (дефекат). Совместная переработка ОСВ и дефеката позволила получить органическое удобрение невысокой стоимости.

Исследования возможного использования нового вида органического удобрения в аграрном производстве проводились с точки зрения оценки экономической эффективности, в срав-

нении с традиционными видами и формами использования органических и минеральных удобрений. При этом одной из основных задач проводимых исследований являлась не только оценка влияния нового вида удобрения на урожайность возделываемых сельскохозяйственных культур, но и определение оптимальной дозы внесения.

Наиболее приемлемой культурой для изучения продуктивного действия органических удобрений считается кукуруза. Кукуруза очень требовательна к почвенному плодородию и хорошо отзывается на применение органических удобрений.

Объектом исследований выступали органосодержащие отходы промышленного производства, которые можно использовать в качестве основного компонента органического удобрения в сельском хозяйстве.

Ключевым (главным) признаком (фактором) при оценке продуктивного действия нового вида органических удобрений являлся азот, при этом влияние других факторов (фосфор, калий) выражалось и учитывалось также в пересчете на азот (условный).

В опытах исследовалось применение различных доз органического удобрения «Эко-Диво» и их влияние на экономическую эффективность при возделывании сельскохозяйственных культур.

При этом расчет доз органических удобрений производился на основании содержания питательных элементов в них и потребностей сельскохозяйственных культур (табл. 1).

Агрохимический состав (усредненные данные) органического удобрения «Эко-Диво» в сравнении с навозом представлен в табл. 1.

Таблица 1
Агрохимические показатели органического удобрения «Эко-Диво»

Удобрение	Естественная влажность, %	Содержание, %, при естественной влажности		
		N _{общ}	P ₂ O ₅	K ₂ O
«Эко-Диво»	80	0,40	0,36	0,18
Навоз крупного рогатого скота (КРС)	85	0,20	0,10	0,25

Результаты анализов химического состава исследуемого удобрения по обеспеченности питательными веществами, приведенные в табл. 1, подтверждают его высокую удобрительную ценность и возможность использования в аграрном производстве.

Экономическая эффективность возможного использования нового органического удобрения «Эко-Диво» изучалась при возделывании кукурузы на зеленую массу сорта «Полтава 202 СВ». Исследования проводились на территории

ОАО «Щучинагропродукт» на дерново-подзолистой супесчаной почве. В схему опыта включен вариант с традиционной технологией возделывания кукурузы на зеленую массу (эталон) и два варианта с экспериментальным удобрением «Эко-Диво» с дозами 20 и 30 т/га.

Результаты полевых исследований применения нового органического удобрения показали, что органическое удобрение на основе ОСВ ОАО «Щучинский маслосырзавод» способствует росту урожайности кукурузы на 13,7% в дозе 20 т/га и на 6,8% при внесении 30 т/га (табл. 2).

При этом следует отметить нелинейную взаимосвязь между дозой внесения органического удобрения и прибавкой урожайности, т. е. прибавка урожая не пропорциональна увеличению дозы внесения удобрений. При применении дозы 30 т/га органического удобрения прибавка снижалась в 2 раза.

Исследования показали, что взаимосвязь между прибавкой урожайности кукурузы на зеленую массу от увеличения доз внесения орга-

нического удобрения находится в нелинейной зависимости и не всегда ярко выражена.

Таблица 2

Влияние органического удобрения «Эко-Диво» на урожайность кукурузы (на зеленую массу)

Вариант опыта	Урожайность, ц/га	Прибавка урожая	
		ц/га	%
Эталон	389,5	–	–
«Эко-Диво», 20 т/га	442,8	53,3	13,7
«Эко-Диво», 30 т/га	416,0	26,5	6,8
НСР _{0,5}	58,56	–	–

Проблема утилизации ОСВ является актуальной и требует повышенного внимания. Вовлечение ОСВ в производство органических удобрений имеет как экономическое, так и природоохранное значение, так как позволяет включить в биологический круговорот веществ огромное количество биогенных элементов.

Таблица 3

Экономическая эффективность использования органического удобрения «Эко-Диво» в сравнении с традиционными видами удобрений

Показатели	Традиционная технология	«Эко-Диво»	
		20 т/га	30 т/га
Урожайность, ц/га	389,5	442,8	416,0
Прибавка урожайности, ц/га	0,0	53,3	26,5
Внесение минеральных удобрений, ц:			
– аммофос	1,0	–	–
– КАС	2,0	–	–
Внесение органических удобрений (подстилочный навоз КРС), т/га	60,0	20,0	30,0
Затраты на внесение минеральных удобрений, руб./га	2,561	–	–
Затраты на органические удобрения, руб./га:			
– приготовление	–	0,48	0,72
– погрузка	8,443	2,814	4,221
– доставка и внесение	16,753	5,584	8,376
Всего затрат на доставку и внесение удобрений, руб./га	27,757	8,879	13,318
Количество вносимых удобрений, условные	18,970	8,617	12,930
Затраты на удобрения, всего, руб./га	208,211	8,879	13,318
Стоимость продукции, всего, руб./га	2726,5	3099,6	2912,0
В том числе дополнительной продукции	–	373,1	185,5
Окупаемость удобрений* (в пересчете на условные):			
– выраженная в центнерах	20,5	51,4	32,2
– выраженная в рублях	143,7	359,7	225,2
Окупаемость затрат на внесение удобрений, всего, руб.	13,095	349,112	218,655
В том числе дополнительной продукции	–	42,023	13,929

Примечание. Норматив окупаемости для кукурузы на зеленую массу [1, с. 39]:

– кормами, ц к. ед.	8,62		
– продукцией, кг по расчету:		190,0	190,0
– кормами, ц к. ед.	11,75		
– продукцией, кг		221,4	138,7

Таблица 4

Экономический эффект использования органического удобрения «Эко-Диво»

Показатели	Единицы измерения	«Эко-Диво»	
		20 т/га	30 т/га
ОСВ	т	1 870	1 870
Фильтрационный осадок (дефекат)	т	320	320
Возможное количество органического удобрения «Эко-Диво»	т	2 190	2 190
Экологический налог	руб.	9 920,7	9 920,7
Расчетная площадь для внесения удобрения «Эко-Диво»	га	109,5	73
Потребность в минеральных удобрениях:			
– аммофос	ц	109,5	73
– КАС	ц	219	146
Затраты на удобрения при традиционной технологии	руб.	22 799,1	15 199,4
Затраты на погрузку и внесение органических удобрений	руб.	972,2	972,1979
Экономия денежных средств при использовании удобрения «Эко-Диво»	руб.	31 747,6	24 147,9
Экономический эффект, всего	руб.	72 602,0	37 689,4
В том числе на 1 га	руб.	663,03	516,29

На ОАО «Щучинский маслосырзавод» ежегодно образуется около 1870 т обезвоженного ОСВ, который по мере накопления вывозится на полигон твердых бытовых отходов. Утилизация ОСВ требует значительных финансовых затрат предприятия на транспортировку, а также на уплату экологического налога. Учитывая высокие материально-денежные издержки, связанные с утилизацией и хранением промышленных отходов, важно оценить экономически возможное использование отходов промышленного производства в аграрном производстве.

Оценка экономической эффективности использования органического удобрения «Эко-Диво» осуществлялась на примере машинно-тракторного агрегата МТЗ-82 и ПРТ-7 (см. табл. 3 на с. 17).

Анализ таблицы подтверждает положительную и достаточно высокую экономическую эффективность использования нового вида органических удобрений в аграрном производстве. Как показывают исследования, окупаемость нового органического удобрения высокая и превышает окупаемость при традиционной технологии.

Сравнение различных доз нового органического удобрения свидетельствует о том, что наиболее целесообразным является внесение 20 т/га, так как прибавка урожайности максимальная, а затраты на внесение являются минимальными, т. е. окупаемость затраченных средств является максимальной.

Учитывая значительный объем образующихся промышленных отходов, важно определить общий экономический эффект от возможного их использования в аграрном производстве (табл. 4).

Использование органического удобрения на основе обезвоженного ОСВ ОАО «Щучинский маслосырзавод» позволит добиться значительного экономического эффекта, проявляющегося не только в получении дополнительной аграрной продукции, но и в существенной экономии денежных средств, связанных с утилизацией ОСВ, уплатой экологического налога, снижении затрат на внесение удобрений. При этом несмотря на меньшую экономическую эффективность более высоких доз нового органического удобрения при использовании под кукурузу на зеленую массу, общий экономический эффект является существенным и положительным.

Закключение. Увеличивающийся спрос на объемы ресурсов минеральных удобрений предполагает использование различных видов альтернативных органических удобрений, способных дополнять или заменять традиционно сложившиеся. Устойчивое экономическое развитие агропромышленного производства предусматривает переработку органосодержащих отходов промышленного производства и их возможное использование в качестве органических удобрений в сельском хозяйстве. В качестве некоторых таких удобрений выступают отходы отраслей промышленности: осадки сточных вод, торф, различные компосты, отходы биогазовых установок и т. д.

Исследования показывают высокий положительный эффект альтернативных органических удобрений на формирование урожайности сельскохозяйственных культур в сравнении с традиционными технологиями использования органических удобрений.

Влияние разработанного нового вида органического удобрения «Эко-Диво» на урожайность исследуемой культуры является положительным и находится в нелинейной зависимости.

Максимальный положительный эффект на урожайность зеленой массы кукурузы оказыва-

ет внесение нового органического удобрения в количестве 20 т/га.

Экономическая эффективность использования нового органического удобрения является положительной. Экономический эффект в расчете на 1 га посевной площади составляет от 516,29 до 663,03 руб. в зависимости от дозы внесения.

Литература

1. Лапа В. В. Система применения удобрений. Гродно: ГГАУ, 2011. 418 с.
2. Босак В. Н., Жуков Н. М. Органические удобрения на пахотных землях Республики Беларусь // Белорусское сельское хозяйство. 2007. № 9. С. 59–61.
3. Лапа В. В. Справочник агрохимика. Минск: Белорус. наука, 2007. 390 с.
4. Филиппова А. В. Экологическая оптимизация биоутилизации и использования нетоксичных отходов в агроэкосистемах Южного Урала: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Оренбург, 2010. 48 с.
5. Скрыльник Е. В., Гетманенко В. А. Трансформация органического вещества осадков сточных вод в процессе биоконверсии // Почвоведение и агрохимия. 2015. № 1. С. 172–179.

References

1. Lapa V. V. *Sistema primeneniya udobreniy* [Fertilizer application system]. Grodno, GGAU Publ., 2011. 418 p.
2. Bosak V. N., Zhukov N. M. Organic fertilizers on arable lands of the Republic of Belarus. *Belorusskoye sel'skoye khozyaystvo* [Belarusian agriculture], 2007, no. 9, pp. 59–61 (In Russian).
3. Lapa V. V. *Spravochnik agrokhimika* [Reference book of agrochemist]. Minsk, Beloruskaya nauka Publ., 2007. 390 p.
4. Filippova A. V. *Ekologicheskaya optimizatsiya bioutilizatsii i ispol'zovaniya netoksichnykh otkhodov v agroekosistemakh Yuzhnogo Urala: Avtoref. dis. kand. biol. nauk* [Ecological optimization of bio-utilization and use of non-toxic wastes in agroecosystems of the South Urals. Abstract of thesis cand. of biol. sci.]. Orenburg, 2010. 48 p.
5. Skryl'nik E. V., Getmanenko V. A. Transformation of organic matter in sewage sludge during bioconversion. *Pochvovedeniye i agrokhimiya* [Soil science and agrochemistry], 2015, no. 1, pp. 172–179 (In Russian).

Информация об авторах

Конончук Виктор Викторович – кандидат экономических наук, доцент, старший научный сотрудник. Полесский аграрно-экологический институт Национальной академии наук Беларуси (224020, г. Брест, ул. Московская, 204/1-1, Республика Беларусь). E-mail: victorkon@mail.ru

Гулькович Мария Васильевна – аспирант. Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси (220114, г. Минск, ул. Скорины, 10, Республика Беларусь). E-mail: maria.gulkovich@gmail.com

Information about the authors

Kononchuk Viktor Viktorovich – PhD (Economics), Associate Professor, Senior Researcher. Polesie Agrarian Ecological Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (204/1-1, Moskovskaya str., 224020, Brest, Republic of Belarus). E-mail: victorkon@mail.ru

Gul'kovich Mariya Vasil'yevna – PhD student. Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Skoriny str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: maria.gulkovich@gmail.com

Поступила 28.04.2017

УДК 339.5.053.7.553.04(476)(045)

И. В. Войтов

Белорусский государственный технологический университет

МЕТОДОЛОГИЯ АНАЛИЗА И ПРОГНОЗНЫХ ОЦЕНОК УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ «ЗЕЛЕННОЙ» ЭКОНОМИКИ НА ОСНОВЕ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ, ИМПОРТНЫХ И ЭКСПОРТНЫХ ПОСТАВОК ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ В БЕЛАРУСЬ ЗА 2010–2020 ГГ.

В статье показано, что устойчивое развитие «зеленой» экономики страны во многом осуществляется благодаря наличию природных минерально-сырьевых ресурсов и их рациональному использованию. Ассортимент и объем потребления минерального сырья в экономике Республики Беларусь определяются потребностями промышленности и сельского хозяйства, удовлетворяемыми за счет использования местного сырья и импортных поставок из соседних стран и стран дальнего зарубежья.

Отражены прогнозные оценки на период до 2020 г. и весовые коэффициенты основных минерально-сырьевых ресурсов, импортируемых в экономику Беларуси в 2010–2015 гг., а также тренды объемов и стоимости импортируемых минерально-сырьевых ресурсов в экономику Беларуси за 2010–2015 гг.

Ключевые слова: прогнозные оценки, устойчивое развитие «зеленой» экономики, экспорт, импорт, минерально-сырьевые ресурсы.

I. V. Voitau

Belarusian State Technological University

METHODOLOGY OF THE ANALYSIS AND PROJECTIONS OF STEADY DEVELOPMENT OF “GREEN” ECONOMY ON THE BASIS OF RATIONAL USES, IMPORT AND EXPORT DELIVERIES OF NATURAL RESOURCES TO BELARUS FOR 2010–2020

This article shows that sustainable development of the country's “green” economy is largely carried out due to the presence of natural mineral resources and their rational use. Range and volumes of consumption of mineral resources in the economy of the Republic of Belarus are determined by the needs of industry and agriculture, satisfied through the use of local raw materials and imports from neighbouring countries and other foreign countries.

The article reflects projections for the period up to the year 2020 and weights of major mineral resources imported into the Belarusian economy in 2010–2015, as well as trends in the volume and value of imported mineral resources in the economy of Belarus for 2010–2015.

Key words: prognosis estimations, sustainable development of the country's “green” economy, export, import, raw mineral-material resources.

Введение. Устойчивое развитие «зеленой» экономики страны во многом осуществляется благодаря наличию природных ресурсов (ПР) и их рациональному использованию. Ассортимент и объем потребления природного сырья в народно-хозяйственном комплексе Республики Беларусь определяются потребностями промышленности и сельского хозяйства, удовлетворяемыми за счет использования местного сырья, импортных поставок из соседних и зарубежных стран [1].

Для качественной оценки состояния и потенциальных возможностей собственной минерально-сырьевой базы в достаточном обеспечении всех отраслевых производств необходимым минеральным сырьем выделяют пять групп сырья [2–4]:

1. Сырье промышленное достаточное. В эту группу включены полезные ископаемые с промышленными запасами, разработка которых обеспечивает текущие и перспективные потребности в полном объеме. К ним относятся калийные и каменная соли, строительные материалы, торф, подземные пресные и минеральные воды.

2. Сырье промышленное дефицитное. Полезные ископаемые, объединенные во вторую группу, представлены промышленными и геологическими запасами. Их разработка не обеспечивает текущих и перспективных потребностей народного хозяйства в сырьевой продукции. Это, в первую очередь, нефть и газ, частично – высококачественные формовочные пески и глины, пески для производства качественного стекла, высокопрочный щебень.

3. Сырье потенциально перспективное для промышленного освоения. В эту группу объединены месторождения полезных ископаемых, которые находятся на одной из стадий подготовки к промышленному освоению либо по горно-техническим, технологическим, экологическим или экономическим показателям в настоящее время не могут быть переведены в категорию промышленных. Это редкоземельно-бериллиевые руды, каолиновые глины, гипс, бурые угли, горючие сланцы, мел, йод-, бромсодержащие рассолы, содовое и глиноземистое сырье, магний в калийных рудах. Оценка этих полезных ископаемых проведена по категориям промышленных и геологических запасов.

4. Сырье, прогнозируемое для промышленного освоения. Полезные ископаемые, включенные в эту группу, прогнозируются в пределах перспективных площадей, участков, отдельных проявлений или в качестве полезных компонентов на месторождениях предыдущих групп. Их количество в недрах оценивается в основном по категориям прогнозных ресурсов, реже – геологических запасов. Это следующие полезные ископаемые: пиррофиллит (сырье для производства керамических изделий, изоляторов и др.); титановое сырье (рутил, ильменит, лейкоксен, циркон) (сырье для жаропрочных покрытий, эмалей, сплавов и др.); цветные металлы; золото; драгоценные камни (алмазы и др.), янтарь и др.

5. Сырье с неустановленными или слабоизученными перспективами обнаружения. В эту группу объединены полезные ископаемые, признаки концентрации которых в недрах не установлены, изучены недостаточно или выявлены в виде отдельных геохимических аномалий и точек минерализации. Оценка присутствия в недрах отдельных из них проводится по низшей категории природных ресурсов или металлогенического потенциала, а для большей части полезных ископаемых этой группы не проводилась. Перечень видов минерального сырья с неустановленными или крайне слабо изученными перспективами довольно широк. Он включает редкие, рассеянные, редкоземельные, драгоценные и легирующие металлы, неметаллические полезные ископаемые.

Основная часть. В настоящее время по основным видам сырья приоритетными направлениями геолого-разведочных работ являются:

- поиски и разведка месторождений нефти и газа;
- подготовка к промышленному освоению высокоминерализованных рассолов;
- поиски и разведка месторождений местных полезных ископаемых (строительных материалов и др.);

– поиски и подготовка к промышленному освоению эксплуатационных запасов пресных подземных вод.

Исходя из количественной оценки обеспеченности народного хозяйства минеральным сырьем, импорт отдельных видов сырья можно существенно сократить (кроме нефти, газа, всех металлов и др.) за счет доразведки и ввода в эксплуатацию собственных месторождений. К ним можно отнести каолин, стекольные пески, бурый уголь, гипс, бериллий, редкие земли цериевой группы. Однако для получения их в виде конечной продукции необходимо завершить геологическую, технологическую, экологическую и экономическую оценку месторождений, а также найти достаточные финансовые средства для строительства горнодобывающих предприятий.

Следует отметить, что для более полного баланса потребностей всей страны в минеральном сырье необходимо учитывать вовлечение в повторную переработку техногенных отходов, находящихся на территории Беларуси. Это, в первую очередь, продукты переработки апатитовых концентратов и других ввозимых сырьевых материалов [1].

Сложился значительный дисбаланс потребностей в минеральном сырье и возможностей их удовлетворения за счет собственной минерально-сырьевой базы. Республика Беларусь по обеспеченности минерально-сырьевой продукцией может быть отнесена к государству с импорто-зависимой моделью развития экономики.

Анализ состояния проблемы минерально-сырьевого обеспечения, максимальное обеспечение минерально-сырьевой продукцией за счет интенсивного развития собственной минерально-сырьевой базы является стратегической задачей государственной политики [1].

Ниже в табл. 1 и 2 приведены структуры импорта и экспорта минеральных ресурсов в экономику Беларуси за период с 2009 по 2016 г. с прогнозной оценкой до 2020 г. [1].

Как видно из табл. 1 и 2, структура импорта и экспорта имеет как положительный тренд, так и отрицательный. Кроме того, если анализировать тренды уравнений регрессии по импорту минеральных ресурсов в Республику Беларусь, то они имеют более устойчивую тенденцию роста и отклонение от максимального тренда в меньшей степени. В сравнении с импортом минеральных ресурсов, экспорт белорусских минеральных ресурсов характеризуется отклонением, что говорит о неустойчивых (разовых) поставках минеральных ресурсов и отсутствии устойчивой базы покупателей данных ресурсов.

Структура импортных поставок минеральных ресурсов в Республику Беларусь в динамике с 2009 по 2020 г. [1]

Код ТНВЭД	Наименование товара	Единица измерения	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	Уравнение регрессии
2501	Соль	тыс. т	27 110,4	28 445,1	25 621,9	28 005,0	27 260,8	27 246,8	27 232,9	27 218,9	27 205,0	27 191,1	27 177,1	27 163,2	$y = 0,7855x^2 - 24,15x + 27 354$
2503	Сера, кроме серы сублимированной, осажденной или коллоидной	тыс. т	202,6	218,4	232,7	217,6	232,7	238,6	244,6	250,5	256,5	262,4	268,4	274,3	$y = -0,0225x^2 + 6,2377x + 202,28$
2505	Пески природные	тыс. т	115,2	126,5	147,3	182,0	198,0	220,1	242,3	264,4	286,5	308,6	330,7	352,8	$y = 0,0169x^2 + 21,893x + 87,977$
2506	Кварц, кварцит	т	4 391,1	5 243,0	3 599,6	4 257,0	3 861,3	3 656,7	3 452,1	3 247,6	3 043,0	2 838,4	2 633,9	2 429,3	$y = -0,1458x^2 - 202,67x + 4 879,7$
2507	Каолин и каоли- новые глины	т	41 683,2	46 461,0	63 596,1	55 007,0	65 963,5	71 674,1	77 384,8	83 095,4	88 806,1	94 516,7	100 227,4	105 938,0	$y = -10,016x^2 + 5 840,9x + 37 106$
2508	Глины прочие	тыс. т	1 753,3	214,5	207,1	227,5	-545,6	-1 004,1	-1 462,7	-1 921,1	-2 379,6	-2 838,1	-3 296,6	-3 755,1	$y = 1,1677x^2 - 473,67x + 1 782,3$
2509	Мел	т	38 128,8	55 624,9	55 980,1	52 731,0	61 656,7	66 072,8	70 489,0	74 905,2	79 321,4	83 737,6	88 153,7	92 569,9	$y = -15,544x^2 + 4 618,3x + 39 104$
2510	Фосфаты кальция природные, фос- фаты алюминиево- кальциевые при- родные и мел	тыс. т	502,5	537,7	545,3	571,7	593,1	614,7	636,2	657,7	679,2	700,8	722,3	743,8	$y = -0,0068x^2 + 21,617x + 485,28$
2511	Сульфат и карбо- нат бария при- родные	т	2 446,0	2 812,2	3 016,7	2 553,0	2 838,4	2 890,9	2 943,5	2 996,0	3 048,6	3 101,1	3 153,7	3 206,2	$y = -0,6225x^2 + 60,645x + 2 556,7$
2512	Земли кремни- стые	т	431,2	630,1	745,8	699,0	856,3	948,2	1 040,1	1 132,0	1 223,9	1 315,9	1 407,8	1 499,7	$y = -0,1828x^2 + 94,289x + 391,19$
2513	Абразивные ма- териалы	т	270,8	485,0	446,7	591,0	678,95	771,2	863,4	955,7	1 047,9	1 140,1	1 232,3	1 324,6	$y = -0,0527x^2 + 92,916x + 216,2$
2514	Сланец	т	5 116,5	8 024,3	9 516,0	8 134,0	10 330,8	11 388,2	12 442,6	13 497,0	14 551,4	15 605,9	16 660,3	17 714,7	$y = -3,2143x^2 + 1 096,2x + 4 964,2$
2515	Мрамор, травер- тин, известняки	т	2 731,2	4 670,7	6 020,9	2 846,0	4 490,9	4 660,3	4 829,8	4 999,2	5 168,7	5 338,2	5 507,6	5 677,1	$y = -3,832x^2 + 219,28x + 3 527,3$
2516	Гранит, базальт, песчаник	т	21 852,0	19 800,4	17 729,4	17 341,0	15 279,7	13 719,3	12 158,9	10 598,5	9 038,1	7 477,7	5 917,3	4 356,9	$y = 1,2462x^2 - 1 576,6x + 23 119$

Код ТНВЭД	Наименование товара	Единица измерения	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	Уравнение регрессии
2517	Галька, гравий, щебень	тыс. т	799,5	1 547,1	1 344,6	806,9	1 079,5	1 061,4	1 043,4	1 025,4	1 007,3	989,3	971,3	953,2	$y = -0,9638x^2 -$ $- 5,5016x + 1 140,4$
—	Доломит	т	31 484,9	40 282,3	40 845,8	35 917,0	40 597,5	41 983,4	43 369,4	44 755,4	46 141,4	47 527,4	48 913,3	50 299,3	$y = -10,285x^2 +$ $+ 1 519,7x + 33 356$
—	Оксиды и карбо- нат магния	т	5 083,5	7 586,1	8 626,0	10 756,0	12 527,3	14 333,0	16 138,7	17 944,5	19 750,2	21 556,0	23 361,7	25 167,4	$y = -0,2799x^2 +$ $+ 1 809,4x + 3 490,1$
—	Гипс, ангидрит, гипсовые вяжу- щие	тыс. т	338,4	301,2	318,8	450,6	440,8	476,2	511,6	547,1	582,5	617,9	653,3	688,7	$y = 0,1261x^2 +$ $+ 33,779x + 267,53$
—	Флюс известня- ковый, известняк прочий	тыс. т	472,4	367,0	389,2	492,9	451,3	459,7	468,0	476,4	484,8	493,2	501,5	509,9	$y = 0,1568x^2 +$ $+ 6,333x + 414,2$
—	Известь	т	9 955,4	41 634,0	45 539,8	52 092,0	69 884,2	82 915,8	95 947,3	108 978,9	122 010,4	135 042,0	148 073,6	161 105,1	$y = -18,826x^2 +$ $+ 13 276x + 4 155,3$
—	Цемент	тыс. т	285,1	642,8	426,6	650,2	721,0	808,9	896,8	984,7	1 072,6	1 160,5	1 248,4	1 336,3	$y = -0,102x^2 +$ $+ 89,234x + 278,32$
—	Асбест	т	29 249,7	26 713,8	25 146,3	21 922,0	19 870,3	17 515,2	15 160,2	12 805,1	10 450,0	8 095,0	5 739,9	3 384,9	$y = -0,5152x^2 -$ $- 2 348,4x + 31 630$
—	Слюда	т	359,4	249,0	329,3	251,0	236,0	211,5	187,0	162,5	138,0	113,5	89,0	64,5	$y = 0,0226x^2 -$ $- 24,784x + 359,1$
—	Стеатит природ- ный, тальк	т	1 751,1	2 103,4	2 326,9	2 045,0	2 332,9	2 443,4	2 553,9	2 664,5	2 775,0	2 885,5	2 996,0	3 106,5	$y = -0,4757x^2 +$ $+ 116,7x + 1 765,9$
—	Бораты и борная кислота природ- ные	т	276,0	1 150,0	1 972,5	2 065,0	2 913,3	3 532,2	4 151,2	4 770,1	5 389,1	6 008,0	6 627,0	7 245,9	$y = -0,5862x^2 +$ $+ 626,57x - 199,28$
—	Полевой шпат, лейцит, нефелин, плавиковый шпат	т	73 674,0	117 637,9	120 370,7	130 426,0	153 774,4	171 073,2	188 372,1	205 671,0	222 969,9	240 268,8	257 567,6	274 866,5	$y = -25,407x^2 +$ $+ 17 629x + 66 509$
—	Вещества мине- ральные прочие	т	5 844,6	7 274,6	4 601,2	10 536,0	9 914,3	11 054,4	12 194,5	13 334,5	14 474,6	15 614,7	16 754,8	17 894,9	$y = 3,3757x^2 +$ $+ 1 096,2x + 4 316,3$
—	Руды и концен- траты железные	т	62 998,0	2 121,7	31 414,7	68 703,0	52 911,4	57 552,2	62 193,0	66 833,8	71 474,6	76 115,4	80 756,2	85 397,0	$y = 73,549x^2 +$ $+ 3 684,7x + 31 938$

Код ТНВЭД	Наименование товара	Единица измерения	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	Уравнение регрессии
–	Руды и концентраты марганцевые	кг	9 400,0	28 064,0	5 500,0	46 944,0	44 994,0	54 000,8	63 007,6	72 014,4	81 021,2	90 028,0	99 034,8	108 041,6	$y = 17,068x^2 + 8 784,9x + 477,73$
–	Руды и концентраты алюминиевые	кг	104 000,0	1 171 080,0	116 500,0	47 000,0	53 250,0	–69 308,0	–91 866,0	–314 424,0	–36 982,0	–59 540,0	–682 098,0	–804 656,0	$y = -851,58x^2 - 111 487x + 640 209$
–	Руды и концентраты хромовые	т	20,0	1,5	120,0	115,0	165,0	205,35	245,7	286,1	326,4	366,8	407,1	447,5	$y = 0,0105x^2 + 40,218x - 36,444$
–	Руды и концентраты титановые	кг	179 000,0	343 514,0	212 990,0	134 464,0	151 459,0	125 045,8	98 632,6	72 219,4	45 806,2	19 393,0	–7 020,2	–33 433,4	$y = -182,1x^2 - 24 046x + 278 001$
2615	Руды и концентраты редких металлов	т	1 517,0	2 412,9	2 195,4	2 190,0	2 529,2	2 709,4	2 889,5	3 069,7	3 249,8	3 430,0	3 610,1	3 790,3	$y = -0,6754x^2 + 188,93x + 1 608$
2618	Шлак, полученный в процессе производства черных металлов, гранулированный	тыс. т	395,2	378,7	180,6	378,9	271,6	246,9	222,2	197,5	172,8	148,1	123,4	98,7	$y = 0,1609x^2 - 26,792x + 399,98$
2619	Шлак, полученный в процессе производства черных металлов, негранулированный	т	756,4	4 208,7	859,0	2 697,0	2 748,3	2 995,5	3 242,7	3 489,9	3 737,1	3 984,4	4 231,6	4 478,8	$y = -1,2082x^2 + 262,92x + 1 475,6$
2620	Шлак, зола и остатки, содержащие металлы	т	1,6	0	21,2	59 992,0	60 001,8	78 001,0	96 000,3	113 999,5	131 998,8	149 998,0	167 997,2	185 996,5	$y = 44,935x^2 + 17 415x - 28 631$
2621	Шлак и зола прочие	т	137 961,6	228 022,1	125 073,4	110 733,0	104 288,9	85 825,5	67 362,0	48 898,6	3 435,1	11 971,65	–6 491,8	–24 955,3	$y = -78,224x^2 - 17 447x + 194 233$
2701	Уголь каменный	тыс. т	68,6	55,0	115,9	414,4	438,1	547,9	657,7	767,5	877,4	987,2	1 097,0	1 206,9	$y = 0,2339x^2 + 106,79x - 104$
2702	Лигнит (бурый уголь)	т	813,8	443,7	665,5	648,0	573,9	546,3	518,7	491,2	463,6	436,1	408,5	380,9	$y = 0,2635x^2 - 30,985x + 719,65$

Код ТНВЭД	Наименование товара	Единица измерения	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	Уравнение регрессии
2703	Торф	т	2 895,3	5 242,4	5 088,8	6 136,0	7 232,8	8 189,6	9 146,5	10 103,3	11 060,2	12 017,0	12 973,9	13 930,7	$y = -0,9747x^2 + 969,52x + 2 418,9$
2706	Смолы каменно-угольные, буро-угольные, торфяные, прочие минеральные смолы	т	1 703,3	1 751,5	479,2	176,0	-436,1	-1 021,5	-1 606,9	-2 192,3	-2 777,7	-3 363,2	-3 948,6	-4 534,0	$y = -0,2631x^2 - 582x + 2 483,1$
2707	Продукты перегонки каменно-угольной смолы	т	1 153,0	2 335,8	2 241,7	4 499,0	5 043,4	6 037,7	7 032,1	8 026,5	9 020,9	10 015,3	11 009,7	12 004,1	$y = 0,8058x^2 + 983,91x + 95,841$
2708	Пек и кокс пековый	кг	2 403,0	16 620,0	8 000,0	7 902,0	10 700,5	11 488,2	12 275,9	13 063,6	13 851,3	14 639,0	15 426,7	16 214,4	$y = -10,726x^2 + 927,13x + 6 436,7$
2709	Нефть сырая, включая газовый конденсат	тыс. т	21 508,7	14 741,0	20 436,4	21 669,3	21 133,2	21 750,9	22 368,6	22 986,3	23 604,0	24 221,8	24 839,5	25 457,2	$y = 5,9943x^2 + 539,8x + 18 226$
2710	Нефтепродукты	тыс. т	3 795,7	1 577,7	5 731,8	8 474,2	9 442,3	11 261,2	13 080,2	14 899,1	16 718,1	18 537,1	20 356,0	22 175,0	$y = 3,7166x^2 + 1 770,6x + 460,19$
2711	Газы нефтяные	т	11 718,0	14 714,0	13 657,0	1 386,0	14 833,0	15 371,0	15 909,0	16 447,0	16 985,0	17 522,0	18 060,0	18 598,0	$y = 50,87x^2 + 94,723x + 11 229$
	Углеводороды газообразные прочие	т	362,2	805,0	685,0	761,0	422,0	330,0	238,0	145,0	53,0	961,0	868,0	776,0	$y = 13,964x^2 - 172,48x + 898,6$
2712	Вазелин, парафин, воск нефтяные	т	1 503,8	2 397,4	2 911,4	1 588,0	2 291,8	2 368,5	2 445,1	2 521,8	2 598,4	2 675,1	2 751,8	2 828,4	$y = -1,6613x^2 + 98,256x + 1 858,1$
2713	Кокс и битум нефтяные	т	21 157,3	1 247,9	544,2	2 227,0	-8 079,6	-13 829,0	-19 578,5	-25 327,9	-1 077,4	-36 826,9	-42 576,3	-48 325,8	$y = 16,178x^2 - 5 959,8x + 21 158$
2714	Битум и асфальт природные	т	124,8	0	5,4	179,0	119,3	136,1	152,9	169,7	186,5	203,3	220,1	236,9	$y = 0,2236x^2 + 13,894x + 42,082$
2715	Смеси битумные на природных минеральных смолах	т	1 732,4	2 253,9	638,0	647,0	99,8	-387,4	-874,6	-1 361,8	-1 849,0	-2 336,3	-2 823,5	-3 310,7	$y = -0,3853x^2 - 482,2x + 2 524,2$

Таблица 2

Структура экспорта природных ресурсов Республики Беларусь в динамике до 2020 г. [1]

Код ТНВЭД	Наименование товара	Единица измерения	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	Уравнение регрессии
2501	Соль	тыс. т	1 272,8	1 587,0	1 800,7	1 399,7	1 663,6	1 723,0	1 782,4	1 841,9	1 901,3	1 960,7	2 020,1	2 079,6	$y = -0,5356x^2 + 66,386x + 1 350,2$
2503	Сера	кг	0	1 069,0	1,0	0	0,5	-106 929,0	-513 263,0	-464 076,0	-649 278,0	-843 420,0	-998 092,0	-1 098,0	$y = 5 088,2x^2 - 135 914x + 309 906$
2504	Графит природный	т	0	0,6	0,5	3 275,0	3 275,3	4 257,7	5 698,5	7 015,0	7 675,3	9 051,6	10 209,0	11 247,1	$y = 12,448x^2 + 934,72x - 1 607,8$
2505	Пески природные	т	94 948,1	116 496,6	103 798,5	44 011,0	48 436,2	31 885,3	1 550,0	-19 050,6	-30 536,4	-56 207,4	-76 953,4	-94 488,7	$y = -297,21x^2 - 15 543x + 130 788$
2711	Газы нефтяные и углеводороды газообразные прочие	тыс. т	310,0	339,4	319,0	424,1	428,6	460,8	500,0	546,1	566,6	608,8	645,2	679,3	$y = 0,3045x^2 + 30,821x + 268,83$
2712	Вазелин, парафин, воск нефтяные	т	20 317,5	21 325,8	17 657,5	18 880,0	17 550,0	16 751,9	15 656,5	15 460,1	14 239,7	13 557,9	12 791,8	12 051,8	$y = 2,4588x^2 - 825,64x + 21 587$
2713	Кокс и битум нефтяные	тыс. т	116,3	60,09	96,74	180,3	170,5	193,4	242,3	267,9	285,0	322,9	352,8	376,9	$y = 0,4982x^2 + 21,316x + 56,553$
2714	Битум и асфальт	кг	0	0	1 516 274,0	0	758 137,0	909 764,4	955 252,6	764 202,1	1 195 127,0	1 135 022,0	1 198 991,0	1 307 208,0	$y = -6 298,2x^2 + 181 670x - 28 035$
2715	Смеси битумные на природных минеральных смолах	т	1 201,5	1 747,0	5 077,7	46 957,0	48 895,1	62 954,8	82 996,1	100 926,6	111 158,1	130 135,5	146 391,2	161 121,2	$y = 156,18x^2 + 13 471x - 21 059$

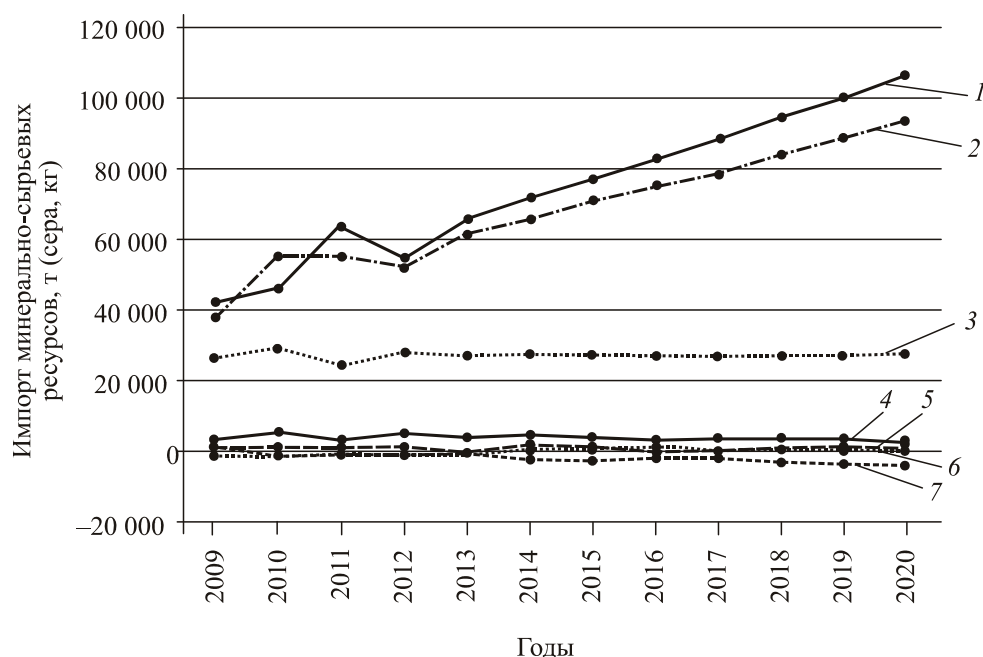


Рис. 1. Импорт минерально-сырьевых ресурсов с 2009 по 2020 г.:
1 — каолин; 2 — мел; 3 — соль; 4 — кварц;
5 — сера; 6 — пески; 7 — глины [1]

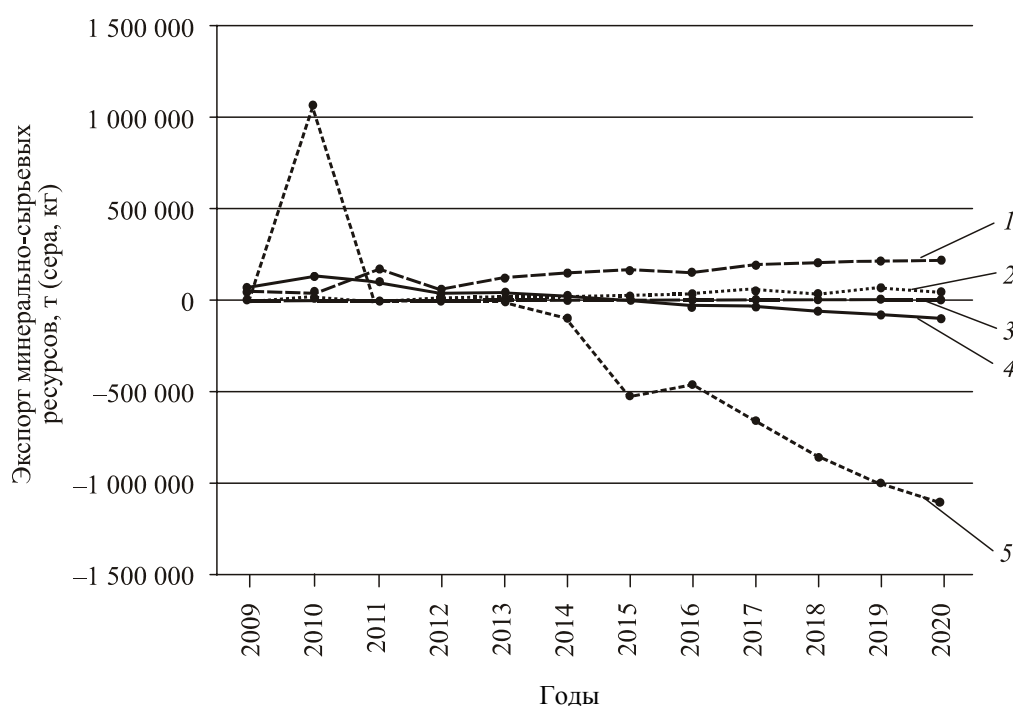


Рис. 2. Экспорт минерально-сырьевых ресурсов с 2009 по 2020 г.:
1 — соль; 2 — кварц; 3 — графит, каолин; 4 — пески; 5 — сера [1]

Для построения более устойчивого тренда требуется большее количество лет данных статистики, однако даже это подтвердит неустойчивость белорусского экспорта минеральных ресурсов. Уменьшение зависимости доли импорта минеральных ресурсов при увеличении устойчивого экспорта минеральных ресурсов

позволит снизить торгово-денежное сальдо Республики Беларусь.

Большинство статей импорта и экспорта будут увеличиваться, некоторые — падать. Рост импорта и экспорта не будет иметь прямой зависимости, но импорт будет расти более высокими темпами, что еще больше увеличит

отрицательное сальдо платежного баланса. На представленных графиках экспорта и импорта (рис. 1 и 2) отражены выборочно несколько групп минеральных ресурсов с прогнозной оценкой развития до 2020 г., из которых видны устойчивый рост импорта в дальнейшем на серу, природные пески, каолиновые глины, мел и отрицательная тенденция на импорт соли, кварца, кварцита, глины и др. Данные минеральные ресурсы представлены в Республике Беларусь собственными месторождениями, что может позволить снизить импортную составляющую в платежном балансе [1].

Из графика экспорта (рис. 2) виден рост тренда соли, графита природного, кварца, кварцита, каолина и каолиновых глины. Снижение происходит по сере и природным пескам.

Отношение отрицательного сальдо торгового баланса, несмотря на увеличивающийся отрыв импорта над экспортом, а также качественные характеристики этого дефицита не могут не вызывать беспокойства.

Следует также отметить, что возможным источником профицита (уменьшения дефицита) и статьей экспорта являются природные ресурсы. Удельный рост экспорта природных ресурсов мог бы улучшить динамику экономического роста. Однако в этом для страны есть свои минусы – не стать сырьевой экономикой по примеру России.

В рамках технологического прогнозирования состояния и развития на перспективу основных показателей импорта и экспорта природных ресурсов в экономику Беларуси представляет определенный научно-практи-

ческий интерес прогнозные оценки для развития на перспективу наиболее важных для экономики и социального состояния страны, а именно: топливно-энергетических (ТЭР), минерально-сырьевых (МСР), водных (ВР) и земельных ресурсов (ЗР) в виде земельного фонда Беларуси [2–4].

В данной статье изложена наиболее ценная информация о структуре, составе, стоимости и объемах импорта минерально-сырьевых природных ресурсов, импортируемых субъектами хозяйствования в экономику Беларуси в январе – июле 2016 г. Данные предоставлены ГТК Республики Беларусь на основании распоряжения Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 13.01.2016 № 11-М в РУП «Научно-производственный центр по геологии» в 2016 г. Следует также подчеркнуть, что рассмотренная информация является достаточной по объему (динамике) для формирования временных рядов для прогнозных оценок их применения до 2020 г.

Заключение. Необходимо отметить, что на основании тренда объемов импорта минерально-сырьевых ресурсов в экономику Беларуси за 2010–2015 гг. (рис. 1 и 2) к 2020 г. произойдет существенное сокращение (практически в 3 раза) объемов импорта МСР по сравнению с 2013 г. и, соответственно, трехкратное снижение стоимости импортируемых МСР в экономику страны. Данная тенденция является позитивной и отражает государственную политику импортозамещения и рационального использования национальных природно-сырьевых ресурсов.

Литература

1. Ковхута А. М., Шакалов Л. А. Прогнозирование экспорта и импорта минеральных ресурсов Республики Беларусь до 2020 г. и его влияние на торговый баланс // *Новости науки и технологий*. 2013. № 1–2. С. 66–75.
2. Научно-практические принципы формирования и формализации прогнозных оценок основных критериальных показателей инновационного развития экономики Беларуси / И. В. Войтов [и др.] // *Новости науки и технологий*. 2013. № 1–2. С. 12–22.
3. Мировые тенденции анализа и оценок состояния и развития технологического прогнозирования и достижений промышленных производств / И. В. Войтов [и др.]; под ред. И. В. Войтова. Минск: БГУ, 2013. 472 с.
4. Методология развития инновационных производств на основе технологического прогнозирования и оценки использования природных ресурсов / И. В. Войтов [и др.]; под ред. И. В. Войтова. Минск: Беларус. навука, 2012. 439 с.

References

1. Kovkhuta A. M., Shakalov L. A. Prognostication of export and import of mineral resources of the Republic of Belarus to 2020 and his influence on balance of trade. *Novosti nauki i tekhnologiy* [News of science and technologies], 2013, no. 1–2, pp. 66–75 (In Russian).
2. Voitu I. V., Gatikh M. A., Boltrukovich P. I., Sidorova A. M. Scientific-practical principles of forming and formalization of prognosis estimations of basic criterion indexes of innovative development

of economy of Belarus. *Novosti nauki i tekhnologiy* [News of science and technologies], 2013, no. 1–2, pp. 12–22 (In Russian).

3. Voitau I. V., Gatikh M. A., Topol'tsev A. L., Khit'ko V. I. *Mirovyye tendentsii analiza i otsenok sostoyaniya i razvitiya tekhnologicheskogo prognozirovaniya i dostizheniy promyshlennykh proizvodstv* [World tendencies of analysis and estimations of the state and development of technological prognostication and achievements of industrial productions]. Minsk, BGU Publ., 2013. 472 p.

4. Voitau I. V., Gatikh M. A., Topol'tsev A. L., Pybak V. A. *Metodologiya razvitiya innovatsionnykh proizvodstv na osnove tekhnologicheskogo prognozirovaniya i otsenki ispol'zovaniya prirodnnykh resursov* [Methodology of development of innovative productions on the basis of technological prognostication and estimation of the use of natural resources]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2012. 439 p.

Информация об авторе

Войтов Игорь Витальевич – доктор технических наук, доцент, ректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rector@belstu.by

Information about the author

Voitau Ihar Vital'evich – DSc (Engineering), Associate Professor, Rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rector@belstu.by

Поступила 28.04.2017

УДК 324.354(478)+504.062

И. В. Войтов

Белорусский государственный технологический университет

**НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ, АНАЛИЗА
И ПРОГНОЗНЫХ ОЦЕНОК ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭКОЛОГИИ
И РЕСУРСОБЕСПЕЧЕННОСТИ ЭКОНОМИКИ БЕЛАРУСИ
НА 2015–2020 ГГ.**

В статье уделено большое внимание анализу за 2015 г. и прогнозным оценкам до 2020 г. состояния и использования в экономике Беларуси основных природных ресурсов (ПР), в первую очередь минерально-сырьевых, и продуктов их переработки в ведущих отраслях экономики страны.

Изложены методические принципы на основе анализа динамики основных массивов исходной информации для определения прогнозных оценок и весовых коэффициентов по уровню экономической значимости ПР и продуктов их переработки в ведущих отраслях экономики Беларуси.

Ключевые слова: показатели экологии и ресурсобеспеченности, природные ресурсы, минерально-сырьевые ресурсы.

I. V. Voitau

Belarusian State Technological University

**SCIENTIFIC AND PRACTICAL METHOD OF FORMATION,
THE ANALYSIS AND PROJECTIONS OF INDICATORS OF ECOLOGY
AND AVAILABILITY OF RESOURCES OF ECONOMY
OF BELARUS FOR 2015–2020**

The article focuses on analysis of the state for 2015 and forecast to 2020 the status and use of the main natural resources (NR) in the Belarusian economy, and, first of all, mineral raw materials and products of their processing in the leading sectors of the country's economy.

The methodical principles are outlined on the basis of the analysis of the dynamics of the main massifs of the initial information for the determination of forecast estimates and weighting coefficients by the level of economic importance of the NR and products of their processing in the leading sectors of the Belarusian economy.

Key words: indicators of ecology and availability of resources, natural resources, mineral raw material resources.

Введение. На современном этапе социально-экономического развития Беларуси стратегической задачей государственной политики является анализ состояния проблемы экологии и ресурсобеспеченности минерально-сырьевой продукцией за счет интенсивного развития собственной минерально-сырьевой базы.

Республика Беларусь по обеспеченности минерально-сырьевой продукцией может быть отнесена к государствам с импортозависимой моделью развития экономики. В реальной ситуации сложился значительный дисбаланс потребностей в минеральном сырье и возможностей их удовлетворения за счет собственной минерально-сырьевой базы.

Основная часть. Во исполнение поручения Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 13.01.2016 № 11-М в РУП «Научно-производственный центр по геологии» подготовлена обобщенная информация об итогах анализа состояния минерального сырья, исполь-

зуемого во внутренней и внешней торговле Беларуси в период действия Государственной программы освоения месторождений полезных ископаемых и развития минерально-сырьевой базы Республики Беларусь на 2011–2016 гг. с пролонгацией на перспективу до 2020 г., которая содержит комплекс следующих данных [1, 2]: статистические данные на 2015–2020 гг. об объемах производства промышленной продукции (ПП) (т, кг, м³), стоимости (долл. США) ПП, природного сырья (ПС) и продуктов его переработки (ППР), а также аналогичные показатели за 2015 г. (табл. 1–5).

Автором рассчитаны тренды весовых коэффициентов ВК₁–ВК₅ за вышеуказанные периоды, отражающие экономическую значимость отдельных показателей промышленной продукции (ВК₁), продуктов переработки нефти (ВК₂), веществ химической продукции (ВК₃), химических изделий и продуктов (ВК₄, ВК₅), приведенные в табл. 1–5 [1, 2] и на рис. 1–5.

Таблица 1

**Производство промышленной продукции в натуральном и стоимостном выражении
на 2015 г. по Республике Беларусь (по данным годовых отчетов) (тренд ВК₁)**

Наименование изделий	Единица измерения	Произведено в 2015 г.		BK ₁ , %
		в натуральном выражении	в фактических ценах, млн руб.	
Уголь каменный, лигнит, торф				
1. Торф	т	2 501 889	503 465	5,332
2. Торф топливный	т	1 432 842	15 214	0,160
3. Торф для сельского хозяйства	т	216 011	36 048	0,382
4. Брикеты и полубрикеты торфяные	т	820 234	434 270	4,600
Нефть сырая и природный газ, услуги в области добычи нефти и газа, кроме изыскательных				
5. Нефть сырая (природная смесь углеводородов), включая нефть, полученную из битуминозных материалов	тыс. т	1 645	5 410 151	57,310
6. Газ природный в газообразном состоянии	тыс. м ³	221 635	132	9,001
Продукция горнодобывающей промышленности прочая				
7. Мука известковая и доломитовая для известкования кислых почв	тыс. т	1 348	211 715	0,224
8. Мел	т	88 146	34 951	5,037
9. Пески строительные, такие как супеси (глинистые пески), пески пектиновые, пески полевошпатовых пород	тыс. м ³	16 097	518 254	5,490
10. Каменная крошка и каменный порошок, галька, гравий, щебень или дробленый камень	тыс. м ³	23 504	1 831 319	19,400
11. Соль пищевая	т	429 400	429 396	4,550
12. Соль кормовая	т	70 601	15 144	0,160
Итого			9 440 059	

Таблица 2

**Производство продуктов переработки нефти в натуральном и стоимостном выражении
на 2015 г. по Республике Беларусь (по данным годовых отчетов) (тренд ВК₂)**

Наименование изделий	Единица измерения	Произведено в 2015 г.		ВК ₂ , %
		в натуральном выражении	в фактических ценах, млн руб.	
1. Соль для промышленных целей	т	1 320 546	399 927	0,000
Кокс, продукты переработки нефти и ядерное топливо				
2. Первичная переработка нефти	т	22 288 948	—	—
3. Продукты переработки нефти	т	19 876 629	60 643 499	37,060
4. Бензин моторный (с температурой перегонки 30–220°C) для двигателей с искровым зажиганием с содержанием свинца не более 0,013 г/л, без добавок TEL или TML	т	3 945 208	—	8,041
5. Керосин, включая реактивное топливо типа керосина (с температурой перегонки 150–300°C)	т	349 496	13 157 818	1,321
6. Газойли (дизельное топливо)	т	8 809 846	2 161 006	21,263
7. Топливо дизельное (с температурой перегонки 180–380°C) для автомобильного и железнодорожного транспорта	т	7 989 352	34 793 231	19,159
8. Топливо нефтяное (мазут), не включенное в другие группировки	т	5 915 295	31 350 510	5,113
9. Топливо нефтяное (мазут) с содержанием серы более 1%	т	5 875 017	8 366 872	1,911
10. Масла смазочные (жидкие нефтяные дистилляты, содержащие не менее 70% нефтепродуктов, получаемые перегонкой сырой нефти), включая моторные, технические и смазывающие масла	т	92 380	3 126 489	0,476
11. Газы нефтяные и прочие газообразные углеводороды, кроме природного газа	т	648 465	778 766	1,780
12. Битумы нефтяной и сланцевый	т	578 232	2 913 061	0,820
<i>Итого</i>			163 633 443	

Таблица 3

Производство химических веществ и химических продуктов в натуральном и стоимостном выражении на 2015 г. по Республике Беларусь (по данным годовых отчетов) (тренд ВК₃)

Наименование изделий	Единица измерения	Произведено в 2015 г.		ВК ₃ , %
		в натуральном выражении	в фактических ценах, млн руб.	
Вещества химические, химические продукты и химические волокна				
1. Сера очищенная, кроме сублимированной, осажденной и коллоидной	т	70 379	20 624	0,023
2. Углеводороды ациклические	т	237 849	7 897	0,009
3. Этилен	т	139 964	828	0,001
4. Углеводороды циклические	т	202 298	1 009 820	1,146
5. Бензол	т	124 815	823 004	0,934
6. Удобрения минеральные или химические (в пересчете на 100% питательных веществ)	т	7 368 222	35 852 102	40,695
7. Аммиак	т	1 063 590	232 105	4,263
8. Удобрения азотные минеральные или химические (в пересчете на 100% азота)	т	841 911	5 909 951	6,703
9. Удобрения калийные минеральные или химические (в пересчете на 100% K ₂ O)	т	6 339 990	27 955 697	30,732
10. Удобрения фосфатные минеральные или химические (в пересчете на 100% P ₂ O ₅)	т	186 321	1 986 454	2,255
11. Пластмассы в первичных формах	т	467 354	4 944 912	2,618
12. Полимеры этилена в первичных формах	т	136 350	1 993 232	2,262
13. Полиэтилентерефталат в первичных формах	т	155 998	1 323 505	1,502
14. Полиамиды в первичных формах	т	95 750	1 230 126	5,396
15. Пестициды и прочие агрохимические продукты, расфасованные в формы или упаковки для розничной торговли либо представленные в виде готовых препаратов или изделий	т	67 614	1 605 792	1,823
16. Краски, лаки, эмали и аналогичные покрытия, типографская краска и мастики	т	183 001	2 524 889	2,866
17. Краски, лаки, грунтовки и аналогичные покрытия на основе полимеров, диспергированные или растворенные в водной среде	т	40 370	678 006	0,770
Итого			88 098 944	

Таблица 4

Производство химических веществ и химических продуктов в натуральном и стоимостном выражении на 2015 г. по Республике Беларусь (по данным годовых отчетов) (тренд ВК₄)

Наименование изделий	Единица измерения	Произведено в 2015 г.		ВК ₄ , %
		в натуральном выражении	в фактических ценах, млн руб.	
Вещества химические, химические продукты и химические волокна				
1. Краски, лаки и аналогичные покрытия на основе синтетических полимеров или химически модифицированных природных полимеров, диспергированные или растворенные в летучих органических растворителях	т	98 912	1 546 559	4,296
2. Краски и лаки, сиккативы готовые	т	35 508	294 575	0,818
3. Лекарственные средства	млн руб.	4 760 957	4 726 992	13,132
4. Лекарственные средства и препараты фармацевтические прочие, применяемые в ветеринарии	млн руб.	634 019	634 019	1,761
5. Лекарственные средства, содержащие пенициллин или прочие антибиотики	тыс. ампул	23 938	31 387	0,687
6. Лекарственные средства, содержащие пенициллин или прочие антибиотики	тыс. флаконов	46 640	465 282	1,293
7. Лекарственные средства, содержащие гормоны, но не содержащие антибиотиков	тыс. ампул	15 858	21 108	0,059

Окончание табл. 4

Наименование изделий	Единица измерения	Произведено в 2015 г.		ВК ₄ , %
		в натуральном выражении	в фактических ценах, млн руб.	
8. Лекарственные средства, содержащие гормоны, но не содержащие антибиотиков	тыс. флаконов	1 278	47 074	0,131
9. Лекарственные средства, содержащие алкалоиды или их производные, витамины, но не содержащие гормонов или антибиотиков; лекарственные средства прочие	тыс. ампул	593 586	715 850	2,000
10. Сыворотки и вакцины, применяемые в ветеринарии	тыс. доз	10 393	24 279	0,067
11. Вата, марля, бинты и аналогичные материалы, содержащие фармацевтические вещества; вата, марля, бинты, расфасованные для розничной торговли, не включенные в другие группировки	тыс. шт.	38 373	108 955	0,303
12. Мыло и органические поверхностно-активные вещества для использования в качестве мыла	т	10 707	154 067	0,430
13. Мыло и органические поверхностно-активные вещества в форме брусков, кусков для использования в туалетных целях	т	2 370	53 212	0,148
<i>Итого</i>			7 376 518	

Таблица 5

Производство химических веществ и химических продуктов в натуральном и стоимостном выражении на 2015 г. по Республике Беларусь (по данным годовых отчетов) (тренд ВК₅)

Наименование изделий	Единица измерения	Произведено в 2015 г.		BK ₅ , %
		в натуральном выражении	в фактических ценах, млн руб.	
Вещества химические, химические продукты и химические волокна				
1. Мыло и органические поверхностно-активные вещества в форме брусков, кусков хозяйственные	т	5 234	57 414	0,159
2. Средства моющие и чистящие	т	50 886	530 976	1,475
3. Духи и туалетная вода	кг	360 911	164 572	0,457
4. Косметические средства для ухода за кожей, декоративная косметика	кг	4 268 513	555 004	1,542
5. Средства для волос	кг	19 505 060	497 079	1,381
6. Средства гигиены полости рта и зубов, включая фиксирующие порошки для зубных протезов	кг	1 230 405	45 549	0,127
7. Пасты зубные и порошки для чистки зубов	кг	892 266	36 550	0,102
8. Клеи и желатины	т	5 644	163 162	0,453
9. Волокна химические	т	190 637	3 851 234	10,699
10. Волокна синтетические	т	190 542	3 850 928	10,699
Изделия резиновые и пластмассовые				
11. Шины резиновые пневматические новые	шт.	5 011 965	5 707 498	15,856
12. Трубы, трубки, рукава и шланги из резины, кроме эбонита	км	12 793	171 087	0,475
13. Трубы, трубки, рукава и шланги и их фитинги из пластмасс	т	29 242	655 583	1,821
14. Плиты, листы, пленка, фольга и полосы из пластмасс, не армированные или не комбинированные с другими материалами	т	123 033	3 469 626	9,639
15. Изделия упаковочные из пластмасс	тыс. шт.	10 832 175	5 003 982	13,901
16. Ванны, раковины для умывальников, унитазы и крышки для унитазов, смывные бачки и аналогичные санитарно-технические изделия из пластмасс	шт.	1 071 174	103 275	0,287
17. Окна и оконные коробки, подоконники из пластмасс	м ²	2 223 265	1 990 869	5,531
18. Двери и дверные коробки из пластмасс	м ²	236 590	318 803	0,886
Итого			35 996 530	



Рис. 1. Тренд весовых коэффициентов (БК₁), отражающий производство промышленной продукции в натуральном и стоимостном выражении на 2015 г. по Республике Беларусь



Рис. 2. Тренд весовых коэффициентов (БК₂), отражающий производство продуктов переработки нефти в натуральном и стоимостном выражении на 2015 г. по Республике Беларусь

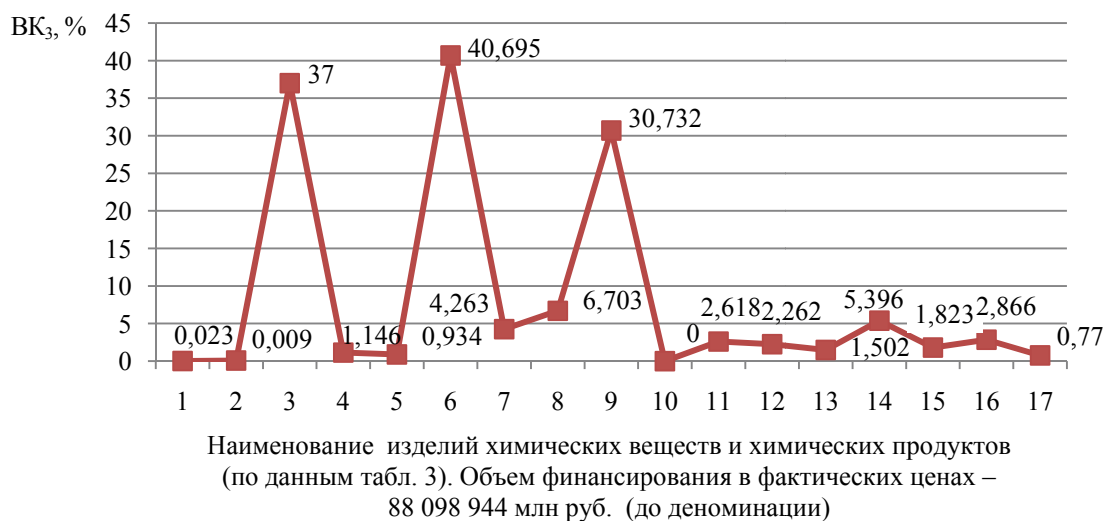
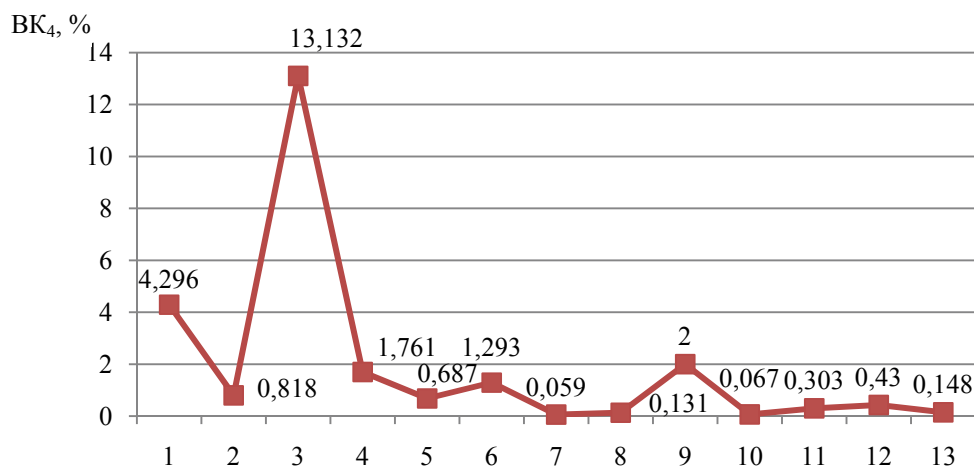
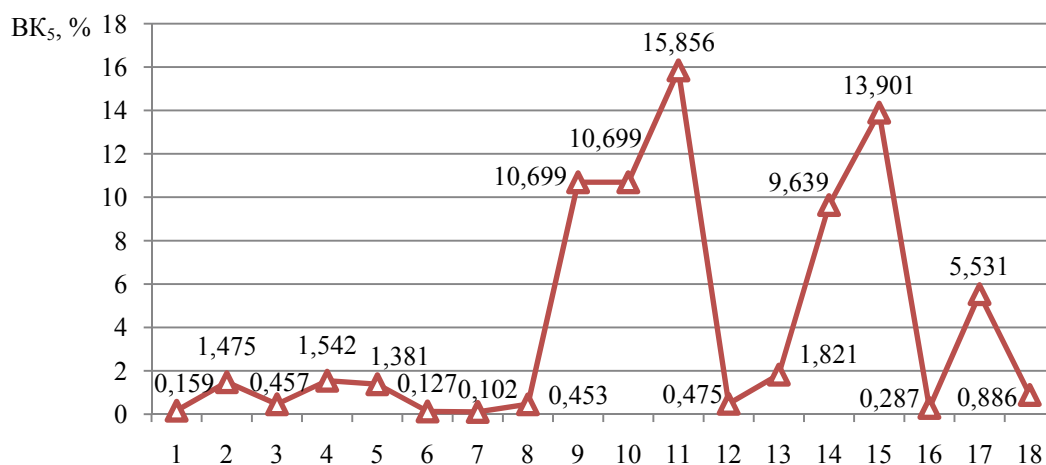


Рис. 3. Тренд весовых коэффициентов (БК₃), отражающий производство химических веществ и химических продуктов в натуральном и стоимостном выражении на 2015 г. по Республике Беларусь



Наименование изделий химических веществ и химических продуктов
(по данным табл. 4). Объем финансирования в фактических ценах –
7 376 518 млн руб. (до деноминации)

Рис. 4. Тренд весовых коэффициентов (ВК₄), отражающий производство химических веществ и химических продуктов в натуральном и стоимостном выражении на 2015 г. по Республике Беларусь



Наименование изделий химических веществ и химических продуктов
(по данным табл. 5). Объем финансирования в фактических ценах –
35 996 530 млн руб. (до деноминации)

Рис. 5. Тренд весовых коэффициентов (ВК₅), отражающий производство химических веществ и химических продуктов в натуральном и стоимостном выражении на 2015 г. по Республике Беларусь

Весовые коэффициенты (ВК) каждого из продуктов, представленных в табл. 1–5 (см. на с. 31–33), рассчитаны по формуле

$$\sum_{i=1}^{n_1} b_{in1}^{\text{ПР}} = \sum_{i=1}^{n_1} \frac{Q_{\text{ПР}}}{Q_{\text{обПР}}} \sum_{i=1}^{n_1} b_{in1}^{\text{ПР}} \cdot 100\%,$$

где $b_{in1}^{\text{ПР}}$ – единица измерения ПП, ПР и продуктов их переработки, %; $Q_{\text{ПР}}$ – объем финансирования каждого из ПП, ПР и продуктов их переработки, долл. США; $Q_{\text{обПР}}$ – общий объем финансирования ПП, ПР и продуктов их пере-

работки, равный 57 167 596 193 долл. США; n_1 – количество ПП, ПР и продуктов их переработки.

Анализируя показатели табл. 1–5, следует отметить большой объем ПП, ПР и продуктов их переработки, который считается наиболее важной частью всей внутренней и внешней торговли Республики Беларусь и является исходным объемом последних в процессах экспорта и импорта за 2016–2020 гг.

Как следует из табл. 1–5, в которых обобщены объемы и значения весовых коэффициентов (ВК) как функций экономической

значимости (ЭЗ) каждого из ПП, ПР и ППР во внутренней и внешней торговле Беларуси, значения b_{in}^{PP} отличаются широким спектром показателей. Наиболее значимые из них – нефть сырая и продукты ее переработки (нефтепродукты), газойли, газ природный, электроэнергия и др. Другие значения b_{in}^{PP} (ПП, ПР и ППР) в рамках торговли вносят существенный вклад в состав ВВП страны.

В настоящее время перед Республикой Беларусь стоит задача увеличить выпуск высокотехнологичных и экономически эффективных товаров, что и обуславливает необходимость разработки и применения методологии оценки,

анализа и оптимизации основных параметров инновационных производств. К последним мы относим показатели по экологии, ресурсобеспеченности, энергоэффективности, безотходности и др.

Заключение. В данной статье отражена новая методология прогнозирования, основанная на применении методов аппроксимации и теории нечетких множеств, предложенная в [1]. Автором разработаны прогнозы изменения показателей запасов и потребления основных природных ресурсов, а также производства важнейших видов промышленной продукции в стране за 2015 г. с прогнозом до 2020 г.

Литература

1. Методология развития инновационных производств на основе технологического прогнозирования и оценки использования природных ресурсов / И. В. Войтов [и др.]; под ред. И. В. Войтова. Минск: Беларус. навука, 2012. 439 с.
2. Ковхута А. М., Шакалов Л. А. Прогнозирование экспорта и импорта минеральных ресурсов Республики Беларусь до 2020 г. и его влияние на торговый баланс // Новости науки и технологий. 2013. № 1–2. С. 66–75.

References

1. Voitau I. V., Gatikh M. A., Topol'tsev A. L., Pybak V. A. *Metodologiya razvitiya innovatsionnykh proizvodstv na osnove tekhnologicheskogo prognozirovaniya i otsenki ispol'zovaniya prirodnnykh resursov* [Methodology of development of innovative productions on the basis of technological prognostication and estimation of the use of natural resources]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2012. 439 p.
2. Kovkhuto A. M., Shakalov L. A. Prognostication of export and import of mineral resources of the Republic of Belarus to 2020 and his influence on balance of trade. *Novosti nauki i tekhnologiy* [News of science and technologies], 2013, no. 1–2, pp. 66–75 (In Russian).

Информация об авторе

Войтов Игорь Витальевич – доктор технических наук, доцент, ректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rector@belstu.by

Information about the author

Voitau Ihar Vital'evich – DSc (Engineering), Associate Professor, Rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rector@belstu.by

Поступила 28.04.2017

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 630*863

А. А. Богданович, Л. А. Конопелько, В. С. Болтовский
Белорусский государственный технологический университет

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СОЛОМЫ ЗЕРНОВЫХ И МАСЛИЧНЫХ КУЛЬТУР, РАЙОНИРОВАННЫХ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ, И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Определен компонентный состав соломы различных видов и сортов, районированных в Республике Беларусь: пшеницы озимой сорта «Ода» и яровой сорта «Любава», ячменя озимого сорта «Цендерелла» и ярового сорта «Водар», тритикале озимого сорта «Прометей», а также рапса озимого сорта «Лидер» и ярового сорта «Прамень». Установлено, что суммарное содержание полисахаридов в соломе различных видов и сортов зерновых (54,0–63,1%) и масличных (58,5–60,3%) культур отличается несущественно и соответствует содержанию в древесине наиболее распространенных пород (64,3–65,5%), что позволяет использовать ее в качестве сырья для химической и микробиологической переработки. Рассмотрены основные направления использования и переработки соломы и приведены рекомендации по наиболее перспективным из них. Показано, что, наряду с традиционными направлениями ее использования в натуральном виде, в качестве удобрения, для изготовления топливных брикетов и пеллет и т. д., одним из перспективных направлений является ее гидролитическая и микробиологическая переработка с получением этилового спирта, белоксодержащих кормовых добавок и других продуктов.

Ключевые слова: солома, компонентный состав, предварительная обработка, переработка.

A. A. Bogdanovich, L. A. Konopelko, V. S. Boltovskiy
Belarusian State Technological University

IDENTIFICATION OF THE COMPONENT CEREAL STRAW AND OILSEEDS, ZONED IN THE REPUBLIC OF BELARUS AND FUTURE DIRECTIONS OF ITS PROCESSING

Composition of the straw of different species and varieties zoned in Belarus: winter wheat varieties “Ode” and spring varieties of “Lyubava”, winter barley varieties “Tsenderella” and spring varieties “Vodar”, triticale winter varieties of “Prometheus” and winter rape varieties of “Leader” and spring varieties “Pramen”. It is found that the total content of polysaccharides in the straw of various species and varieties of cereals (54.0–63.1%) and oil (58.5–60.3%) cultures differ insignificantly and matches the content of the most common species (64.3–65.5%) in wood, that allows to use it as raw material for chemical and microbiological treatment. The main directions of the use and processing of straw and provides recommendations on the most promising ones. It is shown that in addition to traditional areas of use in its natural form as fertilizer for the manufacture of fuel briquettes and pellets and the other, one of the promising areas is its hydrolytic and microbial processing to yield ethyl alcohol, protein-containing feed additives and others products.

Key words: straw, component composition, pre-treatment, processing.

Введение. В настоящее время во многих странах мира существенно возросла активность разработки технологий получения различных продуктов на основе растительной биомассы, так как основные компоненты, входящие в ее состав, являются ценным сырьем для получения моносахаридов, кормового белка, этилового спирта (в том числе топливного этанола для автотранспорта), фурфурола, ксилита и других ценных веществ и продуктов для использова-

ния в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Основными видами растительной биомассы в Республике Беларусь, перспективными для крупномасштабного использования при химической и микробиологической переработке, являются древесина, древесно-кустарниковая растительность, растительные отходы сельскохозяйственного производства, верховой слабо-разложившийся торф [1].

Из растительных отходов сельскохозяйственного производства наиболее характерны для Республики Беларусь костра льна, лузга подсолнечника и гречки, солома различных зерновых и масличных культур, стержни кукурузных початков и стебли кукурузы.

Наибольшие посевные площади зерновых культур Республики Беларусь занимают пшеница (737 тыс. га), тритикале (513 тыс. га), ячмень (507 тыс. га) и рожь (252 тыс. га) при общей посевной площади зерновых и зернобобовых культур 2406 тыс. га [2].

В Республике Беларусь ежегодно образуется значительное количество целлюлозосодержащих отходов сельскохозяйственного производства – более 8 млн. т соломы зерновых культур и 1 млн. т рапсовой соломы [2], из которых около 3–4 млн. т используется на корм для животных, а остальное количество является отходом. Также образуется около 1,2–1,4 млн. т листостебельной массы кукурузы, возделываемой на зерно, 90 тыс. т костры льна и других, утилизация и глубокая переработка которых с целью получения продукции, востребованной в различных отраслях народного хозяйства, является актуальной задачей.

Широкому применению растительных сельскохозяйственных отходов в промышленности препятствует широкая разбросанность по территории и трудность транспортировки, сезонность заготовок, что влечет за собой необходимость хранения большого количества запасов сырья, которое со временем теряет свои товарные свойства в результате протекающих биохимических процессов. При использовании такого сырья в промышленных масштабах необходимо применение аппаратов большого объема из-за малой насыпной плотности даже измельченного сырья [1].

Перспектива применения этих ресурсов и выбор рациональных направлений их промышленной переработки существенно зависят от их состава.

Основная часть. В качестве объектов исследования использовали солому зерновых (пшеницы

озимой сорта «Ода» и яровой сорта «Любава», ячменя озимого сорта «Цендерелла» и ярового сорта «Водар», тритикале озимого сорта «Прометей») и масличных (рапса озимого сорта «Лидер» и ярового сорта «Прамень») культур, предоставленную НПЦ «Институт растениеводства Национальной академии наук Беларуси».

Солому измельчали на лабораторной мельнице и фракционировали на ситах.

Для определения компонентного состава использовали солому воздушно-сухой влажности (6–9%) с размером частиц 1–2 мм.

В исходной соломе данных сортов определяли содержание основных компонентов стандартными методами [3]:

- золы методом сжигания;
- легко- и трудногидролизуемых полисахаридов по содержанию редуцирующих веществ после гидролиза;
- целлюлозы азотно-спиртовым методом;
- пентозанов бромид-броматным методом;
- лигнина сернокислотным методом с использованием 72%-ной серной кислоты.

Полученные результаты пересчитывали на абсолютно сухую массу вещества.

Результаты определения компонентного состава соломы различных видов и сортов приведены в таблице.

Как видно из таблицы, суммарное содержание полисахаридов в соломе различных видов и сортов зерновых (54,0–63,1%) и масличных (58,5–60,3%) культур отличается несущественно и соответствует содержанию в древесине наиболее распространенных лиственных пород (64,3–65,5%) [4], что позволяет использовать ее в качестве сырья для химической и микробиологической переработки.

Высокое содержание пентозанов в соломе позволяет применять ее в гидролизном производстве для получения фурфурола, а суммарное содержание полисахаридов, в том числе легкогидролизуемых, – для производства растительно-углеводных белковых кормовых добавок в процессе прямой биоконверсии микроорганизмами.

Компонентный состав различных видов и сортов соломы

Показатель	Содержание, % от массы а. с. соломы						
	пшеничная		тритикале	ячменная		рапсовая	
	озимая	яровая		озимая	яровая	озимая	яровая
Полисахариды:							
– легкогидролизуемые	25,5	25,4	17,0	24,2	28,3	28,5	29,9
– трудногидролизуемые	32,1	31,2	37,0	33,2	34,8	31,8	28,6
Целлюлоза	40,9	37,2	37,6	44,4	38,8	33,7	32,8
Пентозаны	21,8	21,6	12,9	24,2	20,1	25,4	25,9
Сумма полисахаридов	57,6	56,6	54,0	57,4	63,1	60,3	58,5
Лигнин	24,43	17,8	19,2	19,3	19,0	17,4	22,5
Зольность	3,6	3,1	5,5	6,6	5,1	6,7	4,5

Основным по количественному содержанию биополимерным компонентом соломы, как и других видов растительного сырья, является целлюлоза. Именно свойства (физические, физико-химические и химические) и строение (форма макромолекул, надмолекулярная структура) целлюлозы во многом определяют возможность переработки соломы химическими и микробиологическими способами.

Особенности надмолекулярной структуры целлюлозы обуславливают ее устойчивость при воздействии на нее ферментов или химических агентов при гидролитической переработке. Природная целлюлоза обладает кристаллической структурой, характеризующейся высоким индексом кристалличности, что затрудняет ее биodeградацию и химическую переработку. Кроме того, биоконверсии растительного сырья препятствует содержание в нем лигнина [5, 6].

Помимо компонентного состава растительной биомассы (в том числе соломы) при решении вопроса о рациональных направлениях ее использования важное значение имеют экономическая целесообразность (стоимость сырья, его запасы и концентрирование в районе расположения перерабатывающих предприятий) и технологические свойства.

Химический состав соломы характеризуется высоким содержанием безазотистых веществ и низким – азота и минеральных элементов. В среднем в сухом веществе соломы злаковых культур содержится 0,5% азота, 0,25% фосфора, 0,8% калия и 35–40% углерода. Имеется также некоторое количество кальция, магния, серы и микроэлементов (бор, медь, молибден, цинк, кобальт и др.) [7], что обуславливает возможность ее применения в качестве удобрения.

Использование соломы как субстрата для твердофазной ферментации микроорганизмами с целью повышения перевариваемости и содержания белка обеспечивает возможность получения растительных углеводно-белковых кормовых добавок [8].

Рост цен на традиционные энергоносители и ужесточение экологических требований к энергетическим установкам обуславливают интерес к использованию в качестве топлива биомассы, в том числе соломы. Элементный состав соломы и теплота ее сгорания несущественно отличаются от соответствующих показателей для древесины, хотя теплота сгорания соломы ниже, чем у сухой древесины. С другой стороны, с учетом обычной для соломы влажности (ниже 20%) теплота сгорания соломы оказывается выше, чем у древесной щепы. Основной проблемой при использовании соломы в качестве топлива является ее низкая насыпная плотность (30–40 кг/м³), что повышает стои-

мость транспортировки и хранения соломы, а также усложняет систему ее подачи в топку котла. Кроме того, для сжигания соломы требуются котлы, имеющие специальную конструкцию, учитывающую особенности данного вида топлива [9].

При осуществлении химической (гидролитической) переработки соломы необходимо применение повышенных температур и катализаторов, а при микробиологической – предварительная обработка для увеличения реакционной способности целлюлозы (разрушение кристаллической структуры целлюлозы и (или) удаление лигнина). Происходит также увеличение поверхности целлюлозы, что приводит к повышению скорости гидролиза [10] и частичной деполимеризации целлюлозы, растворению гемицеллюлоз и (или) лигнина, изменению его структуры.

Реакционная способность лигноцеллюлозной биомассы при ферментативной обработке в существенной степени зависит от относительного содержания целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, что определяется видом сырья.

Предварительная обработка лигноцеллюлозной биомассы является одной из наиболее важных стадий ее переработки. Она должна обеспечивать максимально возможную декристаллизацию целлюлозы, эффективное удаление лигнина, создание хорошо развитой поверхности, обеспечивающей ее доступность для ферментов и химических веществ; не должна приводить к образованию ингибиторов процесса, уменьшать объемную плотность субстрата, вызывать загрязнения окружающей среды; должна быть достаточно экономичной. В настоящее время применяются разнообразные (механические, физические, химические, биологические и комбинированные) способы предварительной обработки различных видов лигноцеллюлозной растительной биомассы. При выборе способа предварительной обработки необходимо учитывать компонентный состав и структуру сырья, материальные и энергетические затраты на процесс и его эффективность [10].

Более эффективны комбинированные методы предварительной обработки (физико-химические, термokatалитические и др.). Данные способы основаны на совместном варьировании параметров процесса и использовании химических соединений для воздействия одновременно на физические и химические свойства биомассы. Они достаточно эффективны, но увеличение количества операций делает их менее технологичными, чем отдельные методы их обработки.

Эффективным способом комплексной переработки биополимерных компонентов лигноцеллюлозной растительной биомассы, в том

числе соломы, считается сочетание кислотного и ферментативного гидролиза [1, 11].

В ходе проведенных исследований выявлено, что наиболее эффективной является термокаталитическая обработка соломы при атмосферном давлении и температуре 100°C в присутствии 0,5%-ной серной кислоты при продолжительности 6 ч, которая обеспечивает повышение выхода редуцирующих веществ при ее твердофазной ферментации ферментными препаратами OPTIMASH VR и Laminex 750.

Наиболее эффективно процесс ферментативного гидролиза пшеничной соломы методом твердофазной ферментации осуществляется при использовании ферментного препарата Laminex 750. Выход редуцирующих веществ после ферментативного гидролиза при температуре 70°C исходной соломы составил 2,84%, а предварительно обработанной – 11,8%.

Комплексная термокаталитическая и ферментативная обработка соломы позволяет получить высокий суммарный выход редуци-

рующих веществ для последующей биотехнологической переработки.

Заключение. Определен компонентный состав соломы различных видов и сортов, районированных в Республике Беларусь.

Установлено, что суммарное содержание полисахаридов в соломе различных видов и сортов зерновых (54,0–63,1%) и масличных (58,5–60,3%) культур отличается несущественно и соответствует содержанию в древесине наиболее распространенных лиственных пород, что позволяет использовать ее в качестве сырья для химической и микробиологической переработки.

Одним из перспективных направлений переработки соломы является ее комплексная гидролитическая переработка – кислотный гидролиз гемицеллюлоз и ферментативный гидролиз целлюлогина с ферментацией моносахаридов в этиловый спирт или его биоконверсия для получения белоксодержащих кормовых добавок.

Литература

1. Болтовский В. С. Теория и технология комплексной гидролитической переработки растительной биомассы. Минск: БГТУ, 2014. 267 с.
2. Статистический ежегодник Республики Беларусь / редкол.: И. В. Медведева [и др.]. Минск: Нац. стат. комитет Респ. Беларусь, 2016. 518 с.
3. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
4. Холькин Ю. И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная пром-сть, 1989. 496 с.
5. Алешина Л. А., Мелех Н. В., Фофанов А. Д. Исследование структуры целлюлоз и лигнинов различного происхождения // Химия растительного сырья. 2005. № 3. С. 31–59.
6. Коваленко В. И. Кристаллическая целлюлоза: структура и водородные связи // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 3. С. 261–272.
7. Неорганические компоненты соломы и шелухи овса / Л. А. Земнухова [и др.] // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 147–152.
8. Лобанок А. Г., Бабицкая В. Г., Богдановская Ж. Н. Микробный синтез на основе целлюлозы. Белок и другие ценные продукты. Минск: Наука и техника, 1988. 261 с.
9. Производство топливных брикетов // Нац. интернет-портал Респ. Беларусь. Минск, 2003. URL: <http://www.brikk.info> (дата обращения: 18.02.2017).
10. Сеницын А. П. Сравнительное изучение влияния различных видов предобработки на скорость ферментативного гидролиза природных целлюлозосодержащих материалов // Химия древесины. 1984. № 5. С. 60–71.
11. Солома – отход агропромышленного комплекса как перспективное сырье для получения кормовых и белковых препаратов / Р. Т. Валеева [и др.] // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19, № 6. С. 137–140.

References

1. Boltovskiy V. S. *Teoriya i tekhnologiya kompleksnoy gidroliticheskoy pererabotki rastitel'noy biomassy* [Theory and technology of complex processing of plant biomass hydrolysis]. Minsk, BSTU Publ., 2014. 267 p.
2. *Statisticheskiy ezhegodnik Respubliki Belarus'* [Statistical yearbook of the Republic of Belarus]. Minsk, Natsional'nyy statisticheskiy komitet Respubliki Belarus' Publ., 2016. 518 p.
3. Obolenskaya A. V., El'nitskaya Z. P., Leonovich A. A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, Ekologiya Publ., 1991. 320 p.
4. Hol'kin Yu. I. *Tekhnologiya gidroliznykh proizvodstv* [Hydrolysis technology industries]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1989. 496 p.

5. Aleshina L. A., Melekh N. V., Fofanov A. D. Investigation of the structure of celluloses and lignins of different origin. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2005, no. 3, pp. 31–59 (In Russian).
6. Kovalenko V. I. Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds. *Uspekhi khimii* [Success of chemistry], 2010, vol. 79, no. 3, pp. 261–272 (In Russian).
7. Zemnukhova L. A., Budaeva V. V., Fedorishcheva G. A., Kaydalova T. A., Kurilenko L. N., Shkorina E. D., Il'yasov S. G. Inorganic components of straw and oat hulls. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2009, no. 1, pp. 147–152 (In Russian).
8. Lobanok A. G., Babitskaya V. G., Bogdanovskaya Zh. N. *Mikrobnyy sintez na osnove tsellyulozy. Belok i drugiye tsennyye produkty* [Microbial synthesis of cellulose. Protein other valuable products]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1988. 261 p.
9. *Proizvodstvo toplivnykh briкетов* [Production of fuel briquettes]. Available at: <http://www.brikk.info> (accessed 18.02.2017).
10. Sinitsyn A. P. Comparative study of the effect of different types of pre-treatment on the rate of enzymatic hydrolysis of natural cellulose materials. *Khimiya drevesiny* [Wood chemistry], 1984, no. 5, pp. 60–71 (In Russian).
11. Valeeva R. T., Krasil'nikova O. V., Shurbina M. Yu., Nuretdinova E. I. Straw – waste agro-industrial complex as a promising raw material for feed and protein drugs. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Journal of university of technology], 2016, vol. 19, no. 6, pp. 137–140 (In Russian).

Информация об авторах

Богданович Анна Анатольевна – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bogdanovich.ania@yandex.ru

Конопелько Лидия Александровна – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kanapelka.lidziya@gmail.com

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 authors

Bogdanovich Anna Anatol'yevna – Master's degree student. Belarusian State Technological University. (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bogdanovich.ania@yandex.ru

Konopelko Lidiya Aleksandrovna – Master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kanapelka.lidziya@gmail.com

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 03.05.2017

УДК 549.5:54–165:536.21:536.413:537.31/32

Л. А. Башкиров, А. А. Глинская, И. А. Великанова, Г. П. Дудчик

Белорусский государственный технологический университет

**СИНТЕЗ НОВЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА
ВИСМУТА BiFeO_3 СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ФЕРРИТОВ ВИСМУТА ДРУГИХ СТРУКТУР**

Методом твердофазных реакций были впервые синтезированы твердые растворы мультиферроиков состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0,05; 0,1$) с использованием прекурсоров – ферритов состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 . Для синтеза мультиферроиков порошки прекурсоров и оксида висмута смешивались в стехиометрических соотношениях согласно реакции $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ и отжигались при различных температурно-временных режимах. Анализ дифрактограмм полученных мультиферроиков подтвердил, что поликристаллические образцы $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ имели кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, обожженных при $T = 830^\circ\text{C}$ и при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, показали наличие следовых количеств примесных фаз – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. При более длительном времени обжига (4 ч при $T = 900^\circ\text{C}$) синтезированы однофазные образцы $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$. Однофазные образцы $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ получены обжигом при $T = 900^\circ\text{C}$ на протяжении 30 мин. Образец $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, синтезированный при $T = 830^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, был однофазным. На рентгенограммах образцов, полученных при двух других режимах ($T = 830^\circ\text{C}$, 4 ч и $T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч), также отсутствовали рефлексы примесных фаз – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, но интенсивность рентгеновских линий была несколько ниже, что связано, очевидно, с близостью температур обжига к температурам плавления соединений $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (960°C) и BiFeO_3 (930°C) и более длительным временем обжига.

Таким образом, разработан новый, достаточно технологичный метод синтеза твердых растворов на основе феррита висмута BiFeO_3 состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0,05; 0,1$) по реакции $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$, не приводящий к образованию примесных фаз – антиферромагнитной $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

Ключевые слова: замещенные мультиферроики, ферриты, твердофазный метод, твердые растворы, прекурсоры.

L. A. Bashkirov, A. A. Glinskaya, I. A. Velikanova, G. P. Dudchik

Belarusian State Technological University

**SYNTHESIS OF MULTIFERROICS ON THE BASE OF BITHMUS FERRITE BiFeO_3
WITH THE STRUCTURE OF PEROVSKITE USING FERRITES OF OTHER
CRYSTAL STRUCTURES AS PRECURSORS AND THE OXIDE OF Bi_2O_3**

Solid solutions of substituted multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0.05; 0.1$) were synthesized by means of the solid-state reactions method using $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0.2; 0.4$) as precursors and the oxide of Bi_2O_3 . For the synthesis of the multiferroics powders of $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ precursors and Bi_2O_3 oxide were mixed in a stoichiometric ratio according to the reaction $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ and calcined at different time-temperature regimes. Analysis of the diffractions patterns of substituted multiferroics showed that the samples $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ had crystal structure of rhombohedrally distorted perovskite. Diffractograms of the $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, calcined at $T = 830^\circ\text{C}$ and $T = 900^\circ\text{C}$ for 30 min, indicated trace amounts of impurity phases such as $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ mullite phase and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ sillenite phase. Synthesis conducted at longer firing time (4 h at $T = 900^\circ\text{C}$) led to the production of the single-phase samples $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$. The single-phase samples $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ had been product at $T = 900^\circ\text{C}$, 30 min. The single-phase samples $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ had been product at $T = 830^\circ\text{C}$, 30 min. Diffractograms of the $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, calcined at $T = 830^\circ\text{C}$ for 4 h and $T = 900^\circ\text{C}$ for 4 h, not indicated impurity phases, but the reflexes' intensity was slightly lower possible because of the closeness of the melting points to the $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (960°C) and BiFeO_3 (930°C) to the firing temperature and the longer firing time.

Thus we proposed a new method for preparation of substituted multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0.05; 0.1$) in accordance with the reaction $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$. This method led to the production of the single-phase samples free from $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ anti-ferromagnetic and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ paramagnetic impurity phases.

Key words: substituted multiferroics, ferrites, solid-phase method, solid solution, precursors.

Введение. На кафедре физической и коллоидной химии БГТУ более 10 лет ведутся исследования сегнетомагнетиков (СМ), или мультиферроиков (МФ), – веществ, сочетающих в себе в определенных условиях принципиально разные макросвойства – электрическую и магнитную упорядоченность. Мультиферроики способны откликаться одновременно на воздействие электрического и магнитного полей, в результате чего в них имеет место магнитоэлектрический эффект (МЭ-эффект) – возникновение намагниченности M под действием электрического поля с напряженностью E и возникновение электрической поляризации P под действием магнитного поля с напряженностью H . Явление МЭ-эффекта интенсивно исследуется в различных научных лабораториях мира уже несколько десятков лет, поскольку оно открывает возможность преобразовывать магнитное упорядочение или разупорядочение непосредственно в электрический сигнал и на этой основе создавать материалы и устройства с уникальными функциональными характеристиками для ведения записи, передачи и хранения информации.

Наиболее перспективным МФ, способным найти широкое применение в различных электронных устройствах нового поколения, является феррит висмута BiFeO_3 , принадлежащий к группе сложных оксидных однофазных систем со структурой типа перовскита. Феррит висмута – одно из немногих веществ, которые сочетают электрическое и магнитное упорядочение при рекордно высоких температурах. Для него температура Кюри (T_C) равна 1083 К, температура перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние (T_N) составляет 643 К [1]. При комнатных температурах в тонких пленках (50–500 нм) феррита висмута зафиксированы значения МЭ-эффекта, которые на порядки превышают величины, измеренные при комнатных температурах в других МФ [2]. Однако у объемных образцов феррита висмута МЭ-эффект практически не наблюдается по причинам, обусловленным пространственно-структурными особенностями кристаллической решетки антиферромагнетика BiFeO_3 [3].

Этой проблеме сопутствует другая, связанная с практической невозможностью получения чистого, свободного от нежелательных примесей феррита висмута. Феррит висмута термически нестабилен при температурах спекания, температура его инконгруэнтного плавления по данным разных авторов лежит в интервале от 920–950°C [4, 5]. К тому же концентрационный интервал существования фазы феррита BiFeO_3 узок в отличие от весьма широких областей кристаллизации муллита

$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, образование которых сопутствует получению BiFeO_3 при взаимодействии оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 [1, 4] и накладывает жесткие термодинамические ограничения на синтез чистого феррита висмута. Достаточно высокая летучесть оксида Bi_2O_3 при температурах спекания оксидов также негативно влияет на процесс получения феррита висмута BiFeO_3 , приводя к нарушению стехиометрического соотношения реагентов и образованию примесной фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с повышенным содержанием железа по сравнению с BiFeO_3 .

Таким образом, при разработке методик синтеза феррита BiFeO_3 керамическим методом и установлении возможных путей улучшения его магнитоэлектрических свойств (переход от тонких пленок к объемным образцам) необходимо решать две задачи. Во-первых, найти способы получения МФ взаимодействием реагентов, отличных от оксидов соответствующих металлов. Во-вторых, провести определенное воздействие на структурные и магнитные параметры кристаллической решетки феррита висмута, приводящее к появлению МЭ-эффекта в объемных образцах вещества. В обзоре [5] отмечается, что улучшение магнитоэлектрических характеристик BiFeO_3 происходит в результате приложения к объемным образцам очень сильных магнитных полей или очень больших механических напряжений, что не может рассматриваться в качестве технологичного метода воздействия на антиферромагнитную и кристаллическую структуры феррита. Однако аналогичный результат можно получить путем частичного замещения ионов висмута и ионов железа ионами других металлов, т. е. путем перехода от чистого феррита BiFeO_3 к его твердым растворам. Показано, что введение в состав феррита висмута ионов других элементов является аналогом механического давления на кристаллическую решетку, которое определенным образом изменяет ее структуру и позволяет получить величины МЭ-эффекта, на порядок превосходящие наблюдаемые ранее [4]. Для замещения ионов Bi^{3+} чаще всего используются ионы редкоземельных элементов, замещение ионов Fe^{3+} проводят ионами переходных 3d-металлов (Cr, Ni, Co и др.). Поскольку ионы вводимых заместителей и ионы Fe^{3+} имеют близкие радиусы и сходное строение внешних электронных оболочек, можно ожидать, что частичное замещение ионов железа ионами переходных металлов должно способствовать расширению температурной области существования подобных непрерывных твердых растворов на основе феррита висмута и повышению термической устойчивости замещенного МФ.

Основная часть. Разработка твердофазных методик синтеза феррита висмута BiFeO_3 основывалась на поиске наиболее подходящих исходных реагентов, обеспечивающих отсутствие примесей в конечном продукте. При этом параллельно исследовались закономерности влияния одновременного изовалентного замещения ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} в BiFeO_3 парами ионов: La^{3+} и Co^{3+} ; Pr^{3+} и Co^{3+} ; La^{3+} и Ga^{3+} и др. на кристаллическую структуру и электромагнитные свойства образующихся при таком замещении твердых растворов. Совокупность полученных результатов позволяет сделать определенные выводы относительно наиболее оптимального выбора как исходных реагентов для синтеза (так называемых прекурсоров), так и температурно-временного режима обжига реакционных смесей.

Поликристаллические образцы различных прекурсоров, которые использовались для получения замещенных МФ на основе феррита висмута, синтезировались предварительно из оксида висмута Bi_2O_3 , лантана La_2O_3 , празеодима Pr_6O_{11} и железа Fe_2O_3 высокой степени чистоты (квалификация «х. ч.»). Реактивный оксид лантана предварительно отжигался при температуре 1000°C в течение 2 ч. Порошки исходных оксидов, взятые в соответствующих молярных соотношениях, смешивали с добавлением этанола и мололи в планетарной мельнице Pulverizette 6.0 на протяжении 30 мин. Полученную шихту с внесенным этанолом прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые затем высушивали на воздухе для удаления спирта в течение 1–2 ч при температуре 100°C . Синтез прекурсоров осуществлялся в две стадии. Вначале высушенные таблетки отжигали на воздухе на подложках из оксида алюминия при температуре 800°C на протяжении 4 ч, затем их дробили, перемалывали до достаточно высокой степени дисперсности, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$ и повторно обжигали на воздухе при температуре 800°C в течение 4 ч. Данная методика синтеза прекурсоров обеспечивала более полное взаимодействие реагентов и получение конечного продукта с минимальным содержанием примесных фаз.

Подготовка реакционных смесей прекурсоров к процессу обжига с целью получения твердых растворов ферритов проводилась аналогичным образом, оптимальный температурно-временной режим обжига выбирался в каждом конкретном случае по итогам анализа получаемых результатов.

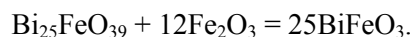
Идентификация образцов прекурсоров и твердых растворов осуществлялась путем рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы

получали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker в диапазоне углов 2θ 20–80 град с использованием CuK_α -излучения пошаговым методом съемки. При этом использовались данные картотеки международного центра дифракционных данных (International Centre for Diffraction Data Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDD JCPDS).

Определение параметров кристаллической решетки проводилось при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS).

Как уже отмечалось, синтез феррита висмута непосредственно из оксидов висмута и железа не может рассматриваться как удовлетворительный метод получения BiFeO_3 . В связи с этим нами была исследована возможность получения замещенного феррита висмута составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 1,0$) в двойной системе $\text{BiFeO}_3 - \text{PrCoO}_3$ с использованием прекурсоров – феррита висмута BiFeO_3 и кобальтита празеодима PrCoO_3 [6]. Предварительно прекурсоры получались спеканием соответствующих оксидов. Сопоставление полученных результатов с данными работы [7], в которой исследовались условия синтеза твердого раствора состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,5$) из оксидов соответствующих металлов, показало, что синтез этих твердых растворов из прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3 является более перспективным методом, поскольку дает возможность получения целевого продукта, содержащего меньшее количество примесных фаз по сравнению с образцами, полученными непосредственно из оксидов металлов. Кроме того, синтез из прекурсоров позволил снизить температуру спекания и продолжительность термообработки. В работе [6] нами была предложена схема возможного механизма односторонней и двусторонней диффузии ионов на границах раздела прекурсор $\text{BiFeO}_3 - \text{прекурсор PrCoO}_3$.

Дальнейшим развитием разрабатываемого направления получения перспективных сегнетомагнетиков на основе феррита висмута явилось исследование условий их твердофазного синтеза с использованием обогащенного висмутом парамагнитного прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ с оксидом железа по реакции

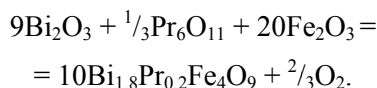
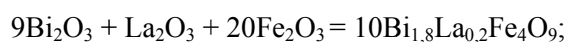


В работе [8] были выбраны наиболее оптимальные условия синтеза поликристаллических образцов BiFeO_3 : $T = 800^\circ\text{C}$ при времени 2 ч. При этом удалось снизить содержание примесных фаз – муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ от $\approx 5\%$ (синтез непосредственно из оксидов металлов [7]) до $\approx 3\%$.

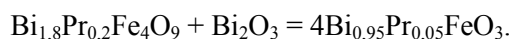
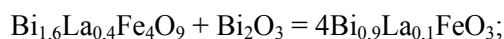
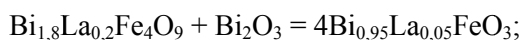
Анализ дифрактограмм показал [8], что синтезированные таким образом образцы феррита BiFeO_3 имели кристаллическую структуру ромбоэдрического перовскита.

Далее нами были исследованы условия синтеза кристаллических образцов твердых растворов мультиферроиков $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ [9] и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ с использованием прекурсоров на основе феррита висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ – замещенных ферритов составов $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида висмута Bi_2O_3 .

Первая стадия синтеза – получение прекурсоров $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0,2; 0,4$) из оксидов висмута, лантана, празеодима и железа по следующим реакциям:



Вторая стадия – синтез мультиферроиков из полученных прекурсоров и оксида висмута:



Три последние реакции по своей сути являются аналогами процесса образования феррита висмута BiFeO_3 из муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида Bi_2O_3 в соответствии с уравнением



Отличие заключается лишь в том, что в исходных прекурсорах ионы висмута частично замещены ионами редкоземельных элементов, в результате чего образуется конечный продукт с соответствующей степенью замещения. Возможности подобной схемы взаимодействия – синтеза твердых растворов на основе феррита висмута с использованием прекурсора, обогащенного железом, исследованы впервые.

На рис. 1 и 2 представлены дифрактограммы поликристаллических образцов замещенных мультиферроиков $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, синтезированных при различных температурно-временных режимах обжига.

Для сравнения на рис. 1 и 2 приведены также дифрактограммы незамещенного феррита висмута BiFeO_3 , синтезированного твердофазным методом из соответствующих оксидов [7].

Анализ дифрактограмм образцов замещенного феррита $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ показал (рис. 1), что он имеет кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Вместе с тем на дифрактограммах образца, обожженного

при температуре 830°C в течение 30 мин и при температуре 900°C на протяжении 30 мин, присутствуют рефлексы, соответствующие следовым количествам примесных фаз, в частности антиферромагнитной фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной фазы силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. На рис. 1 эти рефлексы обозначены пунктирными овалами. При этом образец твердого раствора феррита висмута $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, синтезированный обжигом при температуре 900°C в течение 4 ч, является однофазным.

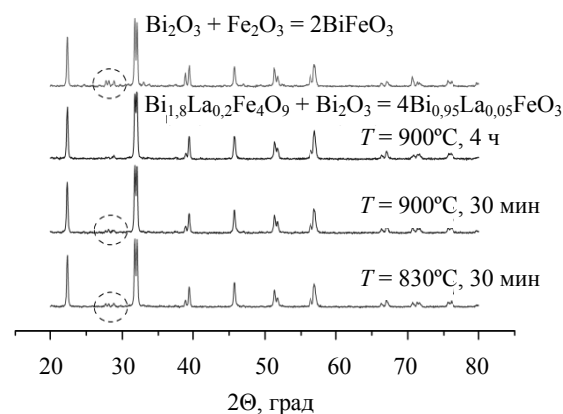


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы феррита $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, синтезированного при различных условиях

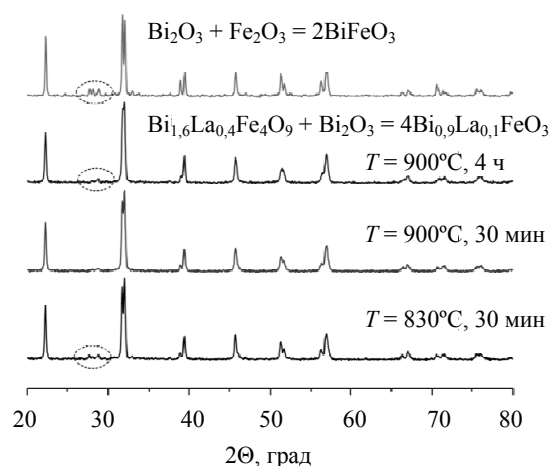


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы феррита $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, синтезированного при различных условиях

Из анализа дифрактограмм образцов замещенного феррита $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, представленных на рис. 2, следует, что образцы, синтезированные обжигом смеси реагентов при температуре 830°C на протяжении 30 мин и при температуре 900°C в течение 4 ч, содержат незначительные количества примесных фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (пунктирные круговые линии на рис. 2). Образец, синтезированный при температуре 900°C на протяжении 30 мин, является однофазным

и имеет ромбоэдрическую структуру. При увеличении времени обжига при этой же температуре от 30 мин до 4 ч наблюдался переход от ромбической к орторомбической структуре.

Для синтеза образца феррита $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ порошки прекурсора $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида Bi_2O_3 смешивали в стехиометрическом соотношении и обжигали при трех различных температурно-временных режимах: I – $T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч; II – $T = 830^\circ\text{C}$, 4 ч; III – $T = 830^\circ\text{C}$, 30 мин.

На рис. 3 представлены дифрактограммы поликристаллических образцов замещенного мультиферроика $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, полученных при различных режимах термообработки.

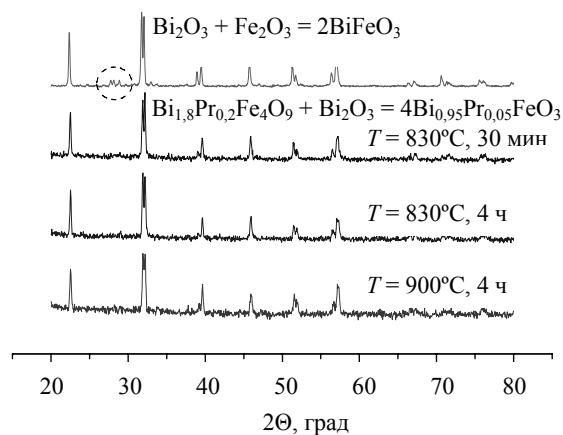


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы феррита $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, синтезированного при различных условиях

Анализ дифрактограмм (рис. 3) показал, что все образцы феррита $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ имели кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Вместе с этим на дифрактограммах образцов замещенного феррита $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, обожженных при различных температурно-временных режимах, отсутствовали следовые количества нежелательных примесных фаз, в частности антиферромагнитной фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной фазы силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Увеличение времени обжига до 4 ч при $T = 900^\circ\text{C}$ и $T = 830^\circ\text{C}$ привело лишь к снижению интенсивности основных рентгеновских линий, что видно на представленных дифрактограммах (рис. 3). Очевидно, это связано как с тем, что процесс обжига проводился при температуре, близкой к температурам инконгруэнтного плавления соединений $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (960°C) и BiFeO_3 (930°C), так и с продолжительным временем обжига. Сочетание высокой температуры и длительного времени обжига могло привести к так называемому предплавлению образца и соответствующим образом отразиться на структуре кристаллической решетки твердого раствора.

Для сравнения на рис. 3 приведена также дифрактограмма образца незамещенного феррита висмута BiFeO_3 , полученного твердофазным методом из соответствующих оксидов [7], из которой следует, что в этом случае феррит висмута загрязнен примесными фазами. На дифрактограмме область их существования отмечена круговой пунктирной линией.

В таблице представлены рассчитанные нами параметры кристаллической решетки замещенных ферритов и незамещенного феррита BiFeO_3 .

Параметры a , α и объем V элементарной ячейки для замещенных ферритов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ и незамещенного феррита BiFeO_3

Температурно-временной режим обжига образцов	a , Å	α , град	V , Å ³
$\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$			
$T = 830^\circ\text{C}$, 30 мин	3,969(6)	89,442	62,545
$T = 900^\circ\text{C}$, 30 мин	3,967(0)	89,523	62,425
$T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч	3,960(5)	89,607	62,12
$\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$			
$T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч	3,965(8)	89,520	62,364
$\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$			
$T = 830^\circ\text{C}$, 30 мин	3,952(8)	89,42	61,75
$T = 830^\circ\text{C}$, 4 ч	3,951(4)	89,41	61,68
$T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч	3,949(5)	89,45	61,60
BiFeO_3			
BiFeO_3 [7]	3,962(2)	89,433	62,19
BiFeO_3 [10]	3,9600	89,50	62,10

Закключение. Твердофазным методом синтезированы твердые растворы замещенных мультиферроиков составов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ из прекурсоров $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,4$) и оксида Bi_2O_3 . Предварительно полученные из соответствующих оксидов висмута, лантана, празеодима и железа термообработкой при $T = 800^\circ\text{C}$ на протяжении 4 ч твердые растворы прекурсоров $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ содержали незначительное количество примесной фазы феррита BiFeO_3 и имели кристаллическую структуру муллита.

Установлено, что для синтеза однофазных поликристаллических образцов замещенного мультиферроика состава $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ оптимальными условиями термообработки смеси прекурсора $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида висмута является температура 900°C в течение 4 ч. Для синтеза однофазного замещенного мультиферроика состава $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ из прекурсора $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида висмута наиболее оптимальной является температура 900°C при менее продолжительном времени обжига – 30 мин. Синтез однофазного замещенного

мультиферроика состава $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ из прекурсора $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида висмута происходит при наименьших энергетических затратах – оптимальной является температура 830°C при выдержке реакционной смеси в течение 30 мин. При синтезе всех исследованных твердых растворов верхняя температура обжига исходной шихты лимитировалась температурами инконгруэнтного плавления муллита (960°C) и феррита висмута BiFeO_3 ($930\text{--}950^\circ\text{C}$).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что разработанный новый метод твердофазного синтеза замещенных мультиферроиков на основе феррита висмута приводит к получению однофазных поликристаллических

образцов, свободных от присутствия примесных фаз – антиферромагнитного муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитного силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Существенное снижение температуры и времени обжига реакционных смесей по сравнению с условиями твердофазного синтеза феррита висмута непосредственно из оксидов металлов и возможность получения свободных от примесей конечных продуктов позволяет считать описанный метод достаточно технологичным и перспективным.

Работа выполнена в рамках комплексного задания ГПНИ на 2016–2020 гг. «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии». Подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов».

Литература

1. Макоед И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков. Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
2. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures / J. Wang [et al.] // *Science*. 2003. Vol. 299. P. 1719–1722.
3. Звездин А. К., Пятаков А. П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // *Успехи физических наук*. 2004. Т. 174, № 4. С. 465–470.
4. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // *Успехи физических наук*. 2012. Т. 182, № 6. С. 593–620.
5. Вербенко И. А., Резниченко Л. А. Инновации в области функционального материаловедения // *Инноватика и экспертиза*. 2014. Вып. 1 (12). С. 40–54.
6. Синтез твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ методом твердофазных реакций с использованием прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3 / Л. А. Башкиров [и др.] // *Труды БГТУ*. 2013. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 16–20.
7. Затыупо А. А. Физико-химические свойства твердых растворов на основе феррита висмута и кобальтитов, галлатов лантана, самария со структурой перовскита: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21, 02.00.04. Минск, 2013. 190 с.
8. Синтез сегнетомагнетика BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида железа Fe_2O_3 / А. А. Затыупо [и др.] // *Труды БГТУ*. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 44–46.
9. Синтез и структура твердых растворов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, полученных из прекурсоров $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида Bi_2O_3 / Л. А. Башкиров [и др.] // *Труды БГТУ*. 2016. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 93–99.
10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 00-025-0090.

References

1. Makoed I. I. *Polucheniye i fizicheskiye svoystva mul'tiferroikov* [Preparation and physical properties of multiferroic]. Brest, BrGU Publ., 2009. 181 p.
2. Wang J., Neaton J. B., Zhen H. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, vol. 299, pp. 1719–1722.
3. Zvezdin A. K., Pyatakov A. P. Phase transitions and giant magnetoelectric effect in multiferroics. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Successes of physical sciences], 2004, vol. 174, no. 4, pp. 465–470 (In Russian).
4. Pyatakov A. P., Zvezdin A. K. Magnetoelectric materials and multiferroics. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Successes of physical sciences], 2012, vol. 182, no. 6, pp. 593–620 (In Russian).
5. Verbenko I. A., Reznichenko L. A. Innovations in functional materials. *Innovatika i ekspertiza* [Innovation and expertise], 2014, issue 1 (12), pp. 40–54 (In Russian).
6. Bashkirov L. A., Bolvako A. K., Dudchik G. P., Kris'ko L. Ya. Synthesis of solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ by means of solid-phase reactions method using BiFeO_3 and PrCoO_3 as precursors. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3: Chemistry and technology of inorganic substances, pp. 16–20 (In Russian).
7. Zatyupo A. A. *Fiziko-khimicheskiye svoystva tverdykh rastvorov na osnove ferrita vismuta i kobal'titov, gallatov lantana, samariya so strukturoy perovskita: dis. kand. khim. nauk* [Physicochemical

properties of solid solutions based on bismuth ferrite and cobaltites, gallates lanthanum, samarium with perovskite structure. Kand. Diss.]. Minsk, 2013. 190 p.

8. Zatyupo A. A., Bashkirov L. A., Shichkova T. A., Emello G. G. Synthesis ferroelectromagnet BiFeO_3 using $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ as precorsor and iron oxide Fe_2O_3 . *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 3: Chemistry and technology of inorganic substunces, pp. 44–46 (In Russian).

9. Bashkirov L. A., Dudchik G. P., Glinskaya A. A., Velikanova I. A. Synthesis and structure of solid solutions $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ using $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ as precorsors and bismuth Bi_2O_3 . *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 3: Chemistry and technology of inorganic substunces, pp. 93–99 (In Russian).

10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 00-025-0090.

Информация об авторах

Башкиров Леонид Андреевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bashkirov@belstu.by

Глинская Анна Анатольевна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zatsiupa@belstu.by

Великанова Ирина Алексеевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vialikanava@belstu.by

Дудчик Галина Павловна – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dudchik@belstu.by

Information about the authors

Bashkirov Leonid Andreevich – DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bashkirov@belstu.by

Glinskaya Anna Anatol'yevna – PhD (Chemistry), Senior Lecturer, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zatsiupa@belstu.by

Velikanova Irina Alekseevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vialikanava@belstu.by

Dudchik Galina Pavlovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dudchik@belstu.by

Поступила 26.04.2017

УДК 541.1+621.785.36+621.78.011

Е. К. Юхно¹, Л. А. Башкиров¹, И. Н. Кандидатова¹, М. В. Бушинский²¹Белорусский государственный технологический университет²Научно-практический центр по материаловедению
Национальной академии наук Беларуси**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОЛЮМИНОФОРОВ
НА ОСНОВЕ LaInO_3 , ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+}**

Твердофазным методом проведен синтез керамических образцов фотолюминофоров $\text{La}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0.90}\text{Dy}_{0.05}\text{Ho}_{0.05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{In}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.90}\text{Dy}_{0.05}\text{Ho}_{0.05}\text{In}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$, исследованы их кристаллическая структура, полевые зависимости намагниченности при 6 и 300 К и температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости. Установлено, что полученные образцы индатов имеют кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита. Образцы индатов, легированные ионами Ho^{3+} , парой ионов $\text{Dy}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$, были однофазными, а образцы, легированные ионами $\text{Ho}^{3+} - \text{Sb}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+} - \text{Ho}^{3+} - \text{Sb}^{3+}$, содержали примесную фазу твердых растворов на основе LaSbO_3 . Обнаружено, что во всем исследованном интервале температур 5–300 К все полученные образцы индатов являются парамагнетиками. Значения эффективных магнитных моментов парамагнитных ионов Dy^{3+} , Ho^{3+} незначительно меньше теоретических значений спин-орбитальных магнитных моментов этих ионов. Показано, что при 300 К рост напряженности магнитного поля до 10 Тл приводит к линейному увеличению парамагнитной удельной намагниченности всех исследованных индатов. При 6 К намагниченность всех исследованных образцов при повышении напряженности магнитного поля до 10 Тл увеличивается нелинейно с постепенным подходом к магнитному насыщению, которое, однако, в поле 10 Тл не достигается.

Ключевые слова: твердый раствор, индат лантана, рентгенофазовый анализ, магнитная восприимчивость, намагниченность.

E. K. Yukhno¹, L. A. Bashkirov¹, I. N. Kandidatova¹, M. V. Bushinskiy²¹Belarusian State Technological University²Scientific and Practical Materials Research Centre
of the National Academy of Sciences of Belarus**MAGNETIC PROPERTIES OF LaInO_3
WITH PEROVSKITE STRUCTURE DOPED BY Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} IONS**

Solid phase synthesis of $\text{La}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0.90}\text{Dy}_{0.05}\text{Ho}_{0.05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{In}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.90}\text{Dy}_{0.05}\text{Ho}_{0.05}\text{In}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ ceramic phosphors was carried out. Their crystal structure, magnetization fields dependences at 6 and 300 K and molar magnetic susceptibility temperature dependences were examined. It was established that the samples obtained had a crystalline structure of orthorhombically distorted perovskite. The samples doped with Ho^{3+} ions and $\text{Dy}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ pair of ions were single-phase, but the samples doped with $\text{Ho}^{3+} - \text{Sb}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+} - \text{Ho}^{3+} - \text{Sb}^{3+}$ ions contained LaSbO_3 -based impurity phase. It was established that in the whole temperature interval of 5–300 K all the investigated samples of indates were paramagnetic. The values of the effective magnetic moments of the Dy^{3+} , Ho^{3+} paramagnetic ions were slightly less than the theoretical values of the spin-orbital magnetic moments of these ions. It was shown that at 300 K increasing of the magnetic field up to 10 T leads to a linear increase in paramagnetic specific magnetization of all indates investigated. At temperature of 6 K magnetization of all the samples studied with increasing magnetic field up to 10 T increases non-linearly with a gradual approach to magnetic saturation, but at 10 T it is not achieved.

Key words: solid solution, lanthanum indate, X-ray diffraction, magnetic susceptibility, magnetization.

Введение. В последнее десятилетие значительно возрос интерес к исследованию физико-химических свойств индата лантана LaInO_3 и твердых растворов на его основе. В работе [1] установлено, что индат лантана, легированный ионами галлия Ga^{3+} ($\text{La}_{1-x}\text{Ga}_x\text{InO}_3$) и азота N^{2-} ($\text{LaInO}_{1-y}\text{N}_y$), который проявляет значительную

активность в фоторазложении воды на H_2/O_2 при облучении ультрафиолетовым и видимым светом, можно использовать в качестве фотокатализатора. В работах [2–4] показано, что твердые растворы на основе индата лантана, легированного ионами редкоземельных элементов Sm^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} , а также ионами Bi^{3+} ,

перспективны для использования в качестве фотолюминофоров в светодиодах белого света и различных дисплеях. Нами установлено, что при введении в матрицу на основе индата лантана LaInO_3 оптически активных ионов редкоземельных элементов Dy^{3+} и Ho^{3+} , излучающих желтый и зеленый свет соответственно, а также ионов-сенситизаторов Sb^{3+} , можно получить высокоэффективный фотолюминофор. Фотолюминофоры на основе LaInO_3 , содержащие незначительные количества парамагнитных ионов, являются в магнитном отношении сильноразбавленными твердыми растворами, однако их магнитные свойства практически не исследованы. Такие сильноразбавленные в магнитном отношении парамагнитные твердые растворы с температурой Нееля ниже 1 К являются перспективными материалами для получения сверхнизких температур путем их адиабатического размагничивания [5].

Цель настоящей работы – синтез образцов индатов $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, исследование их кристаллической структуры, полевых зависимостей намагниченности при 6 и 300 К в магнитных полях до 10 Тл, температурных зависимостей молярной магнитной восприимчивости.

Основная часть. Синтез керамических образцов индатов $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, являющихся перспективными фотолюминофорами, излучающими в синей, зеленой и желтой областях видимого света, получали твердофазным методом из оксидов лантана (La_2O_3), индия (In_2O_3), диспрозия (Dy_2O_3), гольмия (Ho_2O_3), сурьмы (Sb_2O_3). Все реактивы имели квалификацию «х. ч.». Оксиды лантана, диспрозия и гольмия были предварительно обожжены в течение 1 ч на воздухе при температуре 1273 К.

Исходные оксиды, взятые в заданном молярном соотношении, смешивали и мололи в планетарной мельнице Pulverizette фирмы Fritch с добавлением этанола в стаканчиках с шарами из диоксида циркония. Полученную шихту прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем обжигали в атмосфере воздуха при температуре 1523 К на протяжении 6 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$, которые обжигали при температуре 1523 К в атмосфере воздуха в течение 6 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с использованием CuK_α -излучения при комнатной температуре в диапазоне углов $2\Theta = 20\text{--}80^\circ$.

Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки рассчитаны с помощью рентгеноструктурного табличного процессора RTP. Удельная намагниченность при температурах 6 и 300 К в магнитных полях до 10 Тл и магнитная восприимчивость в интервале температур 5–300 К в магнитном поле 0,8 Тл полученных образцов индатов измерены вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 41S) в Научно-практическом центре по материаловедению НАН Беларуси.

Установлено, что полученные образцы индатов имеют кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита типа GdFeO_3 ($a < c / \sqrt{2} < b$ [6]). Образцы индатов, легированные ионами Ho^{3+} , парой ионов $\text{Dy}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$, были однофазными (рис. 1, кривые 1, 2), а образцы, легированные ионами $\text{Ho}^{3+} - \text{Sb}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+} - \text{Ho}^{3+} - \text{Sb}^{3+}$ (рис. 1, кривые 3, 4), содержали примесную фазу твердых растворов на основе LaSbO_3 . Параметры элементарной ячейки исследованных индатов приведены в табл. 1. Из-за небольших количеств легирующих ионов Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} параметры кристаллической решетки всех исследованных индатов отличаются незначительно от соответствующих параметров кристаллической решетки LaInO_3 [7].

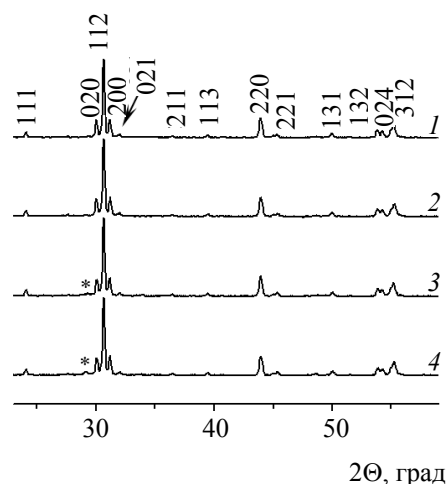


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы индатов:

1 – $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$; 2 – $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$;

3 – $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$;

4 – $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$

На рис. 2 приведены температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости в интервале температур 5–300 К ($\chi_{\text{мол}}$) твердых растворов на основе индата лантана $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, а также образцов валового состава $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$.

Таблица 1

Параметры a , b , c и объем V элементарной ячейки, степень орторомбического искажения ε для образцов фотолюминофоров на основе LaInO_3 , легированного ионами Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+}

Состав	Параметры кристаллической решетки					$c / \sqrt{2}$, Å
	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	$\varepsilon = (b - a) / a$	
$\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$	5,727	5,940	8,239	280,3	3,72	5,826
$\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$	5,727	5,940	8,230	279,9	3,72	5,819
$\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$	5,731	5,935	8,237	280,1	3,56	5,824
$\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$	5,726	5,934	8,234	279,8	3,63	5,822
LaInO_3 [7]	5,738	5,953	8,227	281,0	3,75	5,817

Таблица 2

Молярная постоянная Кюри (C_M), постоянная Вейсса (Θ), эффективный магнитный момент ионов Dy^{3+} , Ho^{3+} ($\mu_{\text{эф}}$) в интервале температур выполнения закона Кюри – Вейсса для твердых растворов $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$

Состав	C_M , см ³ · К/моль	$\mu_{\text{эф}}$, μ_B	Θ , К	Интервал температур, К
$\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$	0,5877	9,69 (Ho^{3+})	–4,7	5–300
$\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$	0,5839	9,66 (Dy^{3+})	–2,9	5–230

Установлено, что во всем исследованном интервале температур 5–300 К изучаемые индаты являются парамагнетиками. Показано, что температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости образца валового состава $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ и твердого раствора $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, а также образца валового состава $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ и твердого раствора $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ не отличаются.

ванного интервала температур 5–300 К. Для данного температурного интервала выполнения закона Кюри – Вейсса методом наименьших квадратов определены уравнения линейной зависимости $1 / \chi_{\text{мол}}$ от T ($1 / \chi_{\text{мол}} = a + bT$). По коэффициентам a и b этих уравнений рассчитаны молярная постоянная Кюри ($C_M = 1 / b$) и постоянная Вейсса ($\Theta = -a / b$) (табл. 2). Эффективный магнитный момент ионов Ho^{3+} ($\mu_{\text{эф, Ho}^{3+}}$) для твердого раствора $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ вычисляли по формуле

$$\mu_{\text{эф, Ho}^{3+}} = 2,828 \sqrt{\frac{C_M}{0,05}}. \quad (1)$$

Проведенные расчеты показали, что эффективный магнитный момент ионов Ho^{3+} в твердом растворе $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ составляет 9,69 μ_B .

$\chi_{\text{мол}} \cdot 10^2$, см³/моль

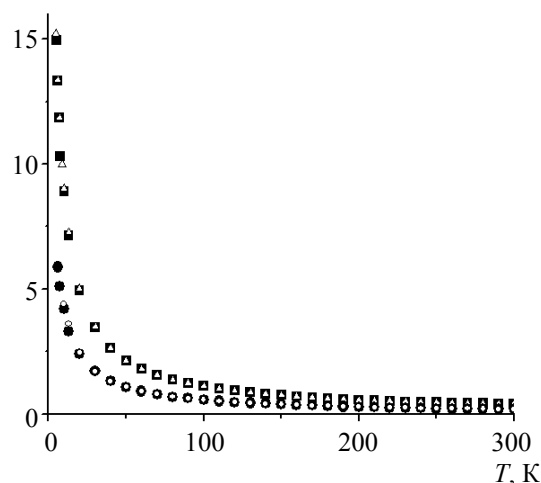


Рис. 2. Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости индатов:

- – $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$; ■ – $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$;
- – $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$;
- Δ – $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$

Анализ температурной зависимости обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (рис. 3) показывает, что закон Кюри – Вейсса (линейная зависимость $1 / \chi_{\text{мол}}$ от T) выполняется для всего исследо-

$1 / \chi_{\text{мол}}$, моль/см³

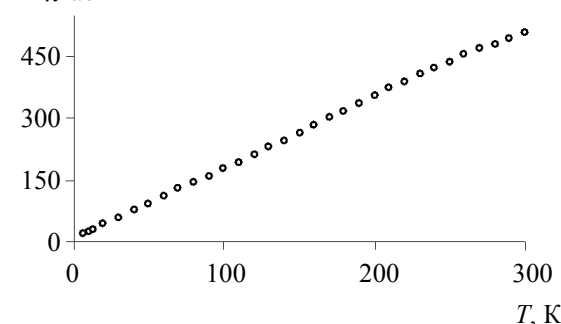


Рис. 3. Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости в интервале температур 5–300 К для твердого раствора $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$

Исключение при определенной температуре вклада ионов Ho^{3+} в магнитную восприимчивость твердого раствора $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$,

содержащего одновременно парамагнитные ионы Dy^{3+} , Ho^{3+} , проведено путем отнимания от величин молярной магнитной восприимчивости при определенной температуре этого твердого раствора величины молярной магнитной восприимчивости при этой же температуре твердого раствора $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$:

$$\chi_{\text{Dy}^{3+}} = \chi_{\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3} - \chi_{\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3} \quad (2)$$

Температурная зависимость величин обратных значений $\chi_{\text{Dy}^{3+}}$ для исследованного твердого раствора $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ приведена на рис. 4, а. Для интервала температур выполнения закона Кюри – Вейсса 5–230 К (рис. 4, б) рассчитаны молярная постоянная Кюри (C_M), постоянная Вейсса (Θ), эффективный магнитный момент ионов Dy^{3+} (табл. 2). Установлено, что эффективный спин-орбитальный магнитный момент ионов Dy^{3+} в твердом растворе $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ равен 9,66 μ_B . Полученные величины эффективных магнитных моментов ионов гольмия $\mu_{\text{эф}, \text{Ho}^{3+}}$ (9,69 μ_B) и ионов диспрозия $\mu_{\text{эф}, \text{Dy}^{3+}}$ (9,66 μ_B) несколько ниже теоретических величин $\mu_{\text{теор}, \text{Ho}^{3+}} = 10,60 \mu_B$, $\mu_{\text{теор}, \text{Dy}^{3+}} = 10,63 \mu_B$ [8] для этих ионов.

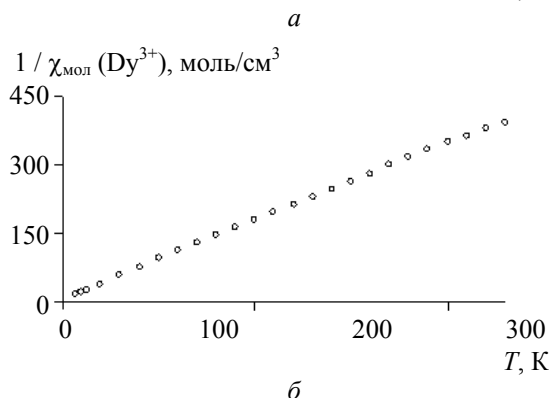
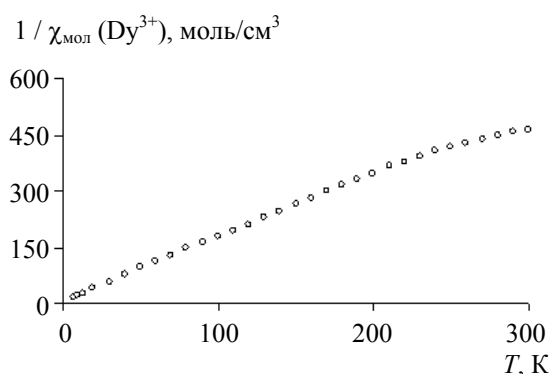


Рис. 4. Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости $1/\chi_{\text{мол}}(\text{Dy}^{3+})$ в исследованном интервале температур 5–300 К (а) и в интервале температур выполнения закона Кюри – Вейсса 5–230 К (б) для твердого раствора $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$

При 6 К намагниченность твердых растворов $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ и образцов валового состава $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (рис. 5) при росте напряженности магнитного поля до 10 Тл увеличивается нелинейно с постепенным подходом к магнитному насыщению, которое в поле напряженностью 10 Тл не достигается.

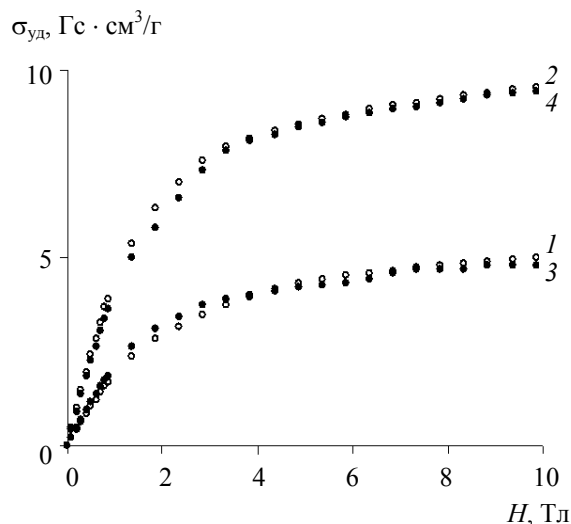


Рис. 5. Полевые зависимости удельной намагниченности при 6 К индатов:
1 – $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$; 2 – $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$;
3 – $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$;
4 – $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$

Магнитный момент ионов Ho^{3+} ($\mu_{\text{Ho}^{3+}}$) в твердом растворе $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ рассчитывали по следующей формуле:

$$\mu_{\text{Ho}^{3+}} = \frac{\sigma_{\text{уд La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3} M}{5585 \cdot 0,05}, \quad (3)$$

где $\sigma_{\text{уд La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3}$ – величина удельной намагниченности твердого раствора $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ при температуре 6 К в магнитном поле 10 Тл; M – молярная масса твердого раствора $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$; 5585 – число, равное произведению величины магнетона Бора на число Авогадро.

Магнитный момент ионов Dy^{3+} ($\mu_{\text{Dy}^{3+}}$) в твердом растворе $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ при температуре 6 К в магнитном поле напряженностью 10 Тл вычисляли по формуле

$$\mu_{\text{Dy}^{3+}} = \frac{(\sigma_{\text{уд La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3} - \sigma_{\text{уд La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3}) M}{5585 \cdot 0,05} \quad (4)$$

Проведенные по формулам (3), (4) расчеты (табл. 3) показали, что полученные значения магнитных моментов ионов Dy^{3+} , Ho^{3+} , равные 4,97 μ_B и 5,45 μ_B соответственно, значительно меньше теоретических значений спин-орбитальных магнитных моментов ионов

Dy^{3+} ($\mu_{теор, Dy^{3+}} = 10,63 \mu_B$ [8]) и ионов Ho^{3+} ($\mu_{теор, Ho^{3+}} = 10,60 \mu_B$ [8]). Это свидетельствует о том, что магнитное поле 10 Тл не приводит к полному магнитному упорядочению парамагнитных, магнитных моментов ионов Dy^{3+} и Ho^{3+} .

Таблица 3
Удельная намагниченность ($\sigma_{уд}$) и магнитный момент ионов Dy^{3+} , Ho^{3+} (μ) для твердых растворов $La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$ при температуре 6 К

Состав	$\sigma_{уд}$, Гс · см ³ /Г	μ , μ_B
$La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$	5,0044	5,45 (Ho^{3+})
$La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$	9,9999	4,97 (Dy^{3+})

Как видно из рис. 6, при температуре 300 К парамагнитная удельная намагниченность ($\sigma_{уд}$) всех исследованных индатов при увеличении величины магнитного поля возрастает практически линейно.

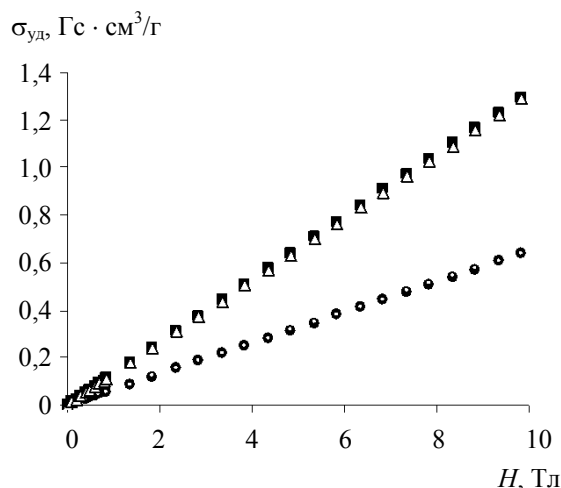


Рис. 6. Полевые зависимости удельной намагниченности при 300 К индатов:
● – $La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$; ■ – $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$;
○ – $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$;
△ – $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$

Установлено, что полевые зависимости удельной намагниченности (рис. 5, 6) образца валового состава $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ и твердого раствора $La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$, а также образца валового состава $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ и твердого раствора $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$ не отличаются.

Заключение. В работе твердофазным методом из соответствующих оксидов получены образцы индатов $La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$, $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$. Выявлено, что все полученные образцы имеют кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита типа $GdFeO_3$. Показано, что в образцах индатов, содержащих ионы Sb^{3+} , присутствует незначительное количество примесной фазы твердых растворов на основе $LaSbO_3$.

Установлено, что во всем исследованном интервале температур 5–300 К полученные образцы индатов являются парамагнетиками. Значения эффективных магнитных моментов парамагнитных ионов Dy^{3+} , Ho^{3+} незначительно меньше теоретических значений спин-орбитальных магнитных моментов этих ионов. Показано, что при 300 К повышение напряженности магнитного поля до 10 Тл приводит к линейному увеличению парамагнитной удельной намагниченности всех исследованных индатов. При 6 К намагниченность всех анализируемых образцов при росте напряженности магнитного поля до 10 Тл увеличивается нелинейно с постепенным подходом к магнитному насыщению, которое, однако, в поле 10 Тл не достигается. Доказано, что введение диамагнитных ионов сурьмы Sb^{3+} в твердые растворы $La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$ не приводит к изменению намагниченности и магнитной восприимчивости образующихся образцов валового состава $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$.

Литература

1. Dhanasekaran P., Gupta N. M. Effects of grain morphology, microstructure and dispersed metal cocatalyst on the photoreduction of water over impurity-doped $LaInO_3$ // Mat. Res. Bull. 2012. Vol. 47. P. 1217–1228.
2. Liu X., Lin J. Synthesis and luminescent properties of $LaInO_3$: RE³⁺ (RE = Sm, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays // Solid State Sci. 2009. Vol. 11. P. 2030–2036.
3. Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on $LaInO_3$ for LED / A. Tang [et al.] // Optoelec. Adv. Mater. 2011. Vol. 5, no. 10. P. 1031–1034.
4. Unravelling the energy transfer mechanism in bismuth co-activation of $LaInO_3$: Sm³⁺/Ho³⁺ nanophosphor for color-tunable luminescence / C. S. Kamal [et al.] // RSC Adv. 2017. Vol. 7, no. 16. P. 9724–9731.
5. Карлин Р. Магнетохимия. М.: Мир, 1989. 400 с.
6. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standart: Card no. 00-047-0067.
7. Excitation and emission spectra of $LaInO_3$ -based solid solutions doped with Sm³⁺, Sb³⁺ / E. K. Yuhno [et al.] // J. Lumin. 2017. Vol. 182. P. 123–129.
8. Кринчик Г. С. Физика магнитных явлений. М.: Изд-во МГУ, 1976. 367 с.

References

1. Dhanasekaran P., Gupta N. M. Effects of grain morphology, microstructure and dispersed metal cocatalyst on the photoreduction of water over impurity-doped LaInO_3 . *Mat. Res. Bull.*, 2012, vol. 47, pp. 1217–1228.
2. Liu X., Lin J. Synthesis and luminescent properties of LaInO_3 : RE^{3+} (RE = Sm, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays. *Solid State Sci.*, 2009, vol. 11, pp. 2030–2036.
3. Tang A., Zhang D., Yang L., Wang X. Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on LaInO_3 for LED. *Optoelec. Adv. Mater.*, 2011, vol. 5, no. 10, pp. 1031–1034.
4. Kamal C. S., Rao T. V., Reddy P. V. S. S. N., Sujatha K., Ajayi B. P., Jasinski J. B., Rao K. R. Unravelling the energy transfer mechanism in bismuth co-activation of LaInO_3 : $\text{Sm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ nanophosphor for color-tunable luminescence. *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, no. 16, pp. 9724–9731.
5. Karlin R. *Magnetokhimiya* [Magnetochemistry]. Moscow, Mir Publ., 1989. 400 p.
6. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standart: Card no. 00-047-0067.
7. Yukhno E. K., Bashkirov L. A., Pershukevich P. P., Kandidatova I. N., Mironova-Ulmane N., Sarakovskis A. Excitation and emission spectra of LaInO_3 -based solid solutions doped with Sm^{3+} , Sb^{3+} . *J. Lumin.*, 2017, vol. 182, pp. 123–129.
8. Krinchik G. S. *Fizika magnitnykh yavleniy* [Physics of magnetic phenomena]. Moscow, Izdatel'stvo MGU Publ., 1976. 367 p.

Информация об авторах

Юхно Елена Казимировна – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: palma-2010@yandex.by

Башкиров Леонид Андреевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bashkirov@belstu.by

Кандидатова Ирина Николаевна – кандидат химических наук, ассистент кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kin1988@mail.ru

Бушинский Максим Владиславович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник. Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, Республика Беларусь). E-mail: bushinsky@physics.by

Information about the authors

Yukhno Elena Kazimirovna – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: palma-2010@yandex.by

Bashkirov Leonid Andreevich – DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bashkirov@belstu.by

Kandidatova Irina Nikolaevna – PhD (Chemistry), assistant lecturer, the Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kin1988@mail.ru

Bushinskiy Maksim Vladislavovich – PhD (Physics and Mathematics), researcher. Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bushinsky@physics.by

Поступила 03.05.2017

УДК 678.028

Р. М. Долинская, Н. Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет

**ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ
В КОМПОЗИЦИИ ЭЛАСТОМЕР – РЕГЕНЕРАТ**

Проведена оценка термодинамической устойчивости на основе модельных систем регенерат – каучук для подбора условий процесса смешения. На основании теории растворов Флори – Хаггинса выполнены расчеты термодинамического параметра взаимодействия $\chi_{1,2}$ и $\Delta G_{\text{см}}$ свободной энергии смешения, который составил 0,25 и 1,2 для систем регенерат – каучук СКИ-3 и регенерат – каучук СКС-30-АРКМ-15 соответственно.

Изучены концентрационные зависимости свободной энергии смешения для композиций: регенерат – СКИ-3 и регенерат – СКС-30-АРКМ-15. Установлено, что максимальной устойчивостью композиция обладает при содержании каучука 25% в композиции регенерат – СКИ-3 и 26% в композиции регенерат – СКС-30-АРКМ-15.

Выявлено, что концентрационные изменения для изученных композиций по характеру близки. Но изменение $\Delta G_{\text{см}}$ в системе регенерат – СКС-30-АРКМ-15 почти в 2–2,5 раза больше, чем в системе регенерат – СКИ-3. Вероятно, это связано с тем, что расчетное изменение относится к молярному объему V_r , величина которого для композиции регенерат – СКС-30-АРКМ-15 значительно больше условного молярного объема для композиции регенерат – СКИ-3.

Проведенные исследования показали, что термодинамическая несовместимость компонентов не является препятствием для создания эксплуатационно устойчивых композиций эластомер – регенерат. В зависимости от типа добавляемого к регенерату каучука устойчивое сосуществование двух фаз наблюдается при содержании каучука 30–35 мас. %.

Ключевые слова: регенерат, бинарная система, дисперсия, метастабильное состояние.

R. M. Dolinskaya, N. R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University

**STUDY COMPATIBILITY COMPONENTS
IN THE COMPOSITION ELASTOMER – REGENERATOR**

The estimation of thermodynamic stability on the basis of model systems of regenerate-rubber for the selection of mixing conditions. Based on the theory of Flory – Haggins solutions, the thermodynamic parameter of the interaction of $\chi_{1,2}$ and ΔG_m of the free mixing energy was calculated, which was 0.25 and 1.2 for the regenerate – SRI-3 and regenerate – SRS-30-ARCM-15 systems, respectively.

The concentration dependences of the free mixing energy for the compositions have been studied: regenerate – rubber SRI-3 and regenerate – rubber SRS-30-ARCM-15. It has been found that the maximum stability of the composition has a 25% rubber content in the regenerate – SRI-3 composition and 26% in the composition regenerate – SRS-30-ARCM-15.

It was found that the concentration changes for the compositions studied are similar in character. But the change in ΔG_m in the regenerate system – SRS-30-ARCM-15 is almost 2.0–2.5 times higher than in the regenerate system – SRI-3. This is probably due, on the one hand, to the fact that the estimated change refers to the molar volume V_r , whose value for the composition of regenerate – SRS-30-ARCM-15 is considerably larger than the conventional molar volume for the regenerate – SRI-3 composition.

The conducted researches have shown that the thermodynamic incompatibility of the components is not an obstacle to the creation of operationally stable elastomer – regenerate compositions. Depending on the type of rubber added to the regenerate, the stable coexistence of the two phases is observed when the rubber content is 30–35% by weight.

Key words: regenerate, binary system, dispersion, metastable state.

Введение. Интенсивное развитие современной техники требует создания новых полимерных материалов с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств, получаемых по доступным технологиям и с низкой стоимостью. В этом отношении значительный интерес пред-

ставляют эластомерные материалы с использованием вторичного сырья. Данные работы выполняются интенсивно, но, несмотря на их значительное количество, их результаты являются разрозненными и не обобщенными. Не разработаны критерии технологических процессов,

которые бы обеспечивали получение таких материалов, а в дальнейшем изделий на их основе.

В качестве вторичного материала перспективен регенерат, который представляет собой пластичный материал, способный подвергаться технологической обработке и вулканизоваться при введении в него вулканизирующих агентов. Применение регенерата в эластомерных материалах позволяет ускорить процесс смешения, повысить скорость вулканизации. Материалы с его использованием отличаются более высоким сопротивлением старению, однако при этом ухудшаются пластоэластические и физико-механические свойства материалов [1].

В этой связи работа, посвященная созданию композиций эластомер – регенерат, является актуальной и целесообразной.

Основная часть. Система эластомер – регенерат представляет собой дисперсную систему типа «полимер в полимере». Однако до настоящего времени, несмотря на многочисленные исследования, единых представлений об оптимальной их надмолекулярной структуре не создано. Хотя установлено, что механические свойства дисперсных систем этого типа зависят от следующих параметров:

- от соотношения объемов дисперсной фазы и дисперсионной среды (каучук);
- природы дисперсной фазы и каучука;
- размера и формы частиц дисперсной фазы;
- способности к образованию межфазных слоев и от их структуры, т. е. от интенсивности взаимодействия компонентов полимеров на границе раздела фаз.

Существует множество теорий, описывающих процесс образования полимерных смесей, однако единой теории до сих пор не создано.

Так, С. С. Воюцкий [2] предложил теорию, согласно которой на границе раздела соприкасающихся поверхностей двух полимеров происходит диффузия их макромолекул, в результате чего граница оказывается размытой, и образуется переходный слой, в котором имеются макромолекулы обоих полимеров. Это понятно, если полимеры термодинамически совместимы. Но размытость границы наблюдается и для несовместимых полимеров.

В. Н. Кулезнев [3, 4] предположил, что вокруг частиц дисперсной фазы в двухфазной системе полимер – полимер образуются переходные слои. Они формируются в результате взаимной растворимости сегментов, это так называемая сегментальная растворимость. Данные

представления теоретически обосновывали Каммер, Мейер, Гельфанд [5–8]. Это позволило вычислить толщину межфазного слоя:

$$\delta = \frac{(\sigma_2 - \sigma_{1,2})V_{20}^s}{RT \frac{r_2}{r_1} \phi_1^s}, \quad (1)$$

где σ_2 – поверхностное натяжение одного из полимеров; $\sigma_{1,2}$ – межфазное натяжение; V_{20}^s – мольный объем сегмента; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К); T – температура, К; r_2, r_1 – степень полимеризации каждого полимера; ϕ_1^s – объемная доля компонента 1 в межфазном слое.

Ю. С. Липатов [9, 10] предположил, что промежуточные слои в системах полимер – полимер образуются согласно адсорбционной теории адгезии. Даже несовместимые полимеры часто имеют сродство между сегментами их макромолекул, поэтому адсорбция макромолекул полимера дисперсионной среды на частицах дисперсной фазы всегда возможна.

Таким образом, большинство полимерных смесей представляют собой двухфазные системы с переходным слоем сложного строения на межфазной границе раздела. Но представления о структуре граничных слоев непрерывно меняются.

С целью оценки совместимости полимеров в бинарных системах нами была рассчитана свободная энергия системы по уравнению [11]:

$$\Delta G_{\text{см}} = RTV \left(\frac{\phi_1 \ln \phi_1}{V_1} + \frac{\phi_2 \ln \phi_2}{V_2} + \chi_{1,2} \phi_1 \phi_2 \right), \quad (2)$$

где V, V_1, V_2 – мольные объемы смеси и каждого компонента соответственно; ϕ_1, ϕ_2 – объемные доли смешиваемых полимеров; $\chi_{1,2}$ – параметр взаимодействия между компонентами полимер – полимер, равный

$$\chi_{1,2} = \frac{V_r}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (3)$$

где V_r – сравнительный объем, м³/моль; δ_1, δ_2 – параметры растворимости компонентов смеси (по Гильдебрандту) [12].

Нами проведена оценка термодинамической устойчивости на основе модельных систем регенерат – каучук для оптимизации процесса смешения. На основании теории растворов Флори – Хаггинса [11, 13, 14] выполнены расчеты $\Delta G_{\text{см}}$ свободной энергии смешения

и термодинамического параметра взаимодействия $\chi_{1,2}$, который составил 0,25 и 1,2 для систем регенерат – каучук СКИ-3 и регенерат – каучук СКС-30-АРКМ-15 соответственно.

Известно, что проявление термодинамической совместимости возможно только в случае $\chi \rightarrow 0$.

Но результаты расчета свободной энергии смешения при температуре смешения говорят об обратном. Полимерные компоненты могут быть смешаны в различных условиях и при заданном соотношении объемов фаз. При этом либо один полимер, либо другой может образовывать непрерывную среду, механические свойства которой и определяют свойства системы в целом.

На рис. 1 и 2 приведены концентрационные зависимости свободной энергии смешения для композиций: регенерат – каучук СКИ-3 и регенерат – каучук СКС-30-АРКМ-15.

Такой вид зависимости, согласно представлениям В. Н. Кулезнева и Ю. С. Липатова [2, 3, 8, 9], является геометрической интерпретацией условия эксплуатационной устойчивости системы совмещенных полимеров.

Максимальной устойчивостью композиция обладает при содержании каучука 25% в композиции регенерат – СКИ-3 и 26% в композиции регенерат – СКС-30-АРКМ-15 (точка А).

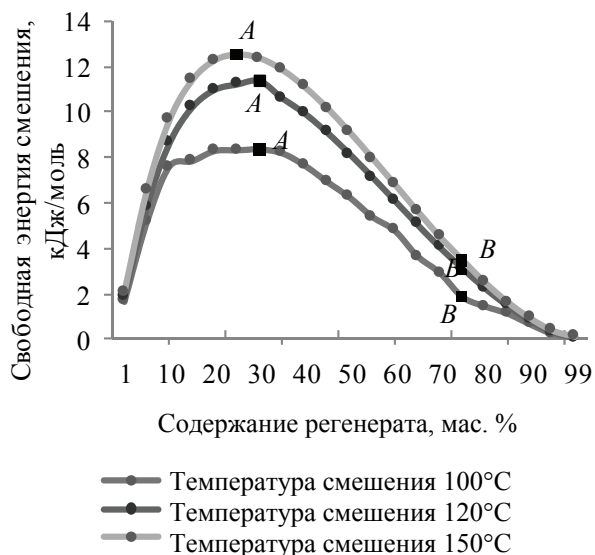


Рис. 1. Концентрационное изменение свободной энергии смешения для системы регенерат – СКИ-3

Но именно в точке А появляются первые признаки перехода системы в метастабильное состояние, предшествующее расслоению. Система в пределах концентраций, соответ-

ствующих отрезку АВ, вероятно, характеризуется устойчивым сочетанием двух фаз, обладающих эксплуатационной совместимостью с образованием прочных переходных слоев, что соответствует содержанию каучука ~30–35 мас. %.

Концентрационные изменения для изученных композиций по характеру близки. Но изменение $\Delta G_{см}$ в системе регенерат – СКС-30-АРКМ-15 почти в 2–2,5 раза больше, чем в системе регенерат – СКИ-3.

Вероятно, это связано с тем, что расчетное изменение относится к молярному объему V_r , величина которого для композиции регенерат – СКС-30-АРКМ-15 значительно больше условного молярного объема для композиции регенерат – СКИ-3.

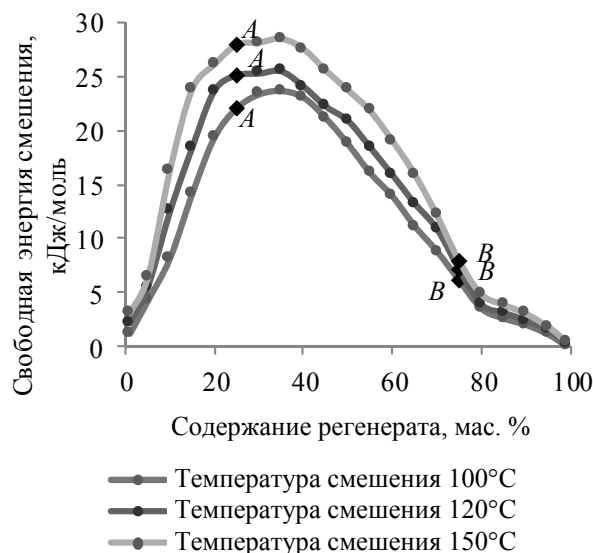


Рис. 2. Концентрационное изменение свободной энергии смешения для системы регенерат – СКС-30-АРКМ-15

Но основная причина значительного возрастания величины $\Delta G_{см}$ для композиции регенерат – СКС-30-АРКМ-15 по сравнению с системой регенерат – СКИ-3, видимо, обусловлена также повышенным теплообразованием и большим расходом энергии при смешении, что объясняется межмолекулярным взаимодействием молекулярных цепей.

Закключение. Проведенные исследования показали, что термодинамическая несовместимость компонентов не является препятствием для создания эксплуатационно устойчивых композиций эластомер – регенерат.

В зависимости от типа добавляемого к регенерату каучука устойчивое сосуществование двух фаз наблюдается при содержании каучука ~30–35 мас. %.

Литература

1. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Эксим, 2000. 288 с.
2. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия полимеров. М.: Ростехиздат, 1964. 244 с.
3. Многокомпонентные полимерные системы / под ред. А. Я. Малкина, В. Н. Кулезнева. М.: Химия, 1974. 314 с.
4. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С., Догадкин Б. А. Взаимная растворимость и самопроизвольное эмульгирование компонентов в системе полимер – растворитель // Коллоидный журнал. 1969. Т. 31, № 6. С. 853–859.
5. Helfand E. Theory of inhomogeneous polymers: Solutions for the interfaces of the lattice model // *Macromolecules*. 1976. Vol. 9, no. 3. P. 307–310.
6. Meier D. D. Theory of block copolymers. Domain formation in A – B block – copolymers // *Polym. Sci. C*. 1969. No. 26. P. 81–98.
7. Kammer H. W. Surface and interfacial tension of polymer melts thermodynamic theory of the interface between immiscible polymers // *J. Phys. Chem.* 1977. Vol. 258, no. 6. P. 1149–1161.
8. Kammer H. W. Grenzflächenerscheinungen in Polymerschmelzen // *Faserforsch. und Textil techn.* 1978. Vol. 29, no. 7. P. 459–466.
9. Липатов Ю. С., Лебедев Е. В. К вопросу о структуре переходного слоя в смесях полимеров // Докл. АН УССР. 1976. Т. 37, № 3. С. 481–486.
10. Липатов Ю. С., Безрук Л. И., Лебедев Е. В. О структуре переходного слоя в смесях полимеров // Коллоидный журнал. 1975. Т. 37, № 3. С. 481–486.
11. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
12. Энциклопедия полимеров. В 4 т. Т. 1 / редкол.: В. А. Каргин [и др.]. М.: Советская энциклопедия, 1972. 244 с.
13. Кулезнев В. Н. Смесии полимеров. М.: Химия, 1980. 303 с.
14. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем / под ред. Ю. С. Липатова. Киев: Наукова думка, 1986. 386 с.

References

1. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyaev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Eksim Publ., 2000. 288 p.
2. Voyutskiy S. S. *Autogeziya i adgeziya polimerov* [Autohesion and adhesion of polymers]. Moscow, Rostekhizdat Publ., 1964. 244 p.
3. *Mnogokomponentnyye polimernyye sistemy* [Multicomponent polymer systems]. Edited by A. Ya. Malkin, V. N. Kuleznev. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 314 p.
4. Kuleznev V. N., Krokhina L. S., Dogadkin B. A. Mutual solubility and spontaneous emulsification of components in the polymer – solvent system. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid journal], 1969, vol. 31, no. 6, pp. 853–859 (In Russian).
5. Helfand E. Theory of inhomogeneous polymers: Solutions for the interfaces of the lattice model. *Macromolecules*, 1976, vol. 9, no. 3, pp. 307–310.
6. Meier D. D. Theory of block copolymers. Domain formation in A – B block – copolymers. *Polym. Sci. C*, 1969, no. 26, pp. 81–98.
7. Kammer H. W. Surface and interfacial tension of polymer melts thermodynamic theory of the interface between immiscible polymers. *J. Phys. Chem.*, 1977, vol. 258, no. 6, pp. 1149–1161.
8. Kammer H. W. Grenzflächenerscheinungen in Polymerschmelzen. *Faserforsch. und Textil techn.*, 1978, vol. 29, no. 7, pp. 459–466.
9. Lipatov Yu. S., Lebedev E. V. On the structure of the transition layer in polymer mixtures. *Doklady AN USSR* [Reports of the Academy of sciences of the USSR], 1976, vol. 37, no. 3, pp. 481–486 (In Russian).
10. Lipatov Yu. S., Bezruk L. I., Lebedev E. V. On the structure of the transition layer in polymer mixtures. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid journal], 1975, vol. 37, no. 3, pp. 481–486 (In Russian).
11. Lipatov Yu. S. *Mezhfaznyye yavleniya v polimerakh* [Interphase phenomena in polymers]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1980. 260 p.
12. *Entsiklopediya polimerov. V 4 tomakh. Tom 1* [Encyclopedia of polymers. In 4 vol. Vol. 1]. Edited by V. A. Kargin [et al.]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1972. 244 p.
13. Kuleznev V. N. *Smesi polimerov* [Mixtures of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 303 p.
14. *Fiziko-khimiya mnogokomponentnykh polimernykh sistem* [Physicochemistry of multicomponent polymer systems]. Edited by Yu. S. Lipatov. Kiev, Naukova dumka Publ., 1986. 386 p.

Информация об авторах

Долинская Раиса Моисеевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Information about the authors

Dolinskaya Raisa Moiseevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Поступила 28.04.2017

УДК 665.6

**Е. И. Грушова, А. А. Аль-Разуки, О. В. Карпенко,
А. Р. Алрашеди, А. В. Полешко**

Белорусский государственный технологический университет

**РАСТВОРИТЕЛЬ ДЛЯ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ РАФИНАТОВ,
ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ МАСЛЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ НЕФТИ**

В работе рассмотрены варианты интенсификации технологии очистки нефтяного масляного дистилята от нежелательных компонентов (смолисто-асфальтовых соединений) и получения гача улучшенного качества. Исследовано влияние на процесс очистки масляной фракции последовательности процессов очистки («прямая» схема: экстракция – депарафинизация; «обратная» схема: депарафинизация – экстракция) и добавки этилацетата, вводимой в растворитель ацетон – толуол на стадии депарафинизации.

Показано, что лучшие результаты достигаются при очистке вакуумного дистилята по «прямой» схеме в присутствии добавки этилацетата на стадии депарафинизации методом экстрактивной кристаллизации в присутствии растворителя ацетон – толуол.

Ключевые слова: нефтяной рафинат, депарафинизация, экстрактивная кристаллизация, растворитель, ацетон, толуол, этилацетат, базовое масло, гач.

**E. I. Grushova, A. A. Al'-Razuqi, O. V. Karpenko,
A. R. Alrashedi, A. V. Poleshko**

Belarusian State Technological University

**SOLVENT FOR DEWAXING RAFINATES EXTRACTED
FROM DISTILLATE OIL**

The paper considers options for intensification of oil treatment technology of oil distillate from undesirable components (bituminous-asphalts compounds) and obtain improved slop wax. The influence on the process of cleaning up an oil fraction sequence of treatment processes (extraction – dewaxing – “straight” scheme; dewaxing – extraction – “reverse” scheme) with additive ethyl acetate, added in acetone – toluene solvent at dewaxing step.

It shows that the best results are achieved when cleaning vacuum distillate on “straight” scheme in the presence of additive ethyl acetate at the stage of dewaxing on extractive crystallization method in the presence of the solvent acetone – toluene.

Key words: oil raffinate, dewaxing, extractive crystallization, solvent, acetone, toluene, ethyl acetate, base oil, slack.

Введение. Несмотря на то, что в нефтепереработке для получения минеральных масел все шире используются гидрокаталитические процессы [1], исследователи и практики уделяют также значительное внимание совершенствованию традиционных процессов получения базовых минеральных масел. Обусловлено это тем, что многостадийная технология выделения и очистки нефтяных масел позволяет получать не только базовое минеральное масло, но и еще один очень важный промежуточный продукт – гач (или петролатум), из которого выделяют парафины.

Основным способом разделения масляных рафинатов на базовое масло и гач (петролатум) является процесс низкотемпературной сольвентной депарафинизации (экстрактивной кристаллизации), на который приходится около 40% от всех расходов на многостадийную технологию получения нефтяных минеральных масел. Поэтому разработка рациональных ме-

тодов повышения селективности сольвентного процесса депарафинизации, направленных, с одной стороны, на снижение потерь масла с гачем (или петролатумом), а, с другой стороны, на увеличение содержания в гаче (петролатуме) парафиновых углеводородов, является весьма актуальной задачей как с научной, так и с практической точек зрения. Решение ее позволяет увеличить выход депарафинированного масла и повысить качество гача (петролатума), что необходимо для обеспечения благоприятных условий для получения очищенного парафина.

В связи с вышеизложенным цель данной работы состояла в разработке доступного и эффективного растворителя для сольвентной депарафинизации рафинатов.

В настоящее время в промышленных условиях для депарафинизации рафинатов применяют в основном два состава растворителя. Это смеси метилэтилкетона с толуолом и ацетона

с толуолом [2]. Предлагается также для этих целей использовать составы метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) – ацетон, ацетон – МТБЭ – толуол [3, 4].

Изменяя соотношение компонентов в растворителе, можно осуществлять депарафинизацию нефтяного сырья любой вязкости и фракционного состава при различных температурах процесса и получать базовые масла с широким диапазоном температур застывания. Однако известные технологии не совершенны, что существенно влияет на эффективность выделения парафина из гача даже с помощью наиболее современной технологии – методом статической кристаллизации.

Основная часть. В данной работе представлены результаты исследования по депарафинизации рафинатов, выделенных из вакуумного дистиллята ВД-3 (табл. 1).

Таблица 1
Основные свойства вакуумного дистиллята ВД-3

Показатель	Значение показателя
Показатель преломления, n_D^{50}	1,5320
Кинематическая вязкость, мм ² /с:	
– при 40°C	26,98
– при 70°C	8,00
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	>200
Содержание серы, мас. %	1,86

Вакуумный дистиллят получен в ОАО «Нафтан» при вакуумной перегонке мазута. Селективную очистку ВД-3 осуществляли N-метилпирролидоном при температуре 50°C и кратности растворителя к сырью, равной 3 : 1 мас. ч.

В процессе депарафинизации в качестве нового растворителя использовали состав, состоящий из ацетона, толуола и этилацетата. При этом соотношение ацетон : толуол составляло 60 : 40 мас. ч. К смеси ацетон – толуол добавляли 1,5 мас. % этилацетата. Депарафинизацию проводили при –15°C при соотношении растворитель : масло, равном 3 : 1 мас. ч.

Депарафинизации подвергали рафинат селективной очисткой депарафинизата N-метил-

пирролидоном при 50°C и кратности растворителя к сырью, равной 3 : 1 мас. ч. («обратная» схема).

Результаты селективной очистки масляных продуктов и депарафинизации рафинатов, полученных по «прямой» и «обратной» схемам, приведены в табл. 2.

Согласно данным табл. 2, выход базового масла при очистке вакуумного дистиллята ВД-3 по «обратной» схеме уменьшается, но при этом возрастает выход гача на 1,6 мас. %, если не применяется добавка этилацетата. Использование добавки-модификатора на стадии депарафинизации позволяет улучшить качество гача, так как повышается его температура плавления, а также увеличить его отбор при реализации «прямой» схемы очистки вакуумного дистиллята ВД-3.

Для оценки влияния последовательности процессов при очистке дистиллята ВД-3, введения этилацетата на стадии депарафинизации на качество базового масла был исследован структурно-групповой состав масла методом ИК-спектроскопии.

В табл. 3 представлен структурно-групповой состав полученных образцов базовых масел, исследованный по известному методу [5] на основе данных ИК-спектрометрического анализа. Интерпретацию полос поглощения проводили в соответствии с данными работ [5–7]. Для оценки влияния нового растворителя на структурно-групповой состав базовых масел использовали отношение оптических плотностей D_i / D_{1600} и D_i / D_{1460} , где D_i – оптическая плотность исследуемой полосы поглощения, а D_{1600} и D_{1460} – оптические плотности полос сравнения, в качестве которых использовали полосы при 1603 см^{–1} (C = C связь) [5] и при 1458,5 см^{–1} (CH₃-группа) [5].

Согласно данным табл. 3, все ИК-спектры, т. е. спектры вакуумного дистиллята и очищенных (базовых) масел, имеют полосы поглощения, характеризующие наличие в указанных нефтепродуктах алифатических (1450–1880 см^{–1}), ароматических (811–860 см^{–1}) и нафтеновых (960 см^{–1}) фрагментов, кислородсодержащих (1700, 1150, 1300 см^{–1}) и серосодержащих (1030 см^{–1}) групп.

Таблица 2
Результаты очистки вакуумного дистиллята ВД-3 по «прямой» и «обратной» схемам

Показатель	Значение показателя			
	«прямая» схема		«обратная» схема	
	ацетон – толуол	ацетон – толуол – этилацетат	ацетон – толуол	ацетон – толуол – этилацетат
Выход базового масла, мас. %	70,0	68,0	57,8	57,8
Показатель преломления, n_D^{50}	1,4842	1,4835	1,4859	1,4850
Выход гача, мас. %	5,5	6,5	7,1	6,8
Температура плавления гача, °C	62	64	57	62

Таблица 3

Результаты структурно-группового анализа базовых масел методом ИК-спектроскопии

Образец масла	Спектральные коэффициенты			
	$\frac{D_{1600}}{D_{1460}}$	$\frac{D_{720} + D_{1380}}{D_{1460}}$	$\frac{D_{960}}{D_{1460}}$	$\frac{D_{1030}}{D_{1460}}$
«Прямая» схема:				
– очистка без этилацетата	1,61	1,48	1,52	1,52
– очистка с этилацетатом	1,94	1,22	1,58	1,60
«Обратная» схема:				
– очистка без этилацетата	1,52	1,58	1,56	1,48
– очистка с этилацетатом	1,60	1,38	1,60	1,50
Вакуумный дистиллят ВД-3	1,61	2,54	1,64	1,58

Результаты, приведенные в табл. 3, свидетельствуют об изменении структурно-группового состава масел с использованием нового трехкомпонентного растворителя на стадии депарафинизации как при «прямой», так и при «обратной» схеме очистки вакуумного дистиллята ВД-3. В базовом масле, полученном по «обратной» схеме, усредненная молекула содержит меньше ароматических структур, больше алифатических и нафтеновых фрагментов, меньше серосодержащих групп, что должно благоприятно повлиять на эксплуатационные свойства минерального масла.

Заключение. На основании полученных результатов очистки промышленного образца вакуумного дистиллята ВД-3 можно сказать, что очистка масляной фракции по схемам экс-

тракция – депарафинизация и депарафинизация – экстракция с использованием в качестве растворителя тройной системы, содержащей помимо основных компонентов ацетона и толуола добавку этилацетата (1,5 мас. %), позволяет улучшить качество базового масла и гача. Это свидетельствует о том, что добавка этилацетата увеличивает селективность разделения. При этом более эффективным является процесс очистки вакуумного дистиллята ВД-3 по «прямой» схеме: больше выход базового масла, выше температура плавления гача. В то же время введение этилацетата на стадии депарафинизации позволяет улучшить качество масла и гача еще в большей степени по сравнению с очисткой масляной фракции по «обратной» схеме.

Литература

1. Гусакова Ж. Ю. Гидрооблагораживание масляных фракций с использованием каталитической гидродепарафинизации и гидроочистки: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08, 05.17.17 / Ангарская техн. акад. Ангарск, 2007. 22 с.
2. Получение низкозастывающих нефтепродуктов методами депарафинизации / Р. Р. Гайнуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 10. С. 257–265.
3. Воротнева С. Е., Голованчиков А. Б., Дулькина Н. А. Моделирование процесса депарафинизации масляных фракций // Известия Волг. ГТУ. 2011. Т. 1, вып. 4. С. 5–9.
4. Нигматуллин И. Р. Разработка и применение растворителя ацетон – метилтретбутиловый эфир для производства нефтяных масел и парафинов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.17 / Уфинский гос. нефт. ун-т. Уфа, 2002. 24 с.
5. Применение аддитивов-модификаторов в процессе депарафинизации рафинатов / Е. И. Грушова [и др.] // Труды БГТУ. 2016. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 21–24.
6. Иванова П. В., Сафиева Р. З., Камелев В. Н. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13, № 4. С. 869–874.
7. Казанина П. А., Куплетская Н. Б. Применение инфракрасной, ультрафиолетовой и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. 160 с.

References

1. Gusakova Zh. Yu. *Gidrooblagorazhivaniye maslyanykh fraktsiy s ispol'zovaniem kataliticheskoy gidrodeparafinizatsii i gidroochistki: avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Hydroforming of oil fractions using catalytic hydrodewaxing and hydrotreating. Abstract of thesis cand. of tech. sci.]. Angarsk, 2007. 22 p.
2. Gaynullin R. R., Gizyatullin E. T., Solodova N. L., Abdullin A. I. Receipt low frosting petroleum products by the methods of dewaxing. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2013, vol. 16, no. 10, pp. 257–265 (In Russian).

3. Vorotneva S. E., Golovanchikov A. B., Dul'kina N. A. Modeling process of dewaxing oil fractions. *Izvestiya Volg. GTU* [Proceedings of the Volg. STU], 2011, vol. 1, issue 4, pp. 5–9 (In Russian).
4. Nigmattulin I. R. *Razrabotka i primeneniye rastvoritelya atseton – metiltretbutilovyy efir dlya proizvodstva neftyanykh masel i parafinov: avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Development and application of the solvent acetone methyl tret-butyl ether for the production of hydrocarbon oils and paraffins. Abstract of thesis cand. of tech. sci.]. Ufa, 2002. 24 p.
5. Grushova E. I., Al'-Razuqi A. A., Miloserdova O. A., Chayko E. S. Use additives-modifiers in the process of dewaxing raffinates. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4: Chemistry, organic substances technology and biotechnology, pp. 21–24 (In Russian).
6. Ivanova P. V., Safieva R. Z., Kamelev V. N. Infrared spectrometry in the analysis of petroleum and petroleum products. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2008, vol. 13, no. 4, pp. 869–874 (In Russian).
7. Kazanina P. A., Kupletskaya N. B. *Primeneniye infrakrasnoy, ul'trafiol'etovoy i YaMR-spektroskopii v organicheskoy khimii* [The use of infrared, ultraviolet and NMR spectroscopy in organic chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1971. 160 p.

Информация об авторах

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. 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

Карпенко Ольга Владимировна – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: skibutt_ola@yahoo.com

Алрашеди Аймен Рашад – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: aymenrashad7190@yahoo.com

Полешко Андрей Васильевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chekist@gmail.ru

Information about the authors

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushova.e@mail.ru

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

Karpenko Ol'ga Vladimirovna – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: skibutt_ola@yahoo.com

Alrashedi Aymen Rashad – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aymenrashad7190@yahoo.com

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

Поступила 27.01.2017

УДК 665.65

**О. В. Кунс, Е. И. Грушова, А. С. Пахомчик, А. И. Юсевич,
М. В. Дикуть, А. О. Шрубок**

Белорусский государственный технологический университет

**МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ДОРОЖНЫХ ВЯЖУЩИХ
ПОЛИМЕРНЫМИ ОТХОДАМИ**

Исследовано влияние добавки полимерного отхода – резиновой крошки из отработанных автомобильных шин на процесс окисления тяжелых нефтяных остатков – гудрона и асфальтита. Показано, что получаемые при окислении смесей битумы (вяжущие) обладают высокой пластичностью, которая, по-видимому, обусловлена деструкцией полимерного отхода. Однако условия процесса окисления не обеспечивают получение композита с высокими физико-механическими свойствами, так как весьма ограниченно протекают процессы конденсации, полимеризации. Это свидетельствует о том, что необходимо отработать оптимальный режим совместного окисления нефтяного гудрона (асфальтита) с исследуемым полимерным отходом.

Ключевые слова: нефтяной гудрон, асфальтит, модифицирующая добавка, полимерный отход, резиновая крошка, окисление, нефтяной битум.

**O. V. Kuis, E. I. Grushova, A. S. Pakhomchik, A. I. Yusevich,
M. V. Dikut', A. O. Shrubok**

Belarusian State Technological University

MODIFYING THE PROPERTIES OF ROAD BINDERS POLYMERIC WASTE

The influence of additives of polymeric waste (crumb rubber from used car tires) on oxidation of heavy oil residues (oil tar and asphaltit) has been studied. Bitumen were prepared of oxidation and have high ductility. High ductility due to degradation of the polymer waste. Condensation and polymerization processes are limited, so oxidation conditions don't provide a composite with high physical and mechanical properties. The best mode of oxidation of the oil tar (asphaltit) with polymer waste is necessary to work.

Key words: oil tar, asphaltit, modifier, plastic waste, rubber crumb, oxidation, petroleum bitumen.

Введение. Резкое увеличение интенсивности дорожного движения, возросшие деформационные нагрузки на дорожные покрытия, резкие колебания температур обуславливают необходимость существенного повышения качества дорожных покрытий и, в первую очередь, органического вяжущего материала (битума) как наиболее важной составной части асфальтобетонных смесей. Из-за невысокого качества битума, выпускаемого в Республике Беларусь, постоянно идет поиск путей его улучшения. В западных странах разработана и внедрена система проектирования состава асфальтобетонной смеси SUPERPAVE, одним из основных этапов которой является выбор вяжущего, которое должно иметь интервал пластичности, соответствующий погоднo-климатическим условиям его применения [1, 2]. Однако без модификации органических вяжущих материалов внедрить систему SUPERPAVE сложно.

Важными компонентами в технологии производства композиционных материалов повышенной долговечности на основе битума являются полимер, влияющий на эластические свойства вяжущего, и пластификатор, обеспечивающий технологичность приготовления и

применения композита [3–5]. К числу последних относят индустриальные масла различных марок. Влияет на качество композита и последовательность технологических операций при его получении. Традиционная схема получения полимерно-битумного вяжущего приведена на рис. 1.

Тем не менее применение даже самой современной технологии модификации битумов полимерами типа стирол – бутадиен – стирол не обеспечивает в полном объеме требование системы SUPERPAVE. Более того, модификация битума полимерными добавками требует значительных энергозатрат, и не всегда такой способ повышения качества вяжущего материала дает положительный результат, поскольку при определенных условиях может проявляться несовместимость смешиваемых компонентов, нарушение ее однородности.

Необходимо учитывать также и то, что использование в составе органических вяжущих материалов полимеров может привести к существенному повышению стоимости дорожных битумов, которое не сможет даже компенсировать значительное улучшение физико-химических показателей качества.

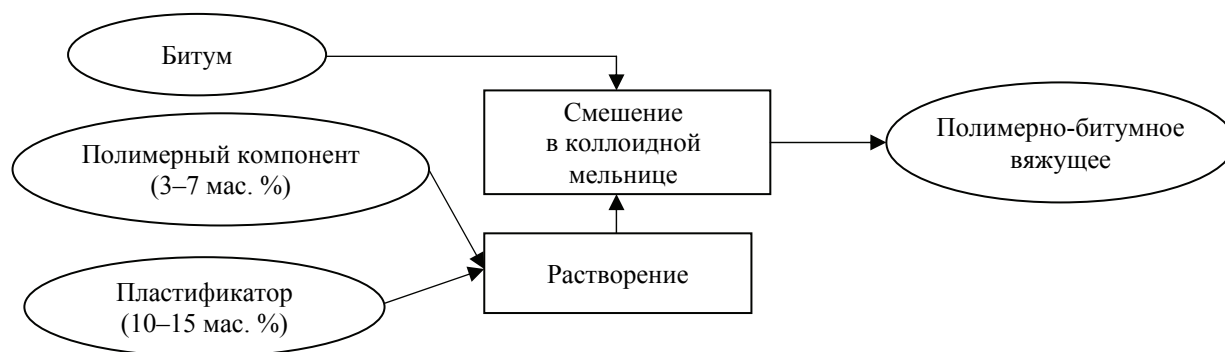


Рис. 1. Блок-схема производства полимерно-битумных вяжущих

Это в определенной степени сдерживает расширение производства полимерно-битумных композиций. Большое количество исследований связано также с разработкой композиционных вяжущих, включающих в свой состав полимерные отходы и, в частности, многотоннажные отходы резины из изношенных шин и других изделий [6, 7]. Вследствие этого была разработана универсальная технология химического модифицирования нефтяных битумов мелкодисперсной резиновой крошкой и битумно-резиновые экологически чистые композиционные материалы на ее основе, а именно – технология и материалы БИТРЭК. В результате обеспечивается, с одной стороны, утилизация достаточно больших объемов отходов резины, а, с другой стороны, используются специфические свойства каучука, составляющего основу резины. Резиновая крошка перемешивается с битумом или с помощью обычных битумных насосов, или барботированием сжатого воздуха через смесь.

Однако для эффективного совмещения битума с резиновой крошкой необходимо дополнительно использовать также реагенты (~1,0–1,5 мас. %), обеспечивающие совмещение битума и резиновой крошки за счет деструкции и сшивки частиц резины и конденсированных компонентов битума при введении в него 5–15 мас. % резиновой крошки.

По-видимому, для обеспечения длительной и надежной работоспособности асфальтобетонного покрытия и, чтобы качество нефтяного дорожного битума соответствовало требованиям климатической зоны Республики Беларусь, а также возросшим деформационным нагрузкам из-за резкого увеличения интенсивности дорожного движения, необходимо учитывать и использовать не только опыт модификации готового битума различными добавками (полимерами, пластификаторами и т. д.), но и совершенствовать (интенсифицировать) процесс окисления нефтяных остатков. Модифицирующее действие добавок, вводимых перед окислением в гудрон, может обеспечить интенсифика-

цию самого процесса окисления наряду с воздействием на структуру дисперсной системы, вызывающим перераспределение в ней компонентов дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Безусловно, эффективность такого способа воздействия определяется не только вкладом улучшенных показателей технологических процессов, но и экономической составляющей, которая позволяет оценить долю затрат на добавку, его подготовку к процессу и т. д. Поэтому подбор доступных и технологических с точки зрения применения модифицирующих добавок, полимерных компонентов является весьма важной задачей как с научной, так и с практической точек зрения.

В данной работе представлены результаты первого этапа исследования влияния полимерного отхода (резиновой крошки) на процесс окисления гудрона.

Как известно, решающую роль в формировании физико-механических свойств битумов играют агрегаты асфальтенов [8]. В условиях эксплуатации дорожных покрытий под действием солнечного света, кислорода и озона атмосферы, под влиянием механических нагрузок малтены превращаются в асфальтены. Этот процесс старения битума, связанный с накоплением асфальтенов, приводит к потере вяжущих свойств битума [9].

Цель данной работы состояла в том, чтобы разработать способ регулирования процесса окисления нефтяной дисперсной системы с помощью аддитивов-модификаторов, позволяющий получать вяжущие, которые по уровню своих основных показателей (термоокислительная стабильность, адгезия к минеральным материалам, интервал пластичности и т. д.) обеспечивали их надежную эксплуатацию в составе асфальтобетонных смесей.

Поскольку даже небольшие колебания состава сырья влияют на качество получаемых дорожных битумов, в технологическую схему процесса получения битумов желательно включать блок подготовки сырья к окислению.

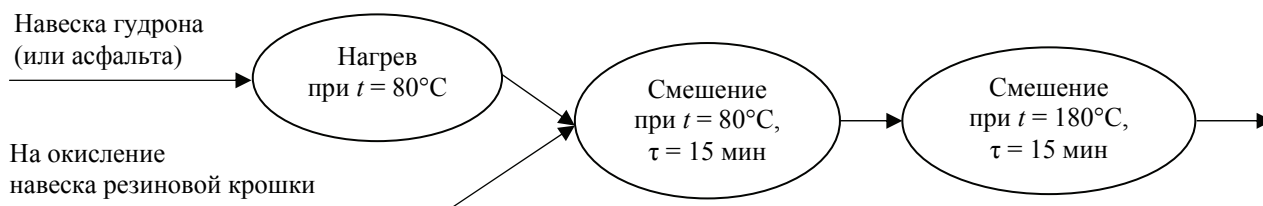


Рис. 2. Схема подготовки композиции резиновая крошка – нефтяной остаток к окислению

Основная часть. Выбор объектов исследования обусловлен теоретическими и аналитическими заключениями и выводами о влиянии модификаторов различной химической природы на физико-химические и эксплуатационные показатели вяжущего, а также положениями теории нефтяных дисперсных систем, согласно которым возможно регулировать их дисперсность и свойства, изменяя групповой химический состав.

В работе использованы следующие продукты и полупродукты:

- 1) гудрон ОАО «Нафтан»;
- 2) асфальт деасфальтизации ОАО «Нафтан»;
- 3) резиновая крошка из отработанных автомобильных шин (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика шинной резиновой крошки

Показатель	Значение показателя
Фракция	Менее 1 мм
Массовая доля воды, %, не более	1,0
Массовая доля черных металлов, %, не более	0,2
Массовая доля остатков кордного волокна, %, не более	1,0
Массовая доля каучука, %	61,2
Массовая доля технического углерода, %	30,6
Массовая доля мягчителей, %	6,7
Массовая доля золы, %	1,5

Для получения композиции проводили следующие операции:

- нагрев гудрона до 80°C;
- введение резиновой крошки в количестве 20% на нефтепродукт;
- перемешивание при температуре 80°C в течение 15 мин, а затем при 180°C на протяжении 15 мин.

Схема приготовления композиции представлена на рис. 2.

Окисление проводили согласно [10] при температуре 245°C, отбирая через каждые 2 часа пробы, для которых определили температуру размягчения $t_{\text{разм}}$ в соответствии с СТБ EN 1427.

По завершении процесса окисления для полученного продукта – окисленного битума определили групповой состав (табл. 2), температуру размягчения $t_{\text{разм}}$, пенетрацию при 25°C (СТБ EN 1426), температуру хрупкости $t_{\text{хр}}$ (СТБ EN 12593), индекс пенетрации (СТБ EN 12591), пластичность [11] (табл. 3).

Таблица 2

Относительный групповой состав битумов

Образец	Относительное содержание			
	М	БС	СБС	А
Гудрон	12,8	2,5	1,0	3,0
образец 1	17,3	4,0	1,0	8,9
образец 3	17,2	6,8	1,0	7,2
Асфальт	21,5	5,4	1,0	5,4
образец 4	23,8	7,0	1,0	9,8
образец 5	19,9	4,5	1,0	7,7

Таблица 3

**Характеристика сырья и продуктов окисления
(образцы 1 и 5 – окисленные гудрон и асфальт деасфальтизации соответственно)**

Показатель	Значение показателя					
	гудрон	образец 1	образец 3	асфальт	образец 4	образец 5
Групповой состав, мас. %:						
– асфальтены (А)	15,5	28,5	22,5	16,3	23,4	23,0
– масла (М)	66,4	55,4	53,4	64,4	57,2	59,6
– бензолные смолы (БС)	Σ 18,1	12,8	21,0	16,0	16,8	13,4
– спиртобензолные смолы (СБС)	–	3,2	3,1	3,0	2,4	3,0
Температура размягчения по КиШ, °C	34,7	54,9	42,8	40,4	54,6	46,8
Пенетрация при 25°C, ×0,1 мм	293	50	193	204	29	137
Индекс пенетрации	–	0,1	1,0	0,4	–1,4	0,9
Интервал пластичности	–	69	63	67	80	64
Температура хрупкости, °C	–	–15	–20	–27	–25	–17

На основании данных табл. 2 модификация нефтяного сырья резиновой крошкой позволяет повысить соотношение смолы : асфальтены, что должно положительно повлиять на сцепление органического вяжущего с минеральными материалами.

Однако, согласно данным табл. 3, невысокие значения температур размягчения образцов 3 и 5 свидетельствуют о том, что в полученных битумах содержится много разбавителя, т. е. масла. Если большая часть его перейдет за счет химических реакций в смолы, то это повлияет на изменение показателей битума (пенетрацию, температуру размягчения, температуру хрупкости). Это подтверждает необходимость проведения дополнительных исследований, направленных на установление оптимальных режимов процесса и составов окисленного сырья.

Заключение. Исследовано влияние добавки резиновой крошки в нефтяной гудрон и асфальт в количестве 20 мас. % на процесс окисления и качество получаемого вяжущего материала. Показано, что данная полимерная добавка позволяет при незначительном снижении температуры

размягчения битума существенно повысить его пенетрацию, т. е. улучшить его теплостойкость. Выполненный анализ группового состава битумов свидетельствует о формировании состава битума, благоприятно влияющего на адгезию вяжущего к минеральным материалам, но не обеспечивающего улучшение температуры размягчения. По-видимому, испытуемый полимерный отход в условиях окисления тяжелых нефтяных остатков подвергается значительной деградации и может выполнять функцию пластификатора.

Однако, чтобы снизить расход нефтепродукта на производство органического вяжущего материала для дорожных покрытий, уменьшить энергетические затраты на получение окисленного битума за счет совмещения процессов смешения компонентов и их окисления и решить частично проблему утилизации полимерных отходов, необходимо провести дополнительные исследования, направленные на оптимизацию условий процесса окисления и расхода полимерного компонента.

Литература

1. Старовойт Р. В. Система SUPERPAVE и другие инновации в дорожном хозяйстве России // Дорожники. 2014. № 1. С. 19–23.
2. Обоснование влияния технологии производства резинобитумного вяжущего на физико-химические свойства / С. И. Иванов [и др.] // Вестник КГУСТА. 2016. № 1. С. 222–228.
3. Гохман Л. М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС. М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2004. 585 с.
4. Колбановская А. С., Михайлова В. В. Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973. 284 с.
5. Самсонов В. В. Асфальтиты – в производстве дорожных битумов // Химия и технология топлив и масел. 2008. № 6. С. 19–22.
6. Композиционные битумные вяжущие БИТРЭК: ТУ СТО 58528024.001-2013. Введ. 01.12.2013. М.: ООО НПГ «Инфотех», 2013. 13 с.
7. Свиридов В. А. Опыт использования дробленой резины в составе асфальтобетонных смесей // Ползуновский вестник. 2011. № 1. С. 183–191.
8. Кенбеилова С. Ж. Радиационно- и химически функционализированный атактический полипропилен для модификации битума: дис. ... д-ра философии: 6ДО73900. Алматы, 2013. 111 л.
9. Розенталь Д. А., Голованова Т. А., Нарубина С. П. Производство нефтяных битумов // Химия и технология топлив и масел. 1988. № 4. С. 48–49.
10. Разработка аддитивов для модификации структуры асфальтенов полимерной основы нефтебитумов: отчет о НИР (заключ.) / БГТУ; рук. темы Е. И. Грушова. Минск, 2015. 57 с. № ГР 20141327.
11. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 1973. 432 с.

References

1. Starovoyt R. V. SUPERPAVE system and other innovations in the road sector Russia. *Dorozhniki* [Road workers], 2014, no. 1, pp. 19–23 (In Russian).
2. Ivanov S. I., Vakhyanov E. M., Shabayev S. N. Justification of the impact of production technology Resin binder on the physicochemical properties. *Vestnik KGUSTA* [Bulletin of KSUCTA], 2016, no. 1, pp. 222–228 (In Kyrgyzstan).
3. Hokhman L. M. *Kompleksnyye organicheskiye vyazhushchiye materialy na osnove blokopolimerov tipa SBS* [Complex organic binders based on block copolymers such as SBS]. Moscow, Ekon-Inform Publ., 2004. 585 p.
4. Kolbanovskaya A. S., Mikhaylov V. V. *Dorozhnyye bitумы* [Road bitumen]. Moscow, Transport Publ., 1973. 284 p.

5. Samsonov V. V. Asphaltites – in the production of road bitumen. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2008, no. 6, pp. 19–22 (In Russian).
6. TY STO 58528024.001-2013. Composite bituminous binders BITREK. Moscow, Infotekh Publ., 2013. 13 p. (In Russian).
7. Sviridov V. A. Experience in the use of shredded tires as part of asphalt mixtures. *Polzunovskiy vestnik* [Polzunovsky Bulletin], 2011, no. 1, pp. 183–191 (In Russian).
8. Kenbeilova S. Zh. *Radiatsionno- i khimicheski funktsionalizirovanny atakticheskiy polipropilen dlya modifikatsii bituma: dis. dokt. filosofii* [Radiation and chemically functionalized atactic polypropylene to bitumen modification. Doct. Diss.]. Almaty, 2013. 111 p.
9. Rozental' D. A., Golovanova T. A., Narubina S. P. Production of bitumen. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 1988, no. 4, pp. 48–49 (In Russian).
10. Grushova E. I. *Razrabotka additivov dlya modifikatsii struktury asfal'tenov polymernoy osnovy neftebitumov: otchet o NIR* [Development of additives to modify the structure of asphaltenes base polymer bitumen]. Minsk, 2015. 57 p.
11. Gun R. B. *Neftyanyye bitумы* [Petroleum bitumen]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 432 p.

Информация об авторах

Куйс Ольга Васильевна – кандидат химических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ovkuis@mail.ru

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: grushova.e@mail.ru

Пахомчик Анастасия Сергеевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pans@mail.ru

Юсевич Андрей Иосифович – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: usevich@mail.ru

Дикуть Максим Валерьевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: maks_vlr@mail.ru

Шрубок Александра Олеговна – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rala@tut.by

Information about the authors

Kuis Ol'ga Vasil'yevna – PhD (Chemistry), assistant lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ovkuis@mail.ru

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushova.e@mail.ru

Pakhomchik Anastasiya Sergeevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pans@mail.ru

Yusevich Andrey Iosifovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usevich@mail.ru

Dikut' Maksim Valer'yevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: maks_vlr@mail.ru

Shrubok Aleksandra Olegovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rala@tut.by

Поступила 11.04.2017

УДК 543.632.562.4

С. Г. Михалёнок, Н. М. Кузьменок, А. С. Орёл, В. С. Безбородов
Белорусский государственный технологический университет

СИНТЕЗ *N*-ДОДЕЦИЛМОРФОЛИНА И ЕГО КВАТЕРНИЗАЦИЯ

Алкилирование морфолина эквимольным количеством додецилбромида с последующей обработкой реакционной смеси щелочью приводит к образованию *N*-додецилморфолина с низким выходом, поскольку половина из введенного в реакцию основания расходуется на вытеснение третичного амина из первоначально образуемой соли гидробромида *N*-додецилморфолиния. Предложена методика синтеза *N*-додецилморфолина с выходом 82%, в которой используется двукратный мольный избыток морфолина, а вторичный амин, связывающийся в бромид морфолиния, регенерируется обработкой щелочами.

Показано, что кватернизация *N*-додецилморфолина под действием галоидных алкилов весьма чувствительна к стерическим препятствиям при атаке третичного амина из аксиального положения. Синтез хлорида *N*-бензил-*N*-додецилморфолиния осуществлен с выходом 59,5%, в то время как при взаимодействии *N*-додецилморфолина с 1,6-дибромгексаном выделить индивидуальные четвертичные аммонийные соли не удалось. Их образование зафиксировано спектральными методами с выходом, не превышающим 8%. Полученные экспериментальные данные объясняются с позиций стерических взаимодействий субстрат – реагент в реакциях нуклеофильного замещения, протекающих по механизмам S_N1 - и S_N2 -реакций, и сравниваются с результатами кватернизации пространственно незатрудненных третичных *N,N*-диалкил-*N*-додециламинов. Приведены методики синтеза, описаны физико-химические и спектральные характеристики синтезированных соединений.

Ключевые слова: морфолин, *N*-додецилморфолин, хлорид *N*-бензил-*N*-додецилморфолиния, алкилирование, кватернизация, нуклеофильное замещение, стерические препятствия.

S. G. Mikhalenok, N. M. Kuz'menok, A. S. Orel, V. S. Bezborodov
Belarusian State Technological University

SYNTHESIS OF *N*-DODECYLMORPHOLINE AND ITS QUATERNIZATION

Alkylation of morpholine with an equimolar amount of dodecylbromide, followed by treatment of the reaction mixture with alkali, results in the formation of *N*-dodecylmorpholine in a low yield. It was found that half of the reacted base is used to displace the tertiary amine from the initially formed *N*-dodecylmorpholinium hydrobromide. A method of the synthesis of *N*-dodecylmorpholine in a yield of 82% is proposed. The method is based on the use of a double molar excess of morpholine.

It has been shown that the quaternization of *N*-dodecylmorpholine under the action of halide alkyls is very sensitive to steric hindrances in the attack of the tertiary amine from the axial position. Synthesis of *N*-benzyl-*N*-dodecylmorpholinium chloride was carried out in a yield of 59.5%, while the reaction of *N*-dodecylmorpholine with 1,6-dibromohexane failed to isolate the individual quaternary ammonium salts. Their formation in a yield not exceeding 8% was established by spectral methods. The prepared results are explained from the positions of steric substrate-reagent interactions in nucleophilic substitution reactions based on the mechanisms of S_N1 and S_N2 and are compared with the results of the quaternization of spatially uncomplicated tertiary *N,N*-dialkyl-*N*-dodecylamines. Synthetic methods are given, the physico-chemical and spectral characteristics of synthesized compounds are described.

Key words: morpholine, *N*-dodecylmorpholine, *N*-benzyl-*N*-dodecylmorpholinium chloride, alkylation, quaternization, nucleophilic substitution, steric hindrance.

Введение. В настоящее время поверхностно-активные вещества (ПАВ) используются в различных областях промышленности – это моющие средства, флотореагенты, стабилизаторы эмульсий и пен, диспергаторы минералов, антистатики, ингибиторы коррозии, деэмульгаторы и т. д. Такое широкое применение обусловлено их способностью в низких концентрациях значительно интенсифицировать тех-

нологические процессы, а также модифицировать поверхности, придавая им необходимые свойства [1–4].

Кроме того, избирательная адсорбция анизотропных ПАВ, различие степени их упорядоченности на поверхностях металлов и неорганических материалов могут приводить при их электрохимической обработке и, в частности, анодировании к образованию структурированных

покрытий. При этом очевидно, что соотношение размеров и упорядоченность пор, однородность и тип образующихся при электрохимической обработке или анодировании структурированных поверхностей будут зависеть не только от режимов, условий обработки, состава электролита, но и в значительной степени от типа и концентрации анизотропных поверхностно-активных добавок [5, 6].

Как видно, поиск перспективных анизотропных добавок, среди которых четвертичные аммониевые соли (ЧАС) занимают одно из центральных мест, для процессов создания наноструктурированных поверхностей является актуальной и практически важной задачей.

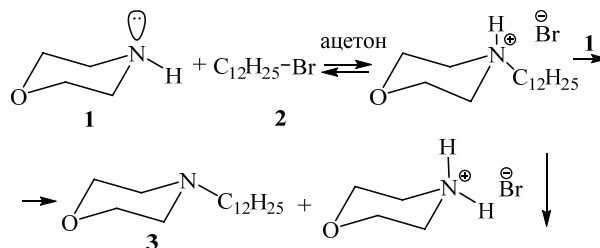
Цель настоящей работы состояла в синтезе четвертичных аммонийных солей на основе гетероциклических гидрированных азинов типа морфолина и пиперидина, вторичный атом азота которых после алкилирования галоидным алкилом с длинной углеводородной цепью мог быть подвергнут кватернизации с участием галоген- и дигалогеналканов. В данной работе приведены результаты исследования реакции алкилирования морфолина додецилбромидом и последующей кватернизации полученного *N*-додецилморфолина бензилхлоридом и 1,6-дибромгексаном. Ранее нами было показано, что *N*-додецил-*N,N*-диметиламин успешно алкилируется перечисленными алкилирующими агентами, что позволило осуществить синтез хлоридов и бромидов соответствующих четвертичных аммонийных солей, при этом в случае 1,6-дибромгексана выделены соли типа «Gemini» [7]. В то же время синтез таких солей с участием *N*-додецил-*N,N*-диэтиламина оказался неуспешным, тогда как кватернизация этого амина под действием бензилхлорида не вызвала затруднений. Представляло интерес сравнить химическое поведение в реакциях кватернизации третичных аминов с фиксированными в цикле метиленовыми группами, связанными с атомом азота, с аналогичными третичными аминами типа *N*-додецил-*N,N*-диметил- и *N*-додецил-*N,N*-диэтиламинами, свободное вращение алкильных групп в которых не ограничено стерическими факторами.

Основная часть. Алкилирование симметричных вторичных аминов алкилгалогенидами представляет собой распространенную реакцию нуклеофильного замещения, которая, как правило, гладко протекает в апротонных полярных растворителях при использовании в качестве субстратов первичных галоидных алкилов. С целью минимизации расходования морфолина проведение его алкилирования додецилбромидом в ацетоне было решено провести в два этапа по методу 1:

а) смешиванием эквимольных количеств амина **1** и галоидного алкила **2** для получения гидробромида *N*-додецилморфолина;

б) обработкой реакционной смеси водным раствором щелочи для выделения *N*-додецилморфолина **3** в виде основания.

Однако оказалось, что реализация этой реакции по описанной схеме не привела к ожидаемому выходу целевого амина. Обработка реакционной смеси основанием с последующим выделением *N*-додецилморфолина **3** показала, что на первом этапе реакции происходит алкилирование только половины из введенного в реакцию морфолина, тогда как вторая его половина расходуется на дегидробромирование первоначально образуемой соли бромида *N*-додецилморфолина и связывается в виде бромида морфолина:



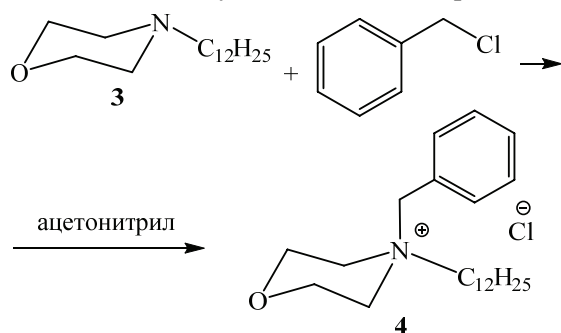
Полученные результаты можно объяснить с позиции сравнения основных свойств исходного нуклеофила и целевого амина. Очевидно, что основные свойства морфолина достаточно высоки, а нуклеофильные не столь выражены, вследствие чего свободный морфолин выступает как более сильное основание в отношении бромида *N*-додецилморфолина, вытесняя менее основной *N*-додецилморфолин из его соли. В силу стерических препятствий, создаваемых 1,3-диаксиальным взаимодействием протонами морфолинового цикла аксиальной атаке оканчивающегося в избытке додецилбромида, последняя не реализуется вовсе, кватернизация *N*-додецилморфолина под действием избытка субстрата не происходит и дидодецилморфолиний бромид не фиксируется в реакционной смеси, как это наблюдается в случае алкилирования диметиламина додецилбромидом [8]. Это позволило количественно выделить не вступивший в реакцию додецилбромид **2** вакуумной перегонкой реакционной смеси после ее подщелачивания, экстрагирования и удаления растворителя. Выход целевого *N*-додецилморфолина **3** в этой реакции, осуществленной по методу 1, составил 38,3%.

Изменение мольного соотношения реагентов в реакции алкилирования морфолина до морфолин/додецилбромид 2 : 1 (метод 2) позволило использовать весь введенный в реакцию додецилбромид и увеличить выход *N*-додецилморфолина

до 82%. Отфильтрованный в виде соли бромид морфолина был регенерирован в морфолин обработкой щелочью с последующей перегонкой с выходом 53%.

Чистоту синтезированного *N*-додецилморфолина контролировали с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ), при этом время удерживания амина (15,8 мин) существенно превосходит время удерживания додецилбромида (11,8 мин), что коррелирует с температурами кипения указанных соединений. Анализ ГЖХ-фракции третичного амина, полученной в результате вакуумной разгонки экстракта после удаления эфира, позволил определить содержание целевого третичного амина **3** в основной фракции (не менее 92%). Спектр ^1H ЯМР синтезированного *N*-додецилморфолина также соответствует его структуре. Так, метиленовые протоны морфолинового цикла, связанные с кислородом, проявляются в виде синглета при 3,86 м. д., а связанные с азотом – в более сильном поле в виде уширенного синглета при 2,65 м. д. Сигнал протонов метиленовой группы додецильного радикала, связанной с азотом, проявляется при 2,51 м. д., а концевой метильной группы – в виде триплета при 0,88 м. д. Сигналы 20 протонов метиленовых групп углеводородного фрагмента проявляются в виде характерной группы сигналов при 1,26–1,85 м. д. Полученные спектральные данные согласуются с приведенными в литературе спектральными характеристиками *N*-додецилморфолина, синтезированного другим способом [9].

Кватернизацию *N*-додецилморфолина **3** бензилхлоридом осуществляли кипячением эквимолярной смеси реагентов в ацетонитриле в течение 6 ч с последующей кристаллизацией *N*-бензил-*N*-додецилморфолиний хлорида **4** из этилацетата после удаления ацетонитрила:



Спектр ^1H ЯМР синтезированной соли **4** согласуется с ее структурой. Так, в спектре ^1H ЯМР хлорида *N*-бензил-*N*-додецилморфолина присутствуют сигналы бензильных протонов (5,18 м. д.) и протонов бензольного кольца (3H, м., 7,45 м. д. и 2H, м., 7,69 м. д.). Сигналы протонов метиленовых групп, связанных с четвертичным азотом, сдвинулись, как и следовало

ожидать, в слабое поле по сравнению с сигналами этих же протонов в третичном амине **3** и проявились в виде характерных мультиплетов в области 3,60–4,15 м. д., а сигнал метиленовой группы додецильного фрагмента, удаленной на один атом углерода от азота, переместился в слабое поле на 0,24 м. д., в то время как вид и положение сигналов более удаленных протонов этой группы остался без изменения. Аналогичные смещения сигналов протонов метильных и метиленовых групп, связанных с четвертичным атомом азота, наблюдались в спектре ^1H ЯМР *N*-метил-*N*-бензилморфолиний хлорида [10].

В отличие от бензилхлорида реакция *N*-додецилморфолина с 1,6-дибромгексаном в ацетонитриле оказалась неоднозначной и не позволила выделить четвертичную соль как индивидуальное соединение ни в виде моно-, ни в виде диаммонийной соли. За ходом реакции следили с помощью метода тонкослойной хроматографии (ТСХ), при этом свободный амин четко фиксировался при проявлении в растворе подкисленного перманганата калия и отличался от солей более высокой хроматографической подвижностью. Кипячение реакционной смеси в течение 30 ч с последующим удалением растворителя, растворением непрореагировавшего амина в эфире позволило отделить нерастворимую в эфире фракцию, обогащенную малоподвижными солями, которая составляла 8% от общей массы реакционной смеси. Анализ спектра ^1H ЯМР этой фракции позволил установить, что кроме исходного *N*-додецилморфолина в ней содержится до 30% солеобразных соединений, сигналы протонов метиленовых групп морфолинового цикла которых, как и в случае соли **4**, расположены в более слабом поле. Однако произвести более точную идентификацию этих сигналов по спектру смеси соединений оказалось затруднительным.

Полученные результаты по реакциям *N*-додецилморфолина с бензилхлоридом и 1,6-дибромгексаном могут быть интерпретированы с позиций стерических взаимодействий субстрата и реагента в реакциях нуклеофильного замещения. Известно, что в морфолине атом водорода находится в экваториальном положении, а неподеленная электронная пара атома азота занимает аксиальное положение. Показано также, что в *N*-алкилированных морфолинах объемная алкильная группа занимает более выгодное экваториальное положение и инверсия цикла значительно затрудняется этим обстоятельством [11]. Это приводит к тому, что при кватернизации *N*-додецилморфолина атака галогидного алкила должна осуществляться из аксиального положения, чему препятствуют аксиальные протоны в положениях 2 и 6 морфолинового

цикла. Известно также, что бензилхлорид является активным субстратом в S_N1 -реакциях, стерические взаимодействия для которых не столь существенны. Плоский бензильный катион способен атаковать *N*-додецилморфолин даже из затрудненного аксиального положения, результатом чего является образование четвертичной аммонийной соли **4**. Однако для 1,6-дибромгексана, как первичного галоидного алкила, предпочтительна S_N2 -реакция, в которой в качестве атакующего реагента выступает объемный стерически фиксированный *N*-додецилморфолин. Пространственные препятствия для реализации пентакоординационного переходного состояния с участием 1,6-дибромгексана в этой реакции с *N*-додецилморфолином оказываются непреодолимыми, что затрудняет образование соответствующих четвертичных аммонийных солей. В то же время в отличие от *N*-додецилморфолина кватернизацию пространственно незатрудненного *N*-додецил-*N,N*-диметиламина с участием 1,6-дибромгексана для получения четвертичных аммонийных солей типа «Gemini» удалось успешно осуществить в ацетоне при комнатной температуре [7].

Экспериментальная часть. Использованные в работе химические реактивы имели квалификацию «ч.», «ч. д. а.», «х. ч.». Подготовка и очистка растворителей осуществлялись по традиционным методикам [12]. Спектры ^1H ЯМР растворов веществ в CDCl_3 получены на спектрометре Bruker Avance-400 (400 МГц), внутренний эталон – тетраметилсилан (TMS). Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Kieselgel 60 F_{254} или методом ГЖХ на газожидкостном хроматографе Agilent HP-4890D. Температуры плавления измерялись на приборе Büchi B-540.

N-додецилморфолин **3**. *Метод 1.* Смешивают в колбе 25,2 г (0,289 моль) морфолина с 69 мл (72,0 г, 0,289 моль) додецилбромида, прибавляют 30 мл ацетона и кипятят с обратным холодильником 2 ч. При охлаждении выпадает осадок бромида морфолина, который отфильтровывают, промывая ацетоном. Ацетон упаривают на роторном испарителе при пониженном давлении, а к маслообразному остатку приливают 100 мл 10%-ного водного раствора гидроксида натрия. После расслоения на две фазы отделяют верхний слой амина, а водный слой экстрагируют диэтиловым эфиром (3×50 мл). Объединенные эфирные вытяжки смешивают с амином и сушат раствор над твердой щелочью. После упаривания эфира остаток перегоняют в вакууме, выделяя 38,5 г додецилбромида (52% от введенного) при 100–142°C (2,3 мм рт. ст.) и 28,3 г (38,3%) *N*-додецилморфолина с темпе-

ратурой кипения 143–145°C (2,3 мм рт. ст.). При охлаждении в холодильнике соединение **3** твердеет, образуя белое парафинообразное вещество с температурой плавления 15°C.

Метод 2. Смешивают в колбе 25 г (0,287 моль) морфолина с 32 мл (33,5 г, 0,135 моль) додецилбромида, прибавляют 20 мл ацетона и кипятят с обратным холодильником 6 ч. Ацетон упаривают, а к остатку приливают 100 мл 10%-ного раствора натрий гидроксида. Отделяют верхний слой амина, а водный слой экстрагируют эфиром (3×50 мл). Объединенные эфирные вытяжки смешивают с амином и сушат раствор над твердой щелочью. После упаривания эфира остаток перегоняют в вакууме, выделяя фракцию с температурой кипения 143–145°C (2 мм рт. ст.). Выделяют 28,2 г *N*-додецилморфолина (82%). В холодильнике соединение твердеет, образуя белое парафинообразное вещество с температурой плавления 15°C, спектральные характеристики которого тождественны соединению, полученному по методу 1. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 0,88 (3H, т., $J = 7,0$ Гц, CH_3), 1,26–1,45 (18H, м., 9 CH_2 из додецила), 1,61 (2H, м., $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}$), 2,51 (2H, с., $\text{NCH}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}$), 2,65 (4H, уш. с., $\text{CH}_2\text{--N--CH}_2$), 3,86 (4H, уш. с., $\text{CH}_2\text{--O--CH}_2$).

N-бензил-*N*-додецилморфолиний хлорид **4**. К 12,27 г (0,048 моль) *N*-додецилморфолина прибавляют 20 мл ацетонитрила и 5,8 мл (6,3 г, 0,05 моль) бензилхлорида. Кипятят реакционную смесь в течение 5 ч, после чего ацетонитрил упаривают, а маслообразный остаток растворяют в горячем этилацетате, из которого при охлаждении кристаллизуется 10,5 г кристаллического продукта. При упаривании маточника дополнительно еще отделяют 0,4 г кристаллов. Общий выход *N*-бензил-*N*-додецилморфолиний хлорида составляет 10,9 г (59,5%), температура плавления равна 110–125°C. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 0,88 (3H, т., $J = 7,0$ Гц, CH_3), 1,26–1,45 (18H, м., 9 CH_2 из додецила), 1,85 (2H, м., $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}$), 3,70 (4H, м.), 3,80 (2H, м.), 4,00 (2H, м.), 4,11 (2H, м.), 5,18 (2H, с., $\text{CH}_2\text{--Ph}$), 7,45 (3H, м., Ph), 7,69 (2H, м., Ph).

Реакция *N*-додецилморфолина с 1,6-дибромгексаном. 7,65 г (0,03 моль) *N*-додецилморфолина растворяют в 10 мл ацетона и прибавляют 3,24 г (0,015 моль) 1,6-дибромгексана. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 5 ч, контролируя реакцию с помощью ТСХ. Ацетон упаривают и заменяют на 10 мл ацетонитрила, что позволяет повысить температуру реакции. Кипятят реакционную смесь на протяжении 10 ч, при этом хроматографически фиксируют появление на старте малоподвижного пятна при высоком содержании

исходного амина. Заменяют ацетон на толуол и продолжают кипячение 10 ч. Ход реакции контролируют ТСХ. Растворитель упаривают, маслообразный остаток растворяют в 20 мл эфира, эфирный раствор декантируют, а нерастворимый остаток массой 0,9 г после удаления остатков диэтилового эфира в вакууме анализируют с помощью спектроскопии ^1H ЯМР.

Заключение. Отработана методика синтеза *N*-додецилморфолина алкилированием морфолина додецилбромидом с использова-

нием двукратного избытка вторичного амина с выходом 82%. Показано, что кватернизация *N*-додецилморфолина под действием галоидных алкилов весьма чувствительна к стерическим препятствиям при атаке третичного амина из аксиального положения. Синтез хлорида *N*-бензил-*N*-додецилморфолина осуществлен с выходом 59,5%, в то время как при взаимодействии *N*-додецилморфолина с 1,6-дибромгексаном образуется смесь солей с выходом, не превышающим 8%.

Литература

1. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2005. 240 с.
2. Surfactant-Modified Ultrafine Gold Nanoparticles with Magnetic Responsiveness for Reversible Convergence and Release of Biomacromolecules / L. Xu [et al.] // *Langmuir*. 2017. Vol. 33, no. 12. P. 3047–3055. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b04591.
3. Bubble adhesion onto the hydrophobic surface in solutions of non-ionic surface-active agents / P. Basařová [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016. Vol. 505. P. 64–71. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.11.069.
4. Wang X. P., Xiao H. B. Synthesis of Amide-Based Surfactant Inhibitor for Carbon Steel Corrosion Protection Electrochemical Analysis // *International Journal of Electrochemical Science*. 2017. Vol. 12, no. 1. P. 268–279. DOI: 10.20964/2017.01.14.
5. Hecht D. S., Hu L., Irvin G. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures // *Advanced Materials*. 2014. Vol. 23, no. 13. P. 1482–1513. DOI: 10.1002/adma.201003188.
6. Kaur H., Sharma L., Kushwaha M. Effect of Anionic Surfactant on the Growth of Anodic Nanoporous Aluminum Oxide // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2016. Vol. 5, no. 12. P. M154–M157. DOI: 10.1149/2.0151612jss.
7. Безбородов В. С., Кузьменок Н. М., Михалёнок С. Г. Синтез дифильных соединений на основе четвертичных аммонийных солей типа «Gemini» // *Технология органических веществ: тезисы 81-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 1–12 февр. 2017 г. Минск, 2017. С. 69–70.*
8. Kharlamov A. V., Artyushin O. I., Bondarenko N. A. Synthesis of some acyclic quaternary ammonium compounds. Alkylation of secondary and tertiary amines in a two-phase system // *Russian Chemical Bulletin*. 2014. Vol. 63, no. 11. P. 2445–2454. DOI: 10.1007/s11172-014-0761-x.
9. Development of a general non-noble metal catalyst for the benign amination of alcohols with amines and ammonia / X. Cui [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. 2013. Vol. 19, no. 11. P. 3665–3675. DOI: 10.1002/chem.201203417.
10. Maraš N., Polanc S., Kočevar M. Synthesis of aryl alkyl ethers by alkylation of phenols with quaternary ammonium salts // *Acta Chimica Slovenica*. 2010. Vol. 57, no. 1. P. 29–36.
11. Conformational analysis of morpholine studied using Raman spectroscopy and density functional theoretical calculations / S. SenGupta [et al.] // *Chemical Physics Letters*. 2015. Vol. 639. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.cplett.2015.09.003.
12. Armarego W. L. F., Chai C. L. L. Purification of laboratory chemicals. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013. 1024 p.

References

1. Lange K. R. *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva: sintez, svoystva, analiz, primeneniye* [Surfactants: synthesis, properties, analysis, application]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2005. 240 p.
2. Xu L., Dong S., Hao J., Cui J., Hoffmann H. Surfactant-Modified Ultrafine Gold Nanoparticles with Magnetic Responsiveness for Reversible Convergence and Release of Biomacromolecules. *Langmuir*, 2017, vol. 33, no. 12, pp. 3047–3055. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b04591.
3. Basařová P., Váchová T., Moore G., Nannetti G., Váchová J. Bubble adhesion onto the hydrophobic surface in solutions of non-ionic surface-active agents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, vol. 505, pp. 64–71. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.11.069.

4. Wang X. P., Xiao H. B. Synthesis of Amide-Based Surfactant Inhibitor for Carbon Steel Corrosion Protection Electrochemical Analysis. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, vol. 12, no. 1, pp. 268–279. DOI: 10.20964/2017.01.14.
5. Hecht D. S., Hu L., Irvin G. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures. *Advanced Materials*, 2014, vol. 23, no. 13, pp. 1482–1513. DOI: 10.1002/adma.201003188.
6. Kaur H., Sharma L., Kushwaha M. Effect of Anionic Surfactant on the Growth of Anodic Nanoporous Aluminum Oxide. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2016, vol. 5, no. 12, pp. M154–M157. DOI: 10.1149/2.0151612jss.
7. Bezborodov V. S., Kuz'menok N. M., Mikhaleuk S. G. [Synthesis of diphilic compounds based on quaternary ammonium salts of the "Gemini" type]. *Tezisy 81-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (Tekhnologiya organicheskikh veshchestv)* [Theses of the 81st scientific-technical conferences of faculty, researchers and post-graduate students (Technology of organic substances)]. Minsk, 2017, pp. 69–70 (In Russian).
8. Kharlamov A. V., Artyushin O. I., Bondarenko N. A. Synthesis of some acyclic quaternary ammonium compounds. Alkylation of secondary and tertiary amines in a two-phase system. *Russian Chemical Bulletin*, 2014, vol. 63, no. 11, pp. 2445–2454. DOI: 10.1007/s11172-014-0761-x.
9. Cui X., Dai X., Deng Y., Shi F. Development of a general non-noble metal catalyst for the benign amination of alcohols with amines and ammonia. *Chemistry – A European Journal*, 2013, vol. 19, no. 11, pp. 3665–3675. DOI: 10.1002/chem.201203417.
10. Maraš N., Polanc S., Kočevar M. Synthesis of aryl alkyl ethers by alkylation of phenols with quaternary ammonium salts. *Acta Chimica Slovenica*, 2010, vol. 57, no. 1, pp. 29–36.
11. SenGupta S., Maiti N., Chadha R., Kapoor S. Conformational analysis of morpholine studied using Raman spectroscopy and density functional theoretical calculations. *Chemical Physics Letters*, 2015, vol. 639, pp. 1–6. DOI: 10.1016/j.cplett.2015.09.003.
12. Armarego W. L. F., Chai C. L. L. Purification of laboratory chemicals. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2013. 1024 p.

Информация об авторах

Михалёнок Сергей Георгиевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: serge_msg@yahoo.com

Кузьменок Нина Михайловна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kuznm@yahoo.co.uk

Орёл Александр Станиславович – магистр химических наук, младший научный сотрудник кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: olegek993@gmail.com

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 authors

Mikhaleuk Sergey Georgievich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: serge_msg@yahoo.com

Kuz'menok Nina Mikhaylovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuznm@yahoo.co.uk

Orel Aleksandr Stanislavovich – Master of Chemistry, Junior Researcher, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olegek993@gmail.com

Bezborodov Vladimir Stepanovich – DSc (Chemistry), Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

Поступила 02.05.2017

УДК 678.049.4

С. Н. Каюшников¹, Н. Р. Прокопчук², Е. П. Усс²¹ОАО «Белшина»²Белорусский государственный технологический университет**ШИННЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
С ЦИНКОСОДЕРЖАЩИМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ**

Изучено влияние природы и дозировки цинкосодержащих технологических добавок при частичной замене оксида цинка и стеариновой кислоты на динамические свойства наполненных эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения. Выявлены более низкие значения показателей комплексного динамического модуля эластомерных композиций с исследуемыми добавками, что свидетельствует о лучшем диспергировании порошкообразных ингредиентов в объеме эластомерной матрицы. Определено, что увеличение содержания цинкосодержащей добавки в составе резиновой смеси приводит к более равномерному распределению наполнителя. Установлено, что введение в эластомерные композиции цинкосодержащих технологических добавок СЦС₂ и СЦС₃ в соотношениях с оксидом цинка 4 : 1 и 3 : 1 позволяет получать резины с вулканизационной структурой, обладающей низкими гистерезисными потерями и не уступающей резинам с промышленными активаторами. Показана целесообразность уменьшения содержания экологически небезопасного оксида цинка в наполненных эластомерных композициях.

Ключевые слова: каучук, эластомерная композиция, цинкосодержащая технологическая добавка, гистерезисные потери, эффект Пейна, динамический модуль.

S. N. Kayushnikov¹, N. R. Prokopchuk², E. P. Uss²¹JSC “Belshina”²Belarusian State Technological University**TIRE ELASTOMER COMPOSITIONS
WITH ZINC CONTAINING TECHNOLOGICAL ADDITIVES**

The influence of nature and dosage of zinc-containing technological additives on the dynamic properties of filled elastomeric compositions based on rubbers of general purpose with partial replacement of zinc oxide and stearic acid was studied. The lower values of the parameters of complex dynamic modulus of elastomeric compositions with technological additives are revealed, which improves the dispersion of powdered ingredients in the volume of the elastomeric matrix. It was determined that an increase in the content of the zinc-containing additive in the rubber mixture leads to a more even distribution of the filler. It has been found that the introduction of zinc-containing technological additives of SCS₂ and SCS₃ in the ratios with zinc oxide 4 : 1 and 3 : 1 to elastomeric compositions makes it possible to obtain rubbers with a vulcanization structure having low hysteresis losses and not inferior to rubber with industrial activators. The expediency of reducing the content of environmentally unsafe zinc oxide in filled elastomeric compositions is shown.

Key words: rubber, elastomeric composition, zinc-containing technological additive, hysteresis losses, Payne effect, dynamic module.

Введение. Технологически активные добавки (ТАД) широко применяются для регулирования реологических и вулканизационных свойств эластомерных композиций, что приводит также к изменению некоторых свойств вулканизатов. Возрастающий интерес к использованию данных добавок вызван, прежде всего, их полифункциональным действием в резиновых смесях. Обладая поверхностно-активными свойствами, эти добавки выполняют в эластомерных композициях одновременно функции диспергатора, гомогенизатора, лубриканта, активатора вулканизации и др. Применение ТАД в рецептуре резиновых смесей улучшает процессы их изготовления и

переработки при сохранении или улучшении ряда показателей резин.

Существенное влияние технологические добавки оказывают на степень диспергирования ингредиентов эластомерных композиций. Качественное и полное распределение ингредиентов позволяет получить более однородные смеси с улучшенным комплексом свойств, что в конечном итоге повышает качество готовой продукции [1, 2].

В связи с этим разработка эластомерных композиций с применением технологически активных добавок для улучшения технологических, физико-механических, динамических и эксплуатационных характеристик резиновых смесей и вулканизатов является актуальной задачей.

Основная часть. Целью данной работы являлось исследование влияния природы и дозировки цинкосодержащих технологических добавок при частичной замене оксида цинка и стеариновой кислоты на динамические свойства наполненных эластомерных композиций.

В качестве объектов исследования были выбраны шинные эластомерные композиции на основе синтетического изопренового каучука СКИ-3.

Исследуемые цинкосодержащие добавки СЦС_1 , СЦС_2 , СЦС_3 представляют собой смесь цинковых солей жирных кислот, синтезированных с использованием различного вида растительного сырья. Наличие в составе данных добавок солей цинка и жирных кислот позволяет уменьшить в составе резиновых смесей содержание экологически небезопасного оксида цинка и стеариновой кислоты. В связи с этим в резиновые смеси вводили комбинации оксида цинка с различными цинкосодержащими добавками в соотношениях 4 : 1; 3 : 1; 2 : 1 и 1 : 1 при содержании 1,0 и 0,5 мас. ч. стеариновой кислоты, т. е. осуществляли снижение содержания кислоты на 50%. Общая дозировка технологических добавок составляла 4 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Технический углерод является основным усиливающим наполнителем резиновых смесей, с увеличением содержания которого в смеси снижается ее эластическое восстановление и уменьшается усадка при шприцевании, а резины характеризуются высокими показателями напряжения при удлинении, твердостью и рядом других ценных технических свойств. Одним из условий усиливающего действия технического углерода является его максимальное диспергирование в эластомерной композиции. Улучшение диспергирования оказывает благоприятное действие на эластичность и прочность вулканизатов при растяжении, а также на сопротивление истиранию. Чем лучше диспергирован технический углерод, тем больше его поверхность контакта с каучуком и тем сильнее взаимодействие [3]. В то же время главным источником тепловыделений в наполненных резиновых смесях обычно является технический углерод вследствие своей склонности к образованию пространственных сеток в результате сильного взаимодействия наполнитель – наполнитель. Уменьшив взаимодействие наполнитель – наполнитель и повысив взаимодействие наполнитель – эластомер, можно значительно снизить степень структурирования наполнителя и гистерезис в резинах и, таким образом, сопротивление качению шинной протекторной резины и увеличить целостность самой шины.

Обычно сниженное взаимодействие наполнитель – наполнитель или образование пространственной сетки между частицами наполнителя оценивают по уменьшению динамических модулей упругости при низкой деформации и по высокому динамическому модулю упругости при высокой деформации. Данное явление называется эффектом Пейна [4].

Определение качественных характеристик распределения технического углерода в резиновой смеси осуществлялось на динамическом реометре RPA 2000 (фирма Alpha Technologies), который позволяет в процессе испытания одного образца в широком диапазоне варьировать параметры процесса: температуру, величину деформации, частоту колебаний нижней полуформы. Испытание проводилось в течение 3 мин при температуре 100°C и частоте деформации 1 Гц. Испытание выполнялось в соответствии с ASTM D6601-02 [5].

В ходе испытания определялись: модуль эластичности при малых амплитудах деформации $G'_0(1\%)$ и модуль сдвига при большой деформации $G'_\infty(100\%)$. Разность данных показателей – комплексный динамический модуль, количественно характеризующий эффект Пейна. Чем ниже показатель комплексного динамического модуля, тем более эффективно и равномерно распределен наполнитель в объеме эластомерной матрицы.

Эффект Пейна состоит в том, что в условиях циклических синусоидальных нагрузок наблюдается резкая зависимость составляющих комплексного модуля от амплитуды деформации. Падение действительной составляющей в 3–5 раз происходит при увеличении амплитуды деформации от 0 до 50%. Чем выше степень наполнения и чем активнее наполнитель, тем больше проявляется эффект Пейна.

В табл. 1 представлены результаты исследования влияния цинкосодержащих технологических добавок на степень диспергирования технического углерода в эластомерных композициях на основе СКИ-3.

Из представленных данных видно, что значения комплексного динамического модуля G_k для эластомерных композиций, содержащих оксид цинка, несколько выше, чем для композиций с исследуемыми цинкосодержащими технологическими добавками. Так, для резиновых смесей с оксидом цинка и 0,5 мас. ч. стеариновой кислоты G_k имеет значение 245 кПа, а для смесей с цинкосодержащими технологическими добавками максимальное значение данного показателя выявлено для композиции, содержащей комбинацию оксид цинка : СЦС_1 в соотношении 4 : 1, – 221 кПа.

Таблица 1

**Качественные показатели, характеризующие распределение наполнителя
в объеме эластомерной матрицы СКИ-3**

Наименование компонентов (их соотношение)	Наименование показателя/содержание стеариновой кислоты					
	G_0' , кПа	G_∞' , кПа	G_k , кПа	G_0' , кПа	G_∞' , кПа	G_k , кПа
	1,0 мас. ч. стеариновой кислоты			0,5 мас. ч. стеариновой кислоты		
Оксид цинка	265	35,9	229	281	35,9	245
Оксид цинка : СЦС ₁ (4 : 1)	215	31,7	184	255	34,2	221
Оксид цинка : СЦС ₁ (3 : 1)	211	30,6	180	244	34,1	210
Оксид цинка : СЦС ₁ (2 : 1)	210	29,7	180	232	32,5	199
Оксид цинка : СЦС ₁ (1 : 1)	197	28,0	169	224	31,4	193
Оксид цинка : СЦС ₂ (4 : 1)	219	32,1	183	247	34,1	213
Оксид цинка : СЦС ₂ (3 : 1)	211	30,1	181	233	32,2	201
Оксид цинка : СЦС ₂ (2 : 1)	199	29,0	170	229	31,8	197
Оксид цинка : СЦС ₂ (1 : 1)	197	27,9	169	222	30,8	192
Оксид цинка : СЦС ₃ (4 : 1)	216	31,1	185	254	35,1	219
Оксид цинка : СЦС ₃ (3 : 1)	213	30,1	182	245	34,1	210
Оксид цинка : СЦС ₃ (2 : 1)	206	29,7	176	236	33,5	203
Оксид цинка : СЦС ₃ (1 : 1)	198	28,1	170	227	31,1	196

Примечание. G_0' – модуль эластичности при 1%, кПа; G_∞' – модуль сдвига при 100%, кПа; G_k – комплексный динамический модуль, кПа.

Следует отметить, что с увеличением содержания исследуемых добавок в составе эластомерных композиций наблюдается снижение комплексного динамического модуля, т. е. улучшается диспергирование технического углерода в объеме эластомерной матрицы. Так, для эластомерных композиций с добавкой СЦС₂ значение комплексного динамического модуля находится в пределах от 213 кПа (при комбинации оксид цинка : СЦС₂ в соотношении 4 : 1) до 192 кПа (при комбинации оксид цинка : СЦС₂ в соотношении 1 : 1). Аналогичные зависимости выявлены и для смесей с другими цинкосодержащими технологическими добавками.

Сравнительный анализ данных показал, что смеси, содержащие 1,0 мас. ч. стеариновой кислоты, имеют меньшие значения комплексного динамического модуля, а значит, отличаются лучшим качеством распределения наполнителя. Это, в первую очередь, связано с диспергирующим действием стеариновой кислоты. В данном случае резиновая смесь, содержащая оксид цинка и стеариновую кислоту в указанной дозировке, характеризуется значением комплексного динамического модуля, равным 229 кПа, что, однако, несколько выше показателей резин, содержащих исследуемые технологические добавки. В данном случае также наблюдается улучшение качества распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы с увеличением содержания добавок в составе резиновой смеси. Так, для резины, содержащей комбинацию оксид цинка : СЦС₁ в соотношении 4 : 1, комплексный динамический модуль

составляет 184 кПа, а для соотношения 1 : 1 – до 169 кПа.

Таким образом, выявлено, что частичная замена оксида цинка исследуемыми технологическими добавками на основе смеси цинковых солей способствует улучшению диспергирования порошкообразных ингредиентов в объеме эластомерной матрицы. Причем увеличение содержания добавки в составе резиновой смеси приводит к более равномерному распределению наполнителя. Такой характер изменения свойств обусловлен дифильным строением молекул исследуемой добавки, проявляющей поверхностно-активные свойства. В процессе смешения молекулы цинкосодержащих технологических добавок, вероятно, образуют на поверхности частиц наполнителя адсорбционные оболочки, тем самым препятствуя его агломерации [6, 7] и способствуя более равномерному распределению наполнителя в объеме эластомерной матрицы.

Равномерность распределения наполнителей в смесях является не только характеристикой технологических свойств получаемых композиций, но и тем показателем, от которого зависят эксплуатационные свойства изделий. В частности, улучшение качества смешения наполнителей оказывает благоприятное влияние на эластичность и снижение гистерезисных потерь, которые характеризуются тангенсом угла механических потерь [8].

При динамических измерениях на приборе RPA 2000 можно определять энергию, запасаемую в полимере и обратимо отдаваемую им

в каждом цикле. Мерой этой энергии служит модуль упругости G' . Одновременно определяется доля энергии, рассеянной в единице объема материала за цикл деформирования. Эта часть сопротивления материала деформированию характеризуется модулем потерь G'' . Отношение G'' / G' называется тангенсом угла механических потерь, так как именно вследствие диссипативных потерь в каждом цикле происходит сдвиг деформации относительно напряжения на определенный фазовый угол, притом тем больший, чем больше потери [9, 10].

Полимерные материалы, находящиеся в высокоэластическом состоянии, при растяжении нагреваются, а не охлаждаются как обычные твердые материалы, построенные из малых молекул. Согласно термодинамике высокоэластического состояния, приложенная к образцу внешняя сила f при деформации расходуется на изменение внутренней энергии U и на изменение энтропии S в условиях постоянной температуры ($T = \text{const}$) и объема ($V = \text{const}$):

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V},$$

где ∂l – изменение длины образца при деформировании.

В случае каучуков преобладает энтропийная составляющая деформации. Это связано с тем, что при растяжении каучуков макромолекулы из множества конформаций клубков разных размеров переходят в небольшое число конформаций выпрямленной формы. Вероятность существования клубков несоизмеримо большая, чем выпрямленных макромолекул. Поскольку энтропия есть мера беспорядка системы, то самопроизвольный процесс идет с увеличением энтропии. При снятии механической силы выпрямленные макромолекулы сворачиваются. Энтропийный механизм деформации ответственен за разогрев эластомеров при их растяжении [11]. В связи с тем, что $\text{tg} \delta$ характеризует долю энергии, рассеянной образцом, то чем больше его значение, тем больше нагревается эластомер при динамическом нагружении (синусоидальных колебаниях).

Для каждой композиции были получены данные по величине комплексного крутящего момента S^* и его эластической S' и пластической S'' составляющей, на основании которых были рассчитаны модуль упругости G' , модуль потерь G'' и соотношение пластической и эластической составляющих (тангенс угла механических потерь $\text{tg} \delta$). В испытательной камере динамического реометра образцы подвергались вулканизации в течение 30 мин при температуре 143°C, деформации 6,98% и ее частоте 1,67 Гц.

Модуль упругости, модуль потерь и тангенс угла механических потерь определялись в оптимуме вулканизации и за 1 мин до окончания процесса вулканизации. Затем образец, оставаясь в полуформах, в течение 10 мин охлаждался до температуры 70°C. После охлаждения на протяжении 2 мин при температуре 70°C, деформации 6,98% и ее частоте 16 Гц определялся тангенс угла механических потерь.

Испытание проводилось в соответствии с ASTM D6601-02 [5].

В табл. 2 представлены данные, характеризующие гистерезисные свойства исследуемых эластомерных композиций на основе СКИ-3.

Из табл. 2 видно, что значение модуля упругости G' в плато вулканизации (на 29-й минуте) увеличивается на 7,6–11,4% для всех исследуемых резин по сравнению с модулем в оптимуме вулканизации, что обусловлено завершением формирования вулканизационной сетки. Так, для резины, содержащей оксид цинка и 1,0 мас. ч. стеариновой кислоты, модуль упругости изменяется с 856 до 941 кПа. При этом максимальное увеличение значения модуля упругости G' выявлено для резины, содержащей комбинацию оксид цинка : СЦС₃ в соотношении 2 : 1, где в оптимуме значение G' составляет 983 кПа, а в плато – 1109 кПа. Значение модуля потерь G'' практически для всех исследуемых резин в плато вулканизации несколько уменьшается по сравнению со значением в оптимуме вулканизации, за исключением эластомерных композиций с СЦС₃.

Комплексной характеристикой, определяющей гистерезисные потери в объеме эластомерной матрицы, является тангенс угла механических потерь $\text{tg} \delta$, который позволяет наиболее полно охарактеризовать свойства резин в условиях многократных циклических деформаций. Сравнительный анализ полученных данных показал, что тангенс угла механических потерь с увеличением времени вулканизации снижается для всех исследуемых резин. Сформированная в плато вулканизации структура поперечных связей, вероятно, обеспечивает большее сопротивление резин деформированию, о чем и свидетельствует изменение тангенса угла механических потерь. При этом установлено, что наибольшими диссипативными потерями в оптимуме вулканизации характеризуются резины, содержащие технологическую добавку СЦС₁. Значение тангенса угла механических потерь $\text{tg} \delta$ для резины с оксидом цинка в оптимуме вулканизации составляет 0,060, а для резины с СЦС₁ $\text{tg} \delta$ изменяется от 0,060 (для соотношения 4 : 1) до 0,062 (для соотношений 2 : 1 и 1 : 1).

Таблица 2

Гистерезисные потери в исследуемых эластомерных композициях на основе СКИ-3

Наименование компонентов (их соотношение)	Определение параметров при температуре 143°C, деформации 6,98%, частоте 1,67 Гц, времени 30 мин					
	в оптимуме вулканизации			в плато вулканизации (на 29-й мин)		
	G' , кПа	G'' , кПа	$\tan\delta$	G' , кПа	G'' , кПа	$\tan\delta$
Резиновые смеси с 1,0 мас. ч. стеариновой кислоты						
Оксид цинка	856	51,3	0,060	941	49,8	0,053
Оксид цинка : СЦС ₁ (4 : 1)	838	50,2	0,060	921	48,8	0,053
Оксид цинка : СЦС ₁ (3 : 1)	867	52,9	0,061	955	50,6	0,053
Оксид цинка : СЦС ₁ (2 : 1)	841	52,1	0,062	924	49,0	0,053
Оксид цинка : СЦС ₁ (1 : 1)	803	49,8	0,062	881	47,6	0,054
Оксид цинка : СЦС ₂ (4 : 1)	840	50,4	0,060	909	48,3	0,053
Оксид цинка : СЦС ₂ (3 : 1)	838	50,2	0,060	921	48,8	0,053
Оксид цинка : СЦС ₂ (2 : 1)	862	50,9	0,059	941	49,8	0,053
Оксид цинка : СЦС ₂ (1 : 1)	879	52,7	0,060	955	51,6	0,054
Оксид цинка : СЦС ₃ (4 : 1)	974	50,6	0,052	1073	51,0	0,048
Оксид цинка : СЦС ₃ (3 : 1)	1004	48,7	0,048	1105	49,8	0,045
Оксид цинка : СЦС ₃ (2 : 1)	983	48,4	0,049	1109	49,9	0,045
Оксид цинка : СЦС ₃ (1 : 1)	983	48,1	0,049	1097	48,3	0,044
Резиновые смеси с 0,5 мас. ч. стеариновой кислоты						
Оксид цинка	877	55,1	0,063	966	52,7	0,055
Оксид цинка : СЦС ₁ (4 : 1)	888	54,5	0,061	978	55,0	0,056
Оксид цинка : СЦС ₁ (3 : 1)	865	55,7	0,064	954	55,5	0,058
Оксид цинка : СЦС ₁ (2 : 1)	873	58,2	0,067	961	57,5	0,060
Оксид цинка : СЦС ₁ (1 : 1)	840	56,9	0,068	924	56,3	0,061
Оксид цинка : СЦС ₂ (4 : 1)	888	54,5	0,061	978	55,0	0,054
Оксид цинка : СЦС ₂ (3 : 1)	899	55,7	0,062	954	55,5	0,054
Оксид цинка : СЦС ₂ (2 : 1)	915	56,9	0,062	1030	56,8	0,055
Оксид цинка : СЦС ₂ (1 : 1)	873	58,2	0,064	1047	57,5	0,055
Оксид цинка : СЦС ₃ (4 : 1)	1051	57,2	0,054	1155	58,2	0,050
Оксид цинка : СЦС ₃ (3 : 1)	1069	55,6	0,052	1104	58,5	0,053
Оксид цинка : СЦС ₃ (2 : 1)	1037	56,1	0,054	1123	59,7	0,053
Оксид цинка : СЦС ₃ (1 : 1)	1016	56,3	0,055	1119	60,2	0,054

Примечание. G' – модуль упругости, кПа; G'' – модуль потерь, кПа; $\tan\delta$ – тангенс угла механических потерь.

В плато вулканизации для резин с СЦС₁ и СЦС₂ значение $\tan\delta$ составляет 0,053, т. е. такое же как у образца с промышленным активатором (исключение составляет соотношение 1 : 1, для которого $\tan\delta$ равен 0,054). Следует отметить, что резины с СЦС₃ имеют минимальные значения тангенса угла механических потерь как в оптимуме вулканизации, так и в плато. Максимальное значение $\tan\delta$ выявлено для соотношения 4 : 1 и составляет в оптимуме вулканизации 0,052, а в плато – 0,048.

Эластомерные композиции, содержащие уменьшенное количество стеариновой кислоты (0,5 мас. ч.), характеризуются несколько более повышенными значениями модуля упругости, модуля потерь и тангенса угла механических потерь по сравнению с резинами с промышленной системой активаторов. В то же время характер изменения данных показателей резин с различными цинкосодержащими технологическими добавками практически аналогичен резинам с 1,0 мас. ч. стеариновой кислоты. Уста-

новлено увеличение значения модуля упругости резин в плато вулканизации по сравнению с оптимумом вулканизации и снижение модуля потерь для всех резин, за исключением композиций с СЦС₃. На основании полученных данных выявлено, что резины с добавкой СЦС₁ характеризуются несколько повышенными диссипативными потерями по сравнению с другими исследуемыми резинами. Так, значение $\tan\delta$ для резины с оксидом цинка составляет 0,063 в оптимуме вулканизации и 0,055 в плато вулканизации, а для композиций с СЦС₁ $\tan\delta$ в оптимуме вулканизации находится в пределах 0,061–0,068, а в плато вулканизации – 0,056–0,061. Резины, содержащие добавку СЦС₃, характеризуются наименьшими значениями тангенса угла механических потерь по сравнению с остальными вулканизатами. В данном случае $\tan\delta$ для резин с СЦС₃ в оптимуме вулканизации составляет 0,052–0,055, а в плато вулканизации – 0,050–0,054. Как известно [12, 13], при малых

деформациях основными факторами, оказывающими влияние на гистерезис наполненных резин, являются разрушение вторичных образований частиц наполнителя и перестройка молекулярной сетки без разрушения ее структуры. В связи с этим можно предположить, что разрушение пространственной сетки наполнителя и улучшение степени его диспергирования будут облегчать протекание релаксационных процессов в резинах. В результате молекулы полимера успевают реагировать на приложенное напряжение, что приводит к росту модуля упругости материала и снижению диссипативных потерь.

Несмотря на то, что пневматическая шина благодаря наличию в ней сжатого воздуха и упругих свойств резины способна во время деформации поглощать большое количество энергии в обратимой форме, некоторая часть энергии все же поглощается необратимо. Данная энергия расходуется на внутримолекулярное и механическое трение в материалах шины, между ее слоями и на трение в контакте шины с дорогой. В результате внутреннего трения температура в шине значительно возрастает и может достигать критической отметки, при которой происходит разрушение шины [14]. В связи с этим определение гистерезисных потерь в материалах шины позволяет прогнозировать работоспособность ее элементов при качении.

Для изучения теплообразования определяли тангенс угла гистерезисных потерь $\text{tg}\delta$ при температуре 70°C, деформации 6,98%, частоте 16 Гц в течение 2 мин (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что при использовании в эластомерных композициях добавки СЦС₁ гис-

терезисные потери резин несколько выше, чем для резин с другими добавками. Так, для резины с 1,0 мас. ч. стеариновой кислоты и оксидом цинка значение $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ составляет 0,098, а для вулканизатов с добавкой СЦС₁ значение $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ находится в пределах 0,097–0,106. При этом, в случае частичной замены оксида цинка в минимальном количестве (при комбинации оксид цинка с технологической добавкой в соотношении 4 : 1), получаемые резины характеризуются более низкими показателями гистерезисных потерь, чем резина с промышленными активаторами. В то же время резины с цинкосодержащими добавками СЦС₂ и СЦС₃ отличаются повышенными гистерезисными потерями только при использовании в составе резиновых смесей комбинаций с оксидом цинка в соотношении 1 : 1.

Аналогичные зависимости изменения гистерезисных свойств резин от природы и количественного содержания технологических добавок выявлены и для композиций с уменьшенным содержанием стеариновой кислоты. В данном случае для резины с оксидом цинка значение $\text{tg}\delta_{\text{min}}$ составляет 0,104, $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ – 0,109, а для резин с СЦС₁ $\text{tg}\delta_{\text{min}}$ находится в пределах 0,103–0,106, а значение $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ – 0,109–0,110, причем повышение гистерезисных потерь происходит с увеличением содержания технологической добавки в смеси. Резины с цинкосодержащими технологическими добавками СЦС₂ и СЦС₃ характеризуются наилучшим комплексом гистерезисных свойств, за исключением резин, содержащих комбинации с оксидом цинка в соотношении 1 : 1 ($\text{tg}\delta_{\text{min}} = 0,105$, $\text{tg}\delta_{\text{max}} = 0,109$).

Таблица 3

Результаты определения гистерезисных свойств резин на основе СКИ-3

Наименование компонентов (их соотношение)	Наименование показателя/содержание стеариновой кислоты			
	$\text{tg}\delta_{\text{min}}$	$\text{tg}\delta_{\text{max}}$	$\text{tg}\delta_{\text{min}}$	$\text{tg}\delta_{\text{max}}$
	1,0 мас. ч. стеариновой кислоты		0,5 мас. ч. стеариновой кислоты	
Оксид цинка	0,095	0,098	0,104	0,109
Оксид цинка : СЦС ₁ (4 : 1)	0,094	0,097	0,103	0,109
Оксид цинка : СЦС ₁ (3 : 1)	0,095	0,099	0,104	0,109
Оксид цинка : СЦС ₁ (2 : 1)	0,101	0,106	0,105	0,109
Оксид цинка : СЦС ₁ (1 : 1)	0,102	0,105	0,106	0,110
Оксид цинка : СЦС ₂ (4 : 1)	0,094	0,096	0,099	0,104
Оксид цинка : СЦС ₂ (3 : 1)	0,094	0,097	0,101	0,106
Оксид цинка : СЦС ₂ (2 : 1)	0,095	0,098	0,103	0,108
Оксид цинка : СЦС ₂ (1 : 1)	0,096	0,099	0,105	0,109
Оксид цинка : СЦС ₃ (4 : 1)	0,094	0,096	0,101	0,105
Оксид цинка : СЦС ₃ (3 : 1)	0,095	0,098	0,102	0,108
Оксид цинка : СЦС ₃ (2 : 1)	0,096	0,098	0,103	0,109
Оксид цинка : СЦС ₃ (1 : 1)	0,100	0,102	0,105	0,109

Примечание. $\text{tg}\delta_{\text{min}}$ – минимальный тангенс угла механических потерь; $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ – максимальный тангенс угла механических потерь.

Однако следует отметить, что уменьшение дозировки стеариновой кислоты приводит к некоторому увеличению гистерезисных потерь для всех исследуемых резин. Такой характер изменения динамических свойств резины, возможно, обусловлен влиянием исследуемых технологических добавок на процессы распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы, формирования пространственной сетки вулканизаторов, а также протекания релаксационных явлений в наполненных вулканизатах при действии малых деформаций.

Заключение. Установлено, что частичная замена оксида цинка исследуемыми технологическими добавками на основе смеси цинковых солей способствует улучшению диспергирования порошкообразных ингредиентов в объеме эластомерной матрицы. Причем увеличение содержания технологической добавки в составе резиновой смеси приводит к более равномерному распределению наполнителя. Определено,

что введение цинкосодержащих технологических добавок при уменьшенном содержании оксида цинка позволяет получать резины с вулканизационной структурой, обладающей низкими диссипативными потерями. Выявлено, что наиболее целесообразно в составе шинных эластомерных композиций применение цинкосодержащих технологических добавок СЦС₂ и СЦС₃ при частичной замене оксида цинка в соотношениях 4 : 1 и 3 : 1, поскольку введение данных компонентов позволяет получать резины с более низкими показателями комплексного динамического модуля, тангенса угла механических потерь и пониженным теплообразованием.

Результаты проведенных исследований показали целесообразность снижения содержания экологически небезопасного оксида цинка при введении исследуемых цинкосодержащих технологических добавок в эластомерные композиции на основе каучуков общего назначения.

Литература

1. Гришин Б. С. Влияние ПАВ на реологические свойства резиновых смесей на основе СКИ-3 // Каучук и резина. 1988. № 9. С. 17–18.
2. Лимпер А. Производство резиновых смесей. СПб.: ЦОП «Профессия», 2013. 264 с.
3. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА «ИСТЕК», 2009. 504 с.
4. Use of surface-treated carbon blacks in an elastomer to reduce compound hysteresis and tire rolling resistance and improve wet traction: pat. EP2470604 A2 / Charles Herd, Charles Edwards, John Curtis, Steve Crossley, K. Cory Schomberg, Thomas Gross, Norbert Steinhauser, Heike Kloppenberg, David Hardy, Alex Lucassen. № EP20100814124; filling date 27.07.2010; publ. date 04.07.2012.
5. Standard Test Method for Rubber Properties – Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer: ASTM D6601-02 (2008). URL: <http://www.astm.org> (date of access: 28.06.2016).
6. Толстая С. Н. Применение ПАВ в полимерных материалах. М.: Химия, 1976. 176 с.
7. Борисов В. И. Механизм действия Zn-солей жирных кислот при вулканизации каучуков: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / МИТХТ им. Ломоносова. М., 1980. 16 с.
8. Шайдаков В. В. Свойства и испытания резин. М.: Химия, 2002. 235 с.
9. Шершнева В. А., Емельянов С. В. Реокинетические исследования формирования сетчатых структур в полимерах // Вестник МИТХТ. 2006. № 5. С. 3–18.
10. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Новый мир, 2007. 516 с.
11. Аскадский А. А. Лекции по физико-химии полимеров. М.: Физический факультет МГУ, 2001. 224 с.
12. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
13. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
14. Евзович В. Е., Райбман П. Г. Автомобильные шины, диски и ободья. М.: Автополис-плюс, 2010. 146 с.

References

1. Grishin B. S. The influence of surfactants on the rheological properties of rubber compounds based on SKI-3. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1988, no. 9, pp. 17–18 (In Russian).
2. Limper A. *Proizvodstvo rezinovykh smesey* [Production of rubber compounds]. St. Petersburg, TSOP “Professiya” Publ., 2013. 264 p.
3. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyaev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, NPPA “ISTEK” Publ., 2009. 504 p.
4. Charles Herd, Charles Edwards, John Curtis, Steve Crossley, K. Cory Schomberg, Thomas Gross, Norbert Steinhauser, Heike Kloppenberg, David Hardy, Alex Lucassen. Use of surface-treated carbon

blacks in an elastomer to reduce compound hysteresis and tire rolling resistance and improve wet traction. Patent EP, no. 2470604 A2, 2012.

5. Standard Test Method for Rubber Properties – Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer: ASTM D6601-02 (2008). Available at: <http://www.astm.org> (accessed 28.06.2016).

6. Tolstaya S. N. *Primeneniye PAV v polimernykh materialakh* [The use of surfactants in polymeric materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 176 p.

7. Borisov V. I. *Mekhanizm deystviya Zn-soley zhirnykh kislot pri vulkanizatsii kauchukov. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [The mechanism of action of Zn-salts of fatty acids in the vulcanization of rubbers. Abstract of thesis cand. of techn. sci.]. Moscow, 1980. 16 p.

8. Shaydakov V. V. *Svoystva i ispytaniya rezin* [Properties and tests of rubbers]. Moscow, Khimiya Publ., 2002. 235 p.

9. Shershnev V. A., Emel'yanov S. V. Reokinetic studies of the formation of network structures in polymers. *Vestnik MITKhT* [Herald of MITHT], 2006, no. 5, pp. 3–18 (In Russian).

10. Tager A. A. *Fiziko-khimiya polimerov* [Physicochemistry of polymers]. Moscow, Novyy mir Publ., 2007. 516 p.

11. Askadskiy A. A. *Leksii po fiziko-khimii polimerov* [Lectures on the physicochemistry of polymers]. Moscow, Fizicheskii fakul'tet MGU Publ., 2001. 224 p.

12. Lipatov Yu. S. *Fizicheskaya khimiya napolnennykh polimerov* [Physical chemistry of filled polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 304 p.

13. 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.

14. Evzovich V. E., Raybman P. G. *Avtomobil'nyye shiny, diski i obod'ya* [Car tires, wheels and rims]. Moscow, Avtopolis-plus Publ., 2010. 146 p.

Информация об авторах

Каюшников Сергей Николаевич – первый заместитель генерального директора – главный инженер ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: v.d.v90@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Information about the authors

Kayushnikov Sergey Nikolaevich – First Deputy Director General – Chief Engineer JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: v.d.v90@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Поступила 29.04.2017

УДК 678.046.9

В. В. Мяделец, А. В. Касперович

Белорусский государственный технологический университет

**ПРИМЕНЕНИЕ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО ВУЛКАНИЗАТА
В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Изучена возможность применения измельченного вулканизата в качестве наполнителя в эластомерных композициях на основе бутадиен-нитрильного каучука. Для исследований использовались измельченные вулканизаты двух типов: шинный – на основе каучуков общего назначения; из отходов производства резинотехнических изделий (РТИ) – на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК). Измельченные вулканизаты вводились в эластомерную композицию на основе бутадиен-нитрильного каучука, не содержащую технического углерода. Размер частиц фракции измельченного вулканизата составлял 0,63–1,00 мм. Измельченный вулканизат добавлялся в дозировках 50, 100, 150 и 200 мас. ч.

Выполнен сравнительный анализ влияния типа и дозировки измельченного вулканизата на упругопрочностные характеристики исследуемых вулканизатов. Методом равновесного набухания определены основные параметры вулканизационной сетки. Проведены испытания по определению стойкости полученных композиций к действию стандартной агрессивной среды в течение 1 и 3 сут. Осуществлен золь-гель-анализ измельченных вулканизатов, определена их плотность поперечного сшивания. Выполнены испытания экспериментальных композиций на сопротивление накоплению остаточных деформаций сжатия при повышенной температуре. Для уточнения структуры вулканизационной сетки эластомерных композиций, наполненных измельченным вулканизатом, определен их условно-равновесный модуль.

Ключевые слова: измельченный вулканизат, рециклинг, бутадиен-нитрильный каучук, эластомерная композиция, набухание, остаточные деформации, релаксация.

V. V. Myadelets, A. V. Kasperovich

Belarusian State Technological University

**USE OF GROUND VULCANIZATE AS A FILLER
OF ELASTOMERIC COMPOSITION**

The possibility of using ground vulcanizate as a filler in elastomeric compositions based on butadiene-nitrile rubber has been studied. Two types of ground vulcanizate are used for research: tire – on the basis of rubbers of general purpose; from the waste products of rubber technical articles – on the basis of butadiene-nitrile rubber. The ground vulcanizates were introduced into the elastomeric composition based on butadiene-nitrile rubber, which does not contain carbon black. The particle size of the fraction of ground vulcanizate used in the work was 0.63–1.00 mm. The ground vulcanizate was introduced in dosages of 50, 100, 150 and 200 phr.

A comparative analysis of the influence of the type and dosage of crushed vulcanizate on the mechanical characteristics of the vulcanizates under study was carried out. The basic parameters of the vulcanization network are determined by the method of equilibrium swelling. Tests were conducted to determine the resistance of the resulting compositions to the action of a standard aggressive medium for 1 and 3 days. Sol-gel analysis of ground vulcanizates was carried out, their cross-link density was determined. The experimental compositions were tested for resistance to the accumulation of residual compression deformations at elevated temperature. To clarify the structure of the curing network of elastomeric compositions filled with ground vulcanizate, their conditional-equilibrium modulus is determined.

Key words: ground vulcanizate, recycling, nitrile rubber, elastomeric composition, swelling, compression set, relaxation.

Введение. Одной из важных задач, стоящих перед современным обществом, является организация эффективной утилизации отходов производства и потребления. Решение данной задачи позволит снизить уровень загрязнения окружающей среды, а также получить новые источники сырья для различных отраслей промышленности [1, 2].

Большое количество изношенных шин и других резиновых отходов образуются ежегодно. В отличие от термопластов, которые достаточно просто поддаются вторичной переработке, резины характеризуются наличием трехмерной сетки, которая значительно затрудняет их утилизацию. Существует много различных способов переработки резиновых отходов,

однако наиболее предпочтительным можно считать измельчение резиновых отходов и применение их в качестве наполнителя новых полимерных композиций, так как при этом сохраняется структура полимерной основы вторичных материалов [3, 4].

Возможность эффективного использования измельченного вулканизата (ИВ) как наполнителя в первую очередь обусловлена характером его взаимодействия с эластомерной матрицей. Основное влияние на данное взаимодействие оказывает состав и характер поверхности частиц вторичной резины и природа эластомерной матрицы, в которую вводится измельченный вулканизат [5, 6].

Большое количество публикаций посвящено применению измельченных вулканизованных отходов, подвергнутых обработке различными способами, в составе эластомерных композиций на основе натурального [7, 8], бутадиен-стирольного [9], этиленпропиленового [10] и других каучуков. Однако использование ИВ в качестве эластичного наполнителя резин на основе бутадиен-нитрильного каучука рассматривается лишь в некоторых публикациях. При этом в этих работах проводится определение лишь основных физико-механических показателей определенных производственных эластомерных композиций, наполненных измельченным вулканизатом, который получили измельчением резиновых отходов того же состава [7–12].

Основная часть. Цель данной работы – исследовать влияние измельченного вулканизата различной природы на свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и структуру их вулканизатов.

В качестве объектов исследования использовались измельченные вулканизаты различной природы: шинный ИВ на основе неполярных ненасыщенных каучуков общего назначения – ИВ-Ш, а также ИВ из облоя, образующегося при производстве РТИ, на основе полярных бутадиен-нитрильных каучуков – ИВ-РТИ. Измельченные вулканизаты были получены на вальцах. Размер частиц фракции ИВ, применяемой в работе, составлял 0,63–1,00 мм. ИВ вводился в модельную смесь на основе БНК в дозировках 50, 100, 150 и 200 мас. ч. Эластомерные композиции изготавливались на лабораторных смесительных вальцах RC-WW 150/330 (Rubicon, Германия). Рецепт модельной эластомерной композиции представлена в табл. 1.

Вулканизацию образцов для дальнейших испытаний проводили в гидравлическом прессе при температуре 153°C в течение времени, равного оптимуму вулканизации, который определяли для каждой композиции по ГОСТ 12535.

Таблица 1

Рецептура модельной эластомерной композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука

Ингредиент	Дозировка, мас. ч.
БНКС-18А	100,0
Оксид цинка	3,0
Сера	1,5
Стеариновая кислота	1,0
TBBS	0,7
<i>Итого</i>	106,2

На начальном этапе исследований были определены основные упругопрочностные характеристики вулканизатов: условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве.

Результаты исследования условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве показаны на рис. 1 и 2.

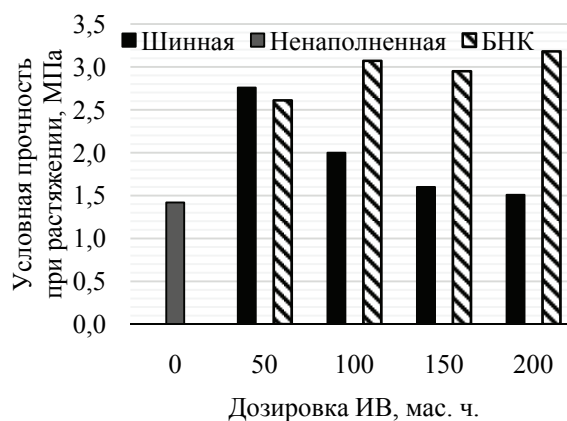


Рис. 1. Условная прочность при растяжении исследуемых эластомерных композиций

Как следует из рис. 1, вулканизаты, содержащие ИВ, во всех случаях имеют прочность большую, чем у ненаполненной модельной композиции. Так, при дозировке 50 мас. ч. ИВ обоих типов прочность экспериментальных образцов на 83,8–94,3% выше, чем у ненаполненной композиции.

С ростом дозировки природа измельченного вулканизата определяет характер изменения прочности вулканизатов. Так, при дозировке 200 мас. ч. для вулканизатов, наполненных измельченным обломом РТИ, прочность составляет 3,2 МПа, что больше на 123%, чем у ненаполненной композиции, а для наполненных шинным ИВ – 1,5 МПа (на 6%). Как видно из рис. 1, для композиций, наполненных неполярным ИВ-Ш, наблюдается уменьшение условной прочности при растяжении, а для вулканизатов, содержащих полярную крошку (ИВ-РТИ), наоборот, происходит увеличение данного показателя.

Показатель относительного удлинения (рис. 2) при разрыве снижается с увеличением дозировки измельченного вулканизата.

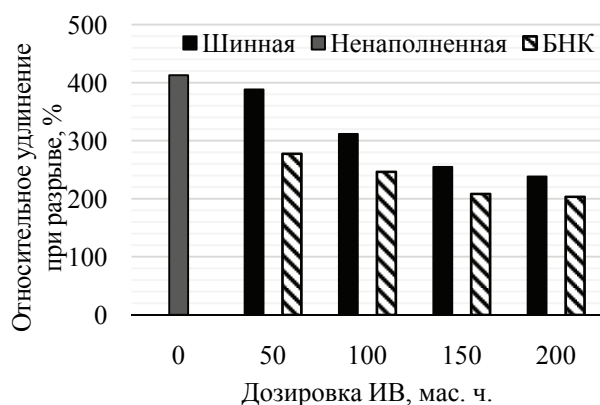


Рис. 2. Относительное удлинение при разрыве исследуемых эластомерных композиций

При этом композиции, наполненные ИВ-Ш, характеризуются более высокими значениями относительного удлинения, чем те, что наполнены ИВ-РТИ. Так, для композиции без добавок относительное удлинение составляет 412%, при дозировке ИВ-Ш 50 мас. ч. данный показатель равен 388%, а в случае ИВ-РТИ в той же дозировке – 277%, при увеличении дозировки до 200 мас. ч. относительное удлинение уменьшается до 238% в случае ИВ-Ш и до 204% для ИВ-РТИ.

Можно предположить, что увеличение прочности вулканизатов, наполненных полярным ИВ, связано с образованием физических связей, которые образуются между частицами вторичной резины и эластомерной матрицей. Перегруппировка таких «слабых» связей при деформации образца может значительно увеличить его прочность и относительное удлинение [14, 15].

На следующем этапе исследований были установлены основные параметры пространственных вулканизационных сеток, которые определялись методом равновесного набухания. Для исследования использовали прямоугольные образцы вулканизатов размером $20 \times 10 \times 2 \pm 0,2$ мм, вырезанные из центральной части резиновой пластины. Образцы взвешивали на аналитических весах и погружали в растворитель. В качестве растворителя для исследуемых резин использовали толуол. После достижения равновесного состояния образец помещали в сушильный шкаф на 24 ч при $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ для удаления растворителя.

Среднюю молекулярную массу отрезка цепи M_c , заключенного между двумя поперечными связями, определяли по уравнению Флори – Ренера [16]:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{V_{ro} + \chi V_{ro}^2 + \ln(1 - V_{ro})}{\rho_k V_0 (V_{ro}^{1/3} - 0,5 V_{ro})}, \quad (1)$$

где V_{ro} – объемная доля каучука в эластомерной композиции; χ – константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие полимер – растворитель; ρ_k – плотность каучука, кг/м^3 ; V_0 – молярный объем растворителя, $\text{м}^3/\text{моль}$.

Плотность поперечного сшивания ν , моль/м^3 , рассчитывали по выражению

$$\nu = \frac{\rho_k}{M_c}. \quad (2)$$

Результаты исследования структуры вулканизационной сетки методом равновесного набухания приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследования вулканизационной сетки эластомерных композиций

Дозировка ИВ, мас. ч.	ρ , кг/м^3	M_c , г/моль	$n \cdot 10^{-19}$, см^{-3}	$\nu \cdot 10^5$, моль/см^3
Без ИВ	952,13	16 967	3,38	5,61
Шинный ИВ				
50	1 043,62	46 536	1,351	2,24
100	1 087,72	78 210	0,838	1,39
150	1 114,19	90 953	0,738	1,23
200	1 145,79	137 014	0,504	0,84
ИВ из облоя РТИ				
50	1 047,33	36 754	1,716	2,85
100	1 094,38	50 634	1,302	2,16
150	1 131,32	64 781	1,052	1,75
200	1 148,45	80 640	0,858	1,42

Примечание. ρ – плотность; M_c – молекулярная масса среднего участка цепи между двумя соседними узлами пространственной сетки; n – число поперечных связей в единице объема; ν – плотность поперечного сшивания.

Установлено, что плотность поперечного сшивания снижается с увеличением дозировки измельченного вулканизата. Так, введение 50 мас. ч. ИВ снижает данный показатель в сравнении с ненаполненной эластомерной композицией на 60,1% при использовании шинного ИВ и на 49,2% в случае ИВ из облоя РТИ; при дозировке 200 мас. ч. – на 85,0% для ИВ-Ш, на 74,6% для ИВ-РТИ.

Таким образом, применение в качестве наполнителя ИВ на основе облоя РТИ позволяет получать пространственную сетку с более высокой плотностью сшивки в сравнении с резинами, которые наполнены ИВ-Ш. Следует отметить, что все вулканизаты с ИВ в составе имеют более низкую плотность сшивки, чем модельная композиция без добавок.

Бутадиен-нитрильные каучуки характеризуются высокой маслостойкостью и применяются при производстве изделий, работающих в неполярных средах [13]. В связи с этим были проведены исследования влияния типа и дозировки измельченного вулканизата на стойкость к действию агрессивных сред. Испытания проводились при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, в качестве агрессивной среды использовалась смесь изооктана и толуола (70 : 30).

Результаты исследования стойкости эластомерных композиций к действию агрессивных сред и накоплению остаточных деформаций приведены в табл. 3.

Таблица 3
Результаты исследования стойкости эластомерных композиций к действию агрессивных сред и накоплению остаточных деформаций

Дозировка ИВ, мас. ч.	Степень набухания в смеси изооктан : толуол в соотношении 70 : 30 (по объему), %		ООДС, %
	24 ч	72 ч	
Без ИВ	108,0	108,4	59,4
Шинный ИВ			
50	85,6	83,5	64,7
100	84,9	83,0	65,5
150	79,9	78,7	65,2
200	78,5	77,0	64,3
ИВ из облоя РТИ			
50	52,8	50,7	59,4
100	50,2	50,0	43,7
150	47,4	47,3	39,3
200	43,3	43,4	38,7

Как видно из результатов эксперимента, с увеличением дозировки ИВ наблюдается снижение равновесной степени набухания исследуемых образцов смеси изооктан : толуол в соотношении 70 : 30 (по объему). Вулканизаты, содержащие полярный ИВ, имеют стойкость к набуханию почти в 2 раза выше, чем наполненные неполярным. Так, например, для дозировки 200 мас. ч. ИВ степень набухания после 24 ч выдержки при использовании ИВ на основе облоя РТИ (43,3%) в 1,8 раза меньше, чем при использовании ИВ из изношенных шин (78,5%). Это также может быть косвенно связано с плотностью поперечного сшивания вулканизатов. Так, при дозировке 200 мас. ч. данный показатель в 1,7 раза ниже у композиций, наполненных шинным ИВ, чем у вулканизатов, содержащих ИВ на основе облоя РТИ.

Для оценки степени вулканизации образцов измельченных вулканизатов был применен золь-гель-анализ.

Образцы массой около 0,5 г взвешивались с точностью до 1 мг. Затем взвешенный образец упаковывали в фильтровальную бумагу и помещали в экстракционную камеру аппарата.

В колбу-приемник добавляли объем растворителя, в 2–3 раза превышающий объем экстракционной камеры. Экстракцию ацетоном проводили 16 ч. После нагревания отключали нагреватель, охлаждали аппарат, извлекали экстракционную камеру из аппарата и доставали образец. Сушку анализируемого образца проводили в вентилируемом сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 100°C в течение 1 ч. Высушенный образец охлаждали, а затем определяли его массу (m_0) с точностью до 1 мг.

После этого образец помещали в толуол на 72 ч при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$. После набухания образец подвергали сушке при температуре 80°C в течение суток и взвешивали (m_1) с точностью до 1 мг.

Массовую долю веществ, экстрагированных растворителем, вычисляли по формулам

$$\text{Золь-фракция} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

$$\text{Гель-фракция} = 100 - \text{Золь-фракция}. \quad (4)$$

С помощью уравнений (1) и (2) определяли плотность поперечного сшивания измельченных вулканизатов, применяемых в исследованиях.

Результаты золь-гель-анализа приведены в табл. 4.

Таблица 4
Результаты золь-гель-анализа образцов измельченных вулканизатов

Показатель	ИВ-Ш	ИВ-РТИ
Золь-фракция, %	16,3	17,4
Гель-фракция, %	83,7	82,6
Плотность поперечного сшивания, $\nu \cdot 10^5$, моль/см ³	1,35	1,79

Несмотря на то, что ИВ имеет меньшую плотность сшивания, чем эластомерная матрица (в 4,16 раза для ИВ-Ш и в 3,13 раза в случае ИВ-РТИ (табл. 4)), стойкость к набуханию (в течение 24 ч) композиций, наполненных ИВ, выше, чем у модельной в 1,26–1,35 раза при использовании ИВ-Ш и в 2,05–2,49 раза для ИВ-РТИ (табл. 3).

Можно предположить, что уменьшение набухания вулканизатов связано с тем, что ИВ получен из резин, наполненных техническим углеродом, введение которого снижает объемное содержание каучука в вулканизате и удлиняет диффузионный путь растворителя [13], а также с тем, что наличие межфазной границы

«эластомерная матрица – ИВ» затрудняет проникновение растворителя внутрь частиц ИВ. Эти факторы приводят к снижению степени набухания даже при использовании в качестве наполнителя ИВ-Ш, полимерная основа которого – неполярные каучуки общего назначения, характеризующиеся низкой маслостойкостью [13, 15].

Поскольку резины на основе БНК широко применяются при производстве уплотнений различной конструкции, работающих при повышенных температурах, были проведены исследования по влиянию ИВ на накопление остаточных деформаций при сжатии (ООДС). Данный показатель характеризует степень релаксации напряжений в эластомерной матрице. В ходе проведения испытаний по определению ООДС протекает как физическая релаксация, связанная с перемещением сегментов цепей, так и химическая, которая обусловлена взаимодействием с кислородом, а также механическим разрушением связей в результате действия напряжения. Испытания проводили по ГОСТ 9.029. Образцы цилиндрической формы выдерживались при температуре 100°C на протяжении 24 ч.

Из полученных данных (табл. 3) видно, что при введении шинного измельченного вулканизата наблюдается увеличение показателя ООДС на 8,3–13,5% в сравнении с ненаполненной эластомерной композицией. При этом увеличение дозировки шинного ИВ влияет на ООДС незначительно. Использование в качестве наполнителя полярного ИВ на основе облоя РТИ уменьшает ООДС. Так, при внесении в состав композиции 50 мас. ч. полярного измельченного вулканизата ООДС находится на уровне образца сравнения, при дозировке 100 мас. ч. – на 26,5% ниже, при 150 мас. ч. – на 33,8%, при 200 мас. ч. – на 35,0%. Таким образом, полярный ИВ при дозировках более 100 мас. ч. позволяет снизить накопление остаточных деформаций. Поскольку при условиях испытаний по определению ООДС одновременно протекают химическая и физическая релаксации напряжений [14, 16], можно предположить, что природа ИВ, вводимого в состав экспериментальных композиций, оказывает влияние на скорость этих процессов.

Для дополнительного исследования структуры вулканизатов был определен условный равновесный модуль E исследуемых резин, который характеризует напряжение, установившееся после выдержки растянутых на 25% образцов при 70°C в течение 1 ч (ГОСТ 11053).

Из полученных результатов (рис. 3) видно, что природа измельченного вулканизата в значительной степени определяет условный модуль исследуемых композиций. Так, введение

шинного ИВ приводит к уменьшению на 7,1–25,7% (в зависимости от дозировки) значения E в сравнении с ненаполненной эластомерной композицией (0,70 МПа). Использование в качестве наполнителя ИВ из облоя РТИ, наоборот, увеличивает условно-равновесный модуль резин от 1,18 до 1,46 МПа при дозировках 50–150 мас. ч., у модельной резины – 0,72 МПа.

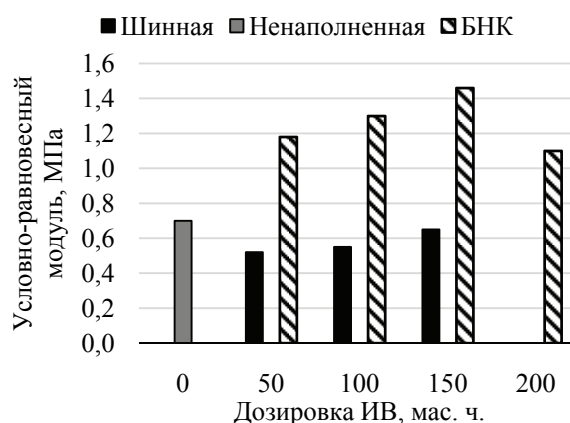


Рис. 3. Условно-равновесный модуль исследуемых эластомерных композиций

Условно-равновесный модуль зависит от структуры пространственной сетки и увеличивается с возрастанием плотности поперечного сшивания эластомера [17]. Следует отметить, что плотность поперечного сшивания у ненаполненной композиции выше в 3,6 раза, а значение условно-равновесного модуля меньше в 2,1 раза, чем у композиции, содержащей 200 мас. ч. ИВ из облоя РТИ. Можно предположить, что частицы ИВ-РТИ участвуют в протекании физической релаксации, затрудняя перегруппировку сегментов макромолекул каучука.

Следует отметить, что для композиции, содержащей 200 мас. ч. шинного ИВ, условно-равновесный модуль определить не удалось, так как в ходе испытаний образцы разрушались после выдержки в деформированном состоянии в течение 20–30 мин. Возможно, это связано с большим количеством дефектов в структуре вулканизата. В этом случае нагрузка распределяется только на малую часть цепей, в результате чего возникают перенапряжения, которые вызывают разрушение образца. Можно предположить, что по этим же причинам при дозировке 200 мас. ч. полярного ИВ условный модуль снижается на 32,7% в сравнении с композицией, содержащей 150 мас. ч. ИВ этого же типа.

Заключение. Таким образом, в результате исследований установлено, что природа вторичной резины, вводимой в эластомерную матрицу на основе БНК, оказывает влияние на все основные характеристики вулканизатов.

Упругопрочностные свойства исследуемых модельных композиций зависят от типа применяемого измельченного вулканизата. Введение неполярного шинного ИВ уменьшает прочность вулканизатов с ростом дозировки, а полярного ИВ из облоя РТИ, наоборот, повышает. Эластические свойства вулканизатов ухудшаются при включении ИВ в состав композиций. При этом композиции, содержащие шинный ИВ, характеризуются большими значениями относительного удлинения при разрыве.

Введение ИВ-РТИ приводит к значительному снижению накопления остаточных деформаций сжатия вулканизатами на основе исследуемых композиций (при дозировке поляр-

ного ИВ 200 мас. ч. данный показатель уменьшается на 35% по сравнению с ненаполненной композицией), стойкость к действию агрессивных сред увеличивается практически в 2 раза.

Следует отметить, что при дозировке 50 мас. ч. ИВ для резин, содержащих различные типы ИВ, прочность различается незначительно (на 5,7% больше в случае ИВ-Ш), а для ООДС различия составляют 8,9% (ООДС меньше в случае использования ИВ-РТИ). Таким образом, применение ИВ-Ш в качестве эластичного наполнителя композиций на основе БНК возможно в значительно меньших дозировках, чем ИВ-РТИ. Использование ИВ-Ш позволяет повысить стойкость вулканизатов к действию агрессивных сред.

Литература

1. Adhikari B., De D., Maiti S. Reclamation and recycling of waste rubber // *Progress in Polymer Science*. 2000. No. 25. P. 909–948.
2. Шведов Р. Е. Теория и практика рециклинга некондиционных резинотехнических изделий: монография. Гродно: ГрГУ, 2006. 319 с.
3. Большой справочник резинщика. В 2 ч. Ч. 1 / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. М.: ООО «Издательский центр “Техноформ” МАИ», 2012. 744 с.
4. Fang Y., Zhan M., Wang Y. The status of recycling of waste rubber // *Material and Design*. 2000. No. 22. P. 123–127.
5. Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler / L. Carli [et al.] // *Material Science and Design C*. 2009. No. 29. P. 383–386.
6. Kakroodi A. R., Rodrigue D. Highly filled thermoplastic elastomers from ground tire rubber, maleated polyethylene and high density polyethylene // *Plastic, Rubber and Composites*. 2013. Vol. 42, no. 3. P. 115–122.
7. Lamminmaki J., Li S., Hanhi K. Feasible incorporation of devulcanized rubber waste in virgin natural rubber // *Journal of Material Sciences*. 2006. Vol. 41. P. 8301–8307.
8. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber Blended with Waste Rubber Powder Modified by Both Microwave and Sol-Gel Method / M. Luo [et al.] // *Acta Polymerica Sinica*. 2013. Vol. 7. P. 896–902.
9. Styrene butadiene-based blends containing waste rubber powder / M. Hassan [et al.] // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013. Vol. 19. P. 1735–1742.
10. Comparative Analysis of Ultraspnically Devulcanized Unfilled SBR, NR, and EPDM Rubbers / J. Yun [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. Vol. 88. P. 434–441.
11. Христофорова А. А., Соколова М. Д. Механохимическая активация резиновой крошки // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. 2009. № 6. С. 30–33.
12. Христофорова А. А., Соколова М. Д., Попов С. Н. Влияние режима механоактивации резиновой крошки на важнейшие эксплуатационные свойства уплотнительных резин // *Материалы, технологии, инструменты*. 2008. № 1. С. 73–76.
13. Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. 871 с.
14. Христофорова А. А., Соколова М. Д. Исследование резиновых смесей, наполненных измельченными вулканизатами // *Новые материалы и технологии в машиностроении*. 2008. № 8. С. 100–101.
15. Engineering with Rubber. How to Design Rubber Components / A. N. Gent [et al.]. Carl Hanser Verlag, Munich, 2016. 447 p.
16. Аврущенко Б. Х. Резиновые уплотнители. Л.: Химия, 1978. 136 с.
17. Аверков-Антонович И. Ю., Бимкуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КНТУ, 2002. 604 с.

References

1. Adhikari B., De D., Maiti S. Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*, 2000, no. 25, pp. 909–948.

2. Shvedov R. E. *Teoriya i praktika retsiklinga nekonditsionnykh rezinotekhnicheskikh izdeliy: monografiya* [Theory and practice of recycling substandard rubber products: monograph]. Grodno, GrGU Publ., 2006. 319 p.
3. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika. V 2 chastyakh. Chast' 1* [Great reference book of the rubber. In 2 parts. Part 1]. Moscow, OOO «Izdatel'skiy tsentr "Tekhnoform" MAI» Publ., 2012. 744 p.
4. Fang Y., Zhan M., Wang Y. The status of recycling of waste rubber. *Material and Design*, 2000, no. 22, pp. 123–127.
5. Carli L. Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler. *Material Science and Design C*, 2009, no. 29, pp. 383–386.
6. Kakroodi A. R., Rodrigue D. Highly filled thermoplastic elastomers from ground tire rubber, maleated polyethylene and high density polyethylene. *Plastic, Rubber and Composites*, 2013, vol. 42, no. 3, pp. 115–122.
7. Lamminmaki J., Li S., Hanhi K. Feasible incorporation of devulcanized rubber waste in virgin natural rubber. *Journal of Material Sciences*, 2006, vol. 41, pp. 8301–8307.
8. Luo M. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber Blended with Waste Rubber Powder Modified by Both Microwave and Sol-Gel Method. *Acta Polymerica Sinica*, 2013, vol. 7, pp. 896–902.
9. Hassan M. Styrene butadiene-based blends containing waste rubber powder. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, vol. 19, pp. 1735–1742.
10. Yun J. Comparative Analysis of Ultraspinically Devulcanized Unfilled SBR, NR, and EPDM Rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, vol. 88, pp. 434–441.
11. Khristoforova A. A., Sokolova M. D. Mechano-chemical activation of rubber crumb. *Aktual'nyye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk* [Actual problems of the humanities and technical sciences], 2009, no. 6, pp. 30–33 (In Russian).
12. Khristoforova A. A., Sokolova M. D., Popov S. N. Effect of the mode of mechanoactivation on the major properties of sealing rubbers. *Materialy, tekhnologii, instrumenty* [Materials, Technology, Tools], 2008, no. 1, pp. 73–76 (In Russian).
13. Shutilin Yu. F. *Spravochnoye posobiye po svoystvam i primeneniyu elastomerov* [Reference Guide on the Properties and Applications of Elastomers]. Voronezh, Voronezhskaya gosudarstvennaya tekhnologicheskaya akademiya Publ., 2003. 871 p.
14. Khristoforova A. A., Sokolova M. D. Investigation of rubber compounds filled with fine-grained vulcanizates. *Novyye materialy i tekhnologii v mashinostroenii* [New materials and technologies in mechanical engineering], 2008, no. 8, pp. 100–101 (In Russian).
15. Gent A. N. *Engineering with Rubber. How to Design Rubber Components*. Carl Hanser Verlag, Munich, 2016. 447 p.
16. Avrushchenko B. Kh. *Rezinovyye uplotniteli* [Rubber Sealing]. Leningrad, Khimiya Publ., 1978. 136 p.
17. Averkov-Antonovich I. Yu., Bimkullin R. T. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov* [Methods for studying the structure and properties of polymers]. Kazan, KNTU Publ., 2002. 604 p.

Информация об авторах

Мяделец Вадим Васильевич – младший научный сотрудник кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: myadelets.vadim@gmail.com

Касперович Андрей Викторович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andkasp@mail.ru

Information about the authors

Myadelets Vadim Vasil'yevich – Junior Researcher, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: myadelets.vadim@gmail.com

Kasperovich Andrey Viktorovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andkasp@mail.ru

Поступила 29.04.2017

УДК 665.65

А. О. Шрубок, Е. И. Грушова

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СМОЛ ПИРОЛИЗА ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ
К НЕФТЯНОМУ ГУДРОНУ НА СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ
ОКИСЛЕННОГО НЕФТЕБИТУМА**

В статье приведены данные по исследованию структурно-группового состава окисленных битумов, полученных окислением нефтяного гудрона в присутствии смол пиролиза горючих ископаемых. На основании группового состава окисленных битумов проанализированы структурные характеристики нефтебитумов как нефтяных дисперсных систем. Установлен характер влияния смол пиролиза горючих ископаемых на структурную организацию окисленных битумов. Показано, что структура получаемого нефтебитума зависит от природы и количества введенного модификатора. Установлена взаимосвязь между эксплуатационными и структурными характеристиками окисленных битумов. На основе анализа ИК-спектров нефтебитумов показано, что битумы, полученные окислением нефтяного гудрона в присутствии смол пиролиза бурых углей, характеризуются большей степенью замещенности и разветвленности парафиновых групп, что будет положительно влиять на адгезионные свойства готового битума.

Ключевые слова: нефтяной гудрон, модификатор, смолы пиролиза горючих ископаемых, окисление, окисленный битум, структурно-групповой состав, дисперсная система.

A. O. Shrubok, E. I. Grushova

Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF ADDITIVES OF PYROLYSIS RESINS OF FOSSIL FUELS
TO TAR ON STRUCTURAL GROUP COMPOSITION OXIDIZED BITUMEN**

The article presents data on the study of the structural-group composition of oxidized bitumens obtained by tar oxidation with additives of pyrolysis resins of fossil fuels. Based on the group composition of oxidized bitumens, the structural characteristics of bitumens were analyzed as petroleum dispersed systems. The character of the effect of pyrolysis resins of fossil fuels on the structural organization of oxidized bitumens has been established. It is shown that the structure of oxidized bitumen depends on the nature and amount of the modifier. The relationship between the operational and structural characteristics of oxidized bitumens has been established. Based on the analysis of IR-spectra and spectral coefficients, it was shown that bitumens obtained by tar oxidation in the presence of brown coal pyrolysis resin are characterized by a greater degree of substitution and branching of paraffin groups and it will positively influence on the bitumen adhesive properties.

Key words: tar, modifier, pyrolysis resins of fossil fuels, oxidation, oxidized bitumen, structural-group composition, dispersed system.

Введение. Интенсификация технологии производства окисленных битумов может осуществляться по двум основным направлениям. Это модернизация технологического оборудования [1], варьирование технологических параметров [2] и воздействие на дисперсную систему сырья различными методами [3, 4].

Предлагаемые современные аппараты для совершенствования процесса окисления являются дорогостоящими и сложными в обслуживании, поэтому наибольший интерес представляет второе направление интенсификации, поскольку при его реализации можно влиять на процесс получения окисленных битумов без существенных затрат на технологическое оформление процесса и варьировать в широких пределах значения качественных показателей товарных нефтепродуктов.

Основными факторами, влияющими на качественные показатели получаемых окислен-

ных битумов, являются групповой состав исходного сырья и технологические параметры проведения процесса окисления. Изменяя физико-химические свойства исходного сырья (вязкость, групповой и фракционный состав), можно получать окисленные битумы разных составов, поэтому изменение качественных характеристик окисленных битумов за счет модификации исходного сырья представляет наибольший интерес. Модификатор, вводимый в нефтяную дисперсную систему, изменяет или свойства дисперсионной среды (за счет растворения или адсорбции компонентов дисперсионной среды), или содержание, состав и свойства дисперсной фазы. Пиролизные смолы, углеродсодержащие продукты по своему химическому составу близки к компонентам нефтяной системы: смолы – к дисперсионной среде, а компоненты с высоким содержанием углерода – к дисперсной фазе.

Введение таких модификаторов в сырье процесса окисления позволит воздействовать на скорость протекания процесса и качественные характеристики получаемых продуктов.

В связи с вышеизложенным цель данной работы заключалась в установлении взаимосвязи между структурно-групповым составом и физико-химическими свойствами битумов, полученных окислением нефтяного гудрона в присутствии модификаторов – смол пиролиза горючих ископаемых. Для реализации поставленной цели были обозначены следующие задачи:

1) определить влияние концентрации и природы смол пиролиза горючих ископаемых на процесс окисления гудрона;

2) установить особенности структурообразования окисленных битумов, полученных из гудрона, содержащего смолы пиролиза горючих ископаемых;

3) установить влияние смол пиролиза горючих ископаемых на структурно-групповой состав и эксплуатационные свойства окисленных битумов.

Основная часть. Объектами исследования служили нефтяные дисперсные системы (гудрон производства ОАО «Нафтан», окисленные битумы) и смолы пиролиза горючих ископаемых.

Основные свойства смол пиролиза горючих ископаемых, используемых в качестве модификаторов к нефтяному гудрону, представлены в табл. 1.

Введение смол пиролиза в нефтяной гудрон в количестве 0,5–5,0 мас. % осуществляли диспергированием при температуре 70°C. Окисление модифицированного нефтяного гудрона проводили в барботажном реакторе при температуре $(245 \pm 2)^\circ\text{C}$, удельном расходе воздуха

1,0 дм³/(мин · кг сырья), продолжительности окисления до 8 ч с отбором проб через каждые 2 ч.

Испытания полученных промежуточных продуктов окисления и окисленных битумов выполняли в соответствии с требованиями действующего стандарта СТБ EN 12591–2010 «Битумы дорожные. Технические требования и методы испытаний».

Ранее в работах [5, 6] было показано, что разностороннее действие смол пиролиза горючих ископаемых на кинетику процесса обусловлено химической природой смолы. Было установлено, что использование в качестве модификаторов гудрона смол пиролиза бурых углей с высоким содержанием фенольных соединений (более 5 мас. %) приводит к снижению скорости процесса окисления с возрастанием количества введенного модификатора, а смолы пиролиза горючих сланцев, характеризующиеся низким содержанием фенольных соединений, – к возрастанию скорости (табл. 1).

Методом Маркуссона [7] из состава окисленных битумов выделяли его основные компоненты – асфальтены, карбены и карбоиды (суммарно), масла и смолы. Выход указанных структурных групп, содержащихся в окисленных битумах, представлен на рис. 1.

Введение в нефтяной гудрон смол пиролиза бурых углей Житковичского месторождения (СБУ-2) и горючих сланцев (СГС), смолы пиролиза смеси бурых углей и горючих сланцев (ССБГ) влияет на содержание масел, смол и асфальтенов в окисленных битумах. При этом в ряде случаев содержание смол уменьшается более чем в 2 раза, что может отрицательно повлиять на термопластичные свойства нефтесмола.

Таблица 1

Характеристика смол пиролиза горючих ископаемых

Показатель	Смола пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения (СБУ-1)	Смола пиролиза бурых углей Житковичского месторождения (СБУ-2)	Смола пиролиза горючих сланцев Туровского месторождения (СГС)	Смола пиролиза смеси бурых углей и горючих сланцев (ССБГ)
Относительная плотность ρ_{20}^{20}	0,9412	0,9529	0,8964	0,9061
Содержание не растворяющихся в толуоле веществ, мас. %	0,095	0,13	0,08	0,05
Зольность пека, мас. %	1,1	0,03	0,03	0,04
Температура начала кипения (н. к.), °C	75	78	66	73
Фракционный состав, мас. %:				
– легкая (н. к. – 180°C)	4,1	39,4	13,2	22,1
– фенольная (180–200°C)	2,2	–	5,1	5,7
– нафталиновая (200–227°C)	4,6	–	3,6	3,2
– поглощительная (227–270°C)	9,8	9,1	16,4	13,4
– антраценовая (270–360°C)	38,6	19,3	21,0	20,9
– пек	37,6	26,2	39,9	33,9
Содержание фенолов, мас. %	7,03	5,2	3,7	5,7

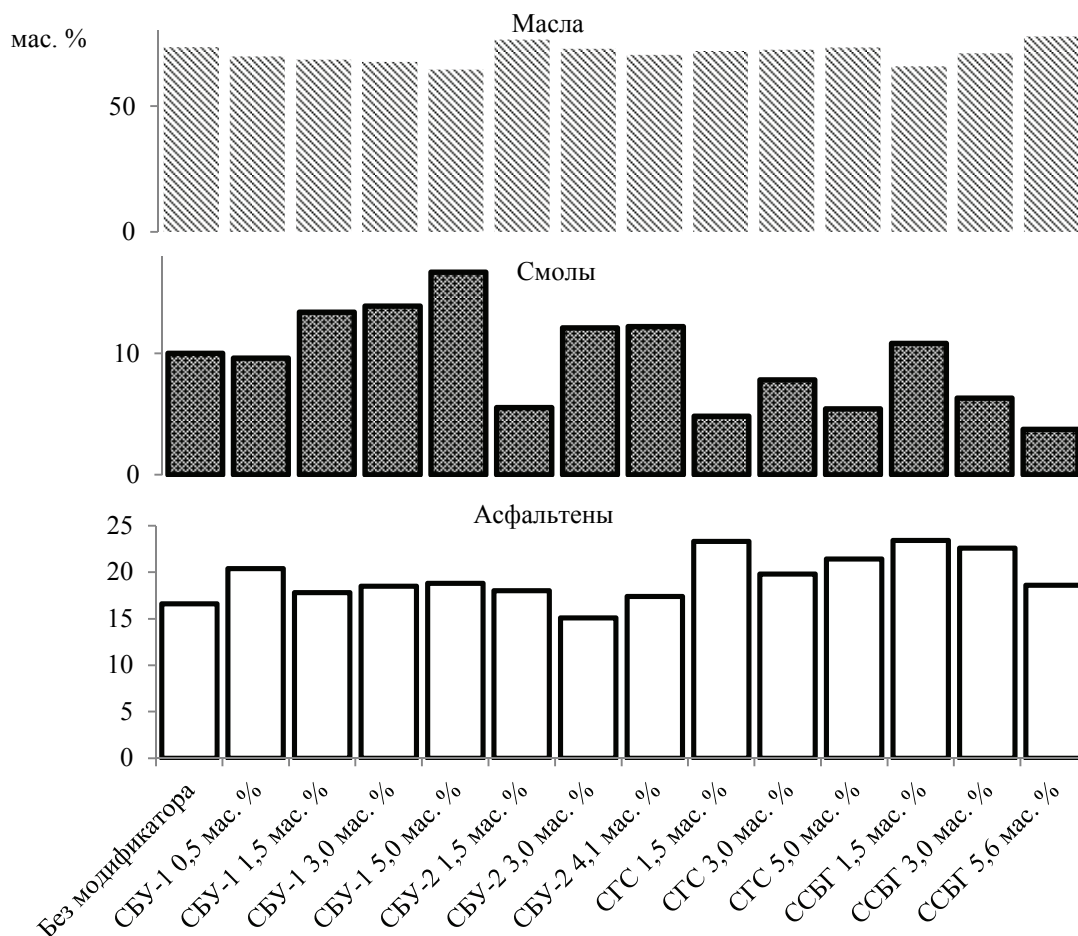


Рис. 1. Групповой состав окисленных битумов

На основании группового состава окисленных битумов были проанализированы структурные характеристики нефтебитумов как нефтяных дисперсных систем [8].

В табл. 2 приведены данные о структуре дисперсных систем окисленных битумов, полученных из гудрона, содержащего модифицирующие добавки.

Таблица 2
Состав нефтяной дисперсной системы окисленных битумов

Модификатор	М / ССЕ	Яд	Со / Яд
–	0,73	0,17	0,60
СБУ-1 (0,5 мас. %)	0,70	0,20	0,47
СБУ-1 (1,5 мас. %)	0,69	0,18	0,75
СБУ-1 (3,0 мас. %)	0,68	0,19	0,75
СБУ-1 (5,0 мас. %)	0,65	0,19	0,89
СБУ-2 (1,5 мас. %)	0,77	0,18	0,31
СБУ-2 (3,0 мас. %)	0,73	0,15	0,80
СБУ-2 (4,1 мас. %)	0,70	0,17	0,70
СГС (1,5 мас. %)	0,72	0,23	0,21
СГС (3,0 мас. %)	0,72	0,20	0,39
СГС (5,0 мас. %)	0,73	0,21	0,25
ССБГ (1,5 мас. %)	0,66	0,23	0,46
ССБГ (3,0 мас. %)	0,71	0,23	0,28
ССБГ (5,6 мас. %)	0,78	0,19	0,20

На основе существующих представлений сложная структурная единица (ССЕ) нефтяной дисперсной системы в основном состоит из ядра и сольватной оболочки. Введение в нефтяной гудрон смол пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения (СБУ-1) приводит к снижению соотношения дисперсионной среды по отношению к ССЕ (М / ССЕ), увеличению доли ядра в ССЕ и отношения сольватно-адсорбционной оболочки к ядру ССЕ (Со / Яд). Аналогичные зависимости имеют место при использовании в качестве модификатора смол пиролиза бурых углей Житковичского месторождения (СБУ-2) и смолы пиролиза смеси бурых углей и горючих сланцев (ССБГ).

Введение смол пиролиза горючих сланцев Туровского месторождения (СГС) практически не изменяет соотношение дисперсионной среды по отношению к ССЕ (М / ССЕ), увеличивает долю ядра в ССЕ и снижает отношение сольватно-адсорбционной оболочки к ядру ССЕ за счет возрастания доли дисперсной фазы в нефтяной дисперсной системе.

Введение смолы пиролиза смеси бурых углей и горючих сланцев (ССБГ) интенсифицирует переход смол в асфальтены (рис. 1), в результате увеличивается доля ядра в нефтяной дисперсной системе.

Для оценки структурного типа полученных нефтебитумов рассчитывали отношение дисперсной фазы (ДФ) к дисперсионной среде (ДСр) как отношение количества асфальтенов к сумме масел и смол [9]. Характер изменения отношения ДФ к ДСр окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья, в зависимости от количества введенного в нефтяной гудрон модификатора представлен на рис. 2.

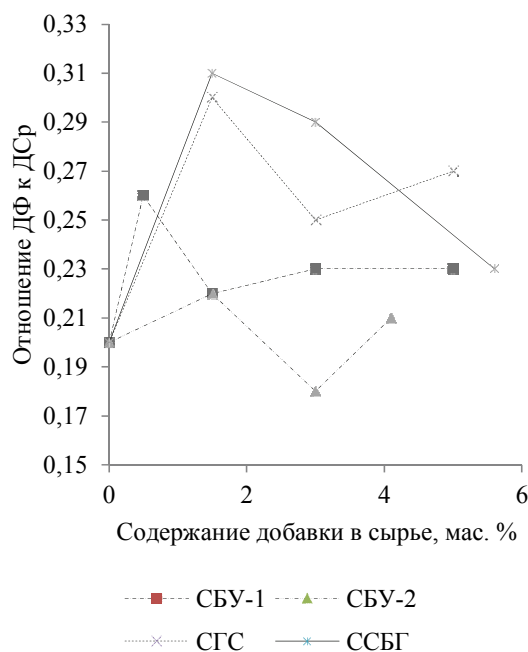


Рис. 2. Влияние количества модификатора в нефтяном сырье на структуру окисленного битума

С увеличением количества модификатора в нефтяном гудроне отношение ДФ к ДСр окисленных битумов изменяется нелинейно: до определенных концентраций возрастает, а затем снижается. Наблюдаемый эффект свидетельствует о перестройке структуры окисленного битума. Показано, что введение смол пиролиза горючих сланцев и смолы пиролиза смеси бурых углей и горючих сланцев в количестве 3 мас. % вызывает перестройку структуры нефтебитума из типа «золь-гель» (отношение ДФ к ДСр от 0,26–0,30) к типу «гель» (отношение ДФ к ДСр более 0,32) [9]. Дальнейшее увеличение содержания указанных смол пиролиза в нефтяном сырье приводит к перераспределению смол и масел, входящих в состав как дисперсной фазы, так и дисперсионной среды, в объеме нефтяной дисперсной системы и как результат к снижению отношения ДФ к ДСр, что может положительно повлиять на пластичные свойства получаемых окисленных битумов.

Химические превращения нефтяного сырья в присутствии смол пиролиза в процессе окисления подтверждают результаты анализа ИК-спектров

окисленных битумов. Согласно приведенным в табл. 3 спектральным коэффициентам, в усредненной молекуле битума, полученном из гудрона, содержащего смолы пиролиза бурых углей, увеличивается содержание CH_3 -групп, что обусловлено образованием полизамещенных ароматических углеводородов и углеводородов с разветвленными парафиновыми группами. В соответствии с полученными данными окисление гудрона в присутствии смол пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения обеспечивает увеличение содержания в усредненной макромолекуле битума ароматических структур и S-содержащих фрагментов.

Таблица 3
Спектральные коэффициенты окисленных битумов

Модификатор	D_x / D_{1600}				D_{1462} / D_{720}
	D_{2900}	D_{1462}	D_{1032}	$D_{860} + D_{813} + D_{745}$	
—	1,2	1,2	1,0	2,9	1,2
1,5 мас. % СБУ-1	1,4	1,3	0,9	3,4	1,6
1,5 мас. % СБУ-1 (после старения)	1,7	1,4	0,9	2,7	1,8

Наблюдаемый характер изменения структурных фрагментов свидетельствует о том, что окисление нефтяного гудрона в присутствии смолы пиролиза бурых углей может положительно повлиять на адгезионные свойства окисленных битумов к минеральным наполнителям.

На рис. 3 показана взаимосвязь между эксплуатационными характеристиками и структурно-групповым составом (соотношение компонентов нефтяной дисперсной системы) окисленных битумов, полученных из гудрона в присутствии смол пиролиза, характеризующим его структурную организацию. Так, в случае использования смол пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения (рис. 3, а) и смол пиролиза горючих сланцев (рис. 3, в) в качестве модификаторов гудрона наблюдается увеличение температуры размягчения и снижение пенетрации при возрастании доли ДФ в нефтяной дисперсной системе, т. е. ухудшение пластичных свойств окисленных битумов.

В случае же введения бурых углей Житковичского месторождения (рис. 3, б) отмечается повышение температуры размягчения при незначительном изменении пенетрации с увеличением отношения ДФ к ДСр. Это свидетельствует о формировании пространственной сетки в дисперсной системе и образовании связанно-структурированной дисперсной системы.

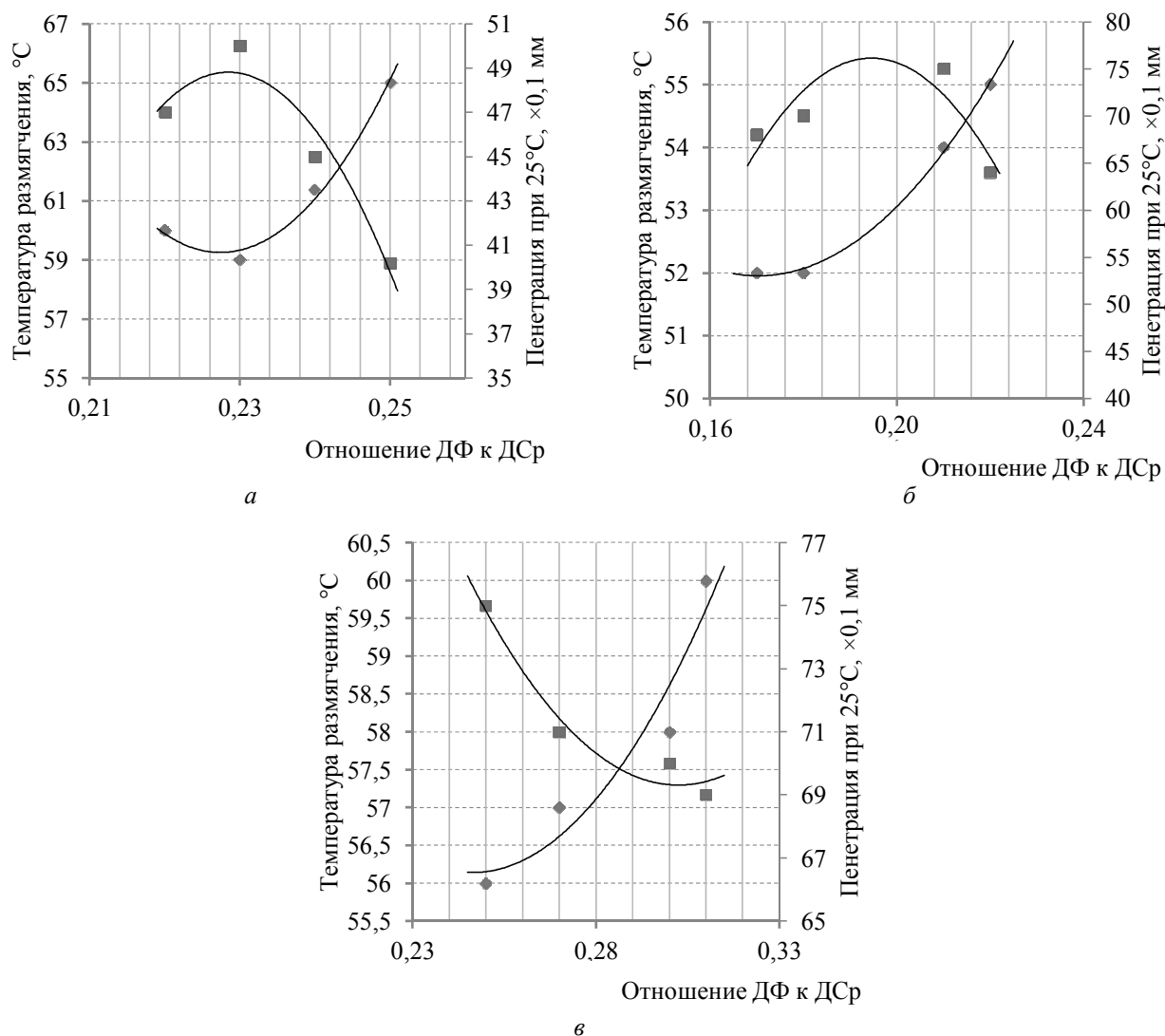


Рис. 3. Взаимосвязь эксплуатационных и структурных характеристик окисленных битумов, полученных из гудрона в присутствии:
а – СБУ-1; б – СБУ-2; в – СГС

Заключение. Таким образом, на основе стандартных и современных методов испытаний нефтепродуктов исследован структурно-групповой состав окисленных битумов, полученных из гудрона, содержащего модифицирующие добавки. Установлен характер влияния смол пиролиза горючих ископаемых на структурную организацию нефтяной дисперсной системы окисленных битумов, зависящий от природы и количества вве-

денного модификатора. Выявлена взаимосвязь между эксплуатационными и структурными характеристиками окисленных битумов. Битумы, полученные окислением нефтяного гудрона в присутствии смол пиролиза бурых углей, характеризуются большей степенью замещенности и разветвленности парафиновых групп, что будет способствовать их адгезии на поверхности минеральных наполнителей [3].

Литература

1. Грудников И. Б., Ипполитов Е. В., Грудникова Ю. И. Технология производства битумов. От инженерного искусства к науке // Химия и технология топлив и масел. 2004. № 6. С. 16–22.
2. Мурашкина А. В., Мещерякова Е. А., Лихтерова Н. М. Влияние технологических параметров процесса окисления гудронов на показатели качества битумов // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5, № 4. С. 63–69.
3. Сюняев З. И., Сюняев Р. З., Сафиева Р. З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
4. Шрубок А. О., Грушова Е. И., Нестерова С. В. Окисленные битумы из модифицированного сырья // Труды БГТУ. 2012. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 92–95.

5. Шрубок А. О., Грушова Е. И. Влияние модифицирующей добавки на процесс получения окисленного битума // Нефтехимия. 2012. Т. 52, № 5. С. 383–389.
6. Окисленные битумы из гудрона, модифицированного смолами пиролиза / А. О. Шрубок [и др.] // Технология орган. в-в: тезисы 78-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов. Минск, 2014. С. 38.
7. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гос. ТЕХИздат, 1962. 888 с.
8. Шрубок А. О. Модификаторы сырья процесса окисления на основе жидких продуктов пиролиза // Вопросы химии и химической технологии. 2013. № 3. С. 149–151.
9. Колбановская А. С., Михайлова В. В. Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973. 284 с.

References

1. Grudnikov I. B., Ippolitov E. V., Grudnikova Yu. I. Technology of bitumen production. From engineering to science. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oil], 2004, no. 6, pp. 16–22 (In Russian).
2. Murashkina A. V., Meshcheryakova E. A., Likhterova N. M. Influence of technological parameters of tar oxidation process on bitumen quality indicators. *Vestnik MITKhT* [Herald of MITHT], 2010, vol. 5, no. 4, pp. 63–69 (In Russian).
3. Syunyaev Z. I., Syunyaev R. Z., Safieva R. Z. *Neftyanyye dispersnyye sistemy* [Oil dispersed systems]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 226 p.
4. Shrubok A. O., Grushova E. I., Nesterova S. V. Oxidized bitumen from modified raw materials. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2012, no. 4: Chemistry, organic substances technology and biotechnology, pp. 92–95 (In Russian).
5. Shrubok A. O., Grushova E. I. Effect of a modifying additive on the blown-asphalt manufacture process. *Neftekhimiya* [Petroleum chemistry], 2012, vol. 52, no. 5, pp. 383–389 (In Russian).
6. Shrubok A. O., Grushova E. I., Pas'kova A. N., Krayko V. M., Dudarchik V. M., Yurkevich A. Yu. Oxidized bitumen from tar modified with pyrolysis resins. *Tekhnologiya organ. v-v: tezisy 78-y nauch.-tekhn. konf. professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov* [Technology of organic substances: the theses of the 78th scientific-technical. conf. prof.-taught., scientific employees and post-graduate students]. Minsk, 2014, p. 38 (In Russian).
7. Rybak B. M. *Analiz nefi i nefteproduktov* [Analysis of oil and oil products], Moscow, Gos. Tekhizdat Publ., 1962. 888 p.
8. Shrubok A. O. Modifiers of raw materials of oxidation process based on liquid pyrolysis products. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Questions of chemistry and chemical technology], 2013, no. 3, pp. 149–151 (In Russian).
9. Kolbanovskaya A. S., Mikhaylov V. V. *Dorozhnyye bitumy* [Road bitumen]. Moscow, Transport Publ., 1973. 284 p.

Информация об авторах

Шрубок Александра Олеговна – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rala@tut.by

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: grushova.e@mail.ru

Information about the authors

Shrubok Aleksandra Olegovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rala@tut.by

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushova.e@mail.ru

Поступила 26.04.2017

УДК 667.6

А. Л. Шутова, Н. Р. Прокопчук, А. Н. Потапчик, Е. Н. Сабадах
Белорусский государственный технологический университет

ЭПОКСИДНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТРУБОПРОВОДОВ ТЕПЛОВЫХ СЕТЕЙ

В работе исследованы технологические, физико-механические и защитные свойства эпоксидных лакокрасочных составов отечественного и зарубежного производства с целью отбора наилучших для защиты от наружной коррозии труб подземных тепловых сетей. Разработаны методики и ускоренная программа оценки старения и разрушения лакокрасочных покрытий, нанесенных на подземные теплопроводы. Проведены исследования на старение лакокрасочных покрытий в условиях воздействия факторов, характерных для эксплуатации подземных тепловых сетей на плоских образцах и на моделях труб с элементами коррозии.

Исследования показали, что не все эпоксидные лакокрасочные материалы обеспечивают надежную защиту в условиях эксплуатации трубопроводов тепловых сетей. Наилучшую защиту от воздействия тепла, влаги и агрессивных сред создает эпоксидная краска Inerta Mastic Miox (производитель Teknos) при использовании в виде двухслойного покрытия даже на трубах с элементами коррозии.

Ключевые слова: эпоксидный лакокрасочный материал, трубопроводы, термостойкость, термовлагостойкость, солейстойкость, коррозия.

A. L. Shutova, N. R. Prokopchuk, A. N. Potapchik, E. N. Sabadakha
Belarusian State Technological University

EPOXY PAINTWORK MATERIALS FOR THERMAL NETWORK PIPELINES

Technological, physical-mechanical and protective properties of epoxy paints of home and foreign production are studied for the purpose of selection the best ones for protection against external corrosion of heat network pipelines. Methods and an accelerated program for evaluating the aging and destruction of coatings applied to underground heat pipes have been developed. Tests for aging of coatings under the conditions of heat network pipelines operation have been carried out on flat specimen and on pipe models with corrosion elements.

Studies have shown that not all epoxy paints provide reliable protection of heat network pipelines operation. The best protection against heat, moisture and aggressive environments is provided by Inerta Mastic Miox (Teknos) epoxy paint using as a two-layer coating even on pipes with corrosion elements.

Key words: epoxy paintworks, pipelines, thermostability, thermal and humidity resistance, salt resistance, corrosion.

Введение. В настоящее время в Республике Беларусь ассортимент защитных лакокрасочных материалов достаточно широк. Но для подбора лакокрасочных материалов для определенных и достаточно жестких условий эксплуатации необходимо проводить дополнительные исследования.

Стальные трубопроводы тепловых сетей можно защитить от воздействия агрессивных факторов антикоррозионными лакокрасочными материалами. Такие лакокрасочные материалы должны обладать высокими защитными свойствами и сохранять их длительное время в условиях эксплуатации при воздействии следующих факторов: тепло, влага и их одновременное воздействие, агрессивные среды.

Выбор типа защитных антикоррозионных покрытий для трубопроводов тепловых сетей должен производиться по максимальной температуре теплоносителя с учетом способа прокладки теп-

ловых сетей, вида тепловой изоляции, состояния защищаемой поверхности труб, располагаемых технологий ее подготовки и условий нанесения покрытия. В нашей стране при выборе защитных антикоррозионных покрытий для трубопроводов тепловых сетей необходимо руководствоваться информацией, представленной в табл. 1.

В соответствии с [1, 2] антикоррозионные покрытия, предназначенные для защиты трубопроводов водяных тепловых сетей от наружной коррозии, должны отвечать следующим требованиям:

1) термостойкость – при температуре 120°C в течение 375 ч;

2) термовлагостойкость – 50 циклов увлажнения/сушка;

3) стойкость в агрессивных средах – сохранение покрытием защитных свойств под воздействием воды, 3%-ного и 9%-ного раствора хлорида натрия, кислого раствора (pH = 2,5), щелочного раствора (pH = 10,5).

Таблица 1
Факторы, влияющие на выбор лакокрасочных материалов для защиты наружной поверхности труб тепловых сетей

Наименование фактора	Значения
Способ прокладки трубопроводов	Канальная прокладка
Максимальные температуры теплоносителя	105°C/24 ч/год 120°C/12 ч/5 лет
Тип теплоизоляции	Стекловата
Материал труб	Сталь 20, 17ГС
Состояние защищаемой поверхности труб (ГОСТ 9.402): – плоские образцы	Степень очистки 2
– модельные образцы труб	Без очистки, степень окисления D
Способ нанесения лакокрасочных материалов	Кисть, валик, безвоздушное распыление
Условия проведения окрасочных работ	Окраска в полевых условиях

После полного цикла стендовых испытаний защитное антикоррозионное покрытие должно сохранять целостность (отсутствие разрушений покрытия и коррозии металла образцов), а физико-механические показатели его должны быть на следующем уровне:

- сплошность – 100%;
- прочность при ударе – не ниже 30 см;
- адгезия – с оценкой «удовлетворительная» (1 или 2 балла);
- эластичность при изгибе – отсутствие излома на оправке диаметром не более 100 мм;
- водопоглощение – не более 0,6% после 120 ч нахождения в воде.

Методическая часть. Для проведения испытаний лакокрасочные материалы наносили кистью на зачищенные до степени очистки 2 стальные пластины из стали марки 08 кп размером 70×150×(0,8–1,0) мм или на модели труб с элементами коррозии. Определение физико-механических и защитных свойств лакокрасочных покрытий проводили по стандартным методи-

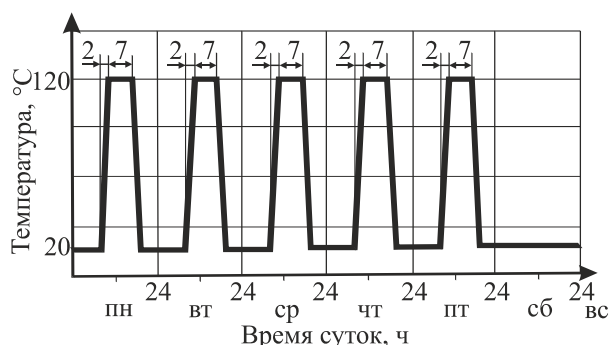


Рис. 1. График изменения температуры при испытаниях на термостойкость (недельный цикл)

кам: твердость (ГОСТ 5233–89), прочность при ударе (ГОСТ 4765–73), адгезия методом решетчатых надрезов (ГОСТ 15140–78), стойкость к статическому воздействию воды, 3%-ного и 9%-ного раствора хлорида натрия, кислотного раствора (pH = 2,5), щелочного раствора (pH = 10,5) (ГОСТ 9.403–80).

В основу расчета продолжительности испытаний на термостойкость положен наиболее распространенный график работы водяных тепловых сетей в Республике Беларусь 120/70°C. Продолжительность работы водяной тепловой сети с максимальной температурой теплоносителя 105°C составляет в среднем около 24 ч в год, также во время проведения диагностических работ (1 раз в 5 лет) температуру теплоносителя поднимают до 120°C на 12 ч. Период нормативного срока службы тепловой сети – 25 лет. Поэтому продолжительность работы тепловой сети с максимальной температурой теплоносителя 120°C составляет 300 ч. Для ужесточения условий испытаний защитного покрытия на термостойкость продолжительность испытаний принята на 25% больше – 375 ч.

Испытания на термостойкость проводили на плоских образцах без тепловой изоляции. На рис. 1 приведен график изменения температур при испытаниях на термостойкость (недельный цикл). Режим испытаний предусматривает периодические (раз в сутки) снижения температуры до 20–25°C. Суммарное время воздействия повышенной температуры на покрытия за одну неделю составит 35 ч. Основной задачей этих испытаний является проверка изменения физико-механических показателей покрытия при длительном воздействии высоких температур.

Продолжительность испытаний защитного покрытия на термовлагостойкость определяли из расчета двух полных увлажнений тепловой изоляции в год (весенний и осенний периоды), что за расчетный срок службы тепловой сети, принятый равным 25 годам, составило 50 циклов увлажнения/сушка.

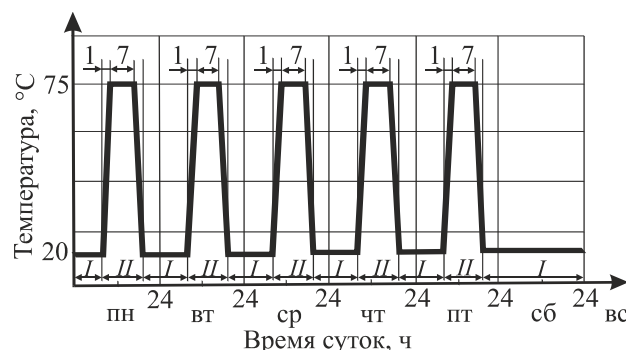


Рис. 2. График изменения температуры при испытаниях на термовлагостойкость (недельный цикл):
I – период увлажнения; II – период сушки

Таблица 2

Технологические свойства эпоксидных лакокрасочных материалов

ЛКМ	Внешний вид пленки		Массовая доля нелетучих веществ, %	Степень перетира, мкм, не более	Время высыхания, ч, при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ до степени	
	цвет	блеск			1	3
1	Серый	Матовый	69,2	85	0,5	1,3
2	Серый	Матовый	54,2	50	0,8	1,5
3	Серебристо-серый	Глянцевый	75,4	25	3,0	—
4	Серо-фиолетовый	Глянцевый	57,5	43	1,5	6,0
5	Желтовато-белый	Глянцевый	86,7	35	3,0	—
6	Белый	Глянцевый	79,9	15	1,0	4,3
7	Оливковый	Глянцевый	81,0	40	0,9	6,5
8	Серый металлик	Глянцевый	81,1	60	1,3	3,0
9	Черный дегтевый	Глянцевый	69,4	55	0,7	1,5

Примечание. «—» — невозможно определить значение в связи с продолжительным временем формирования покрытия.

При испытаниях продолжительность одного цикла увлажнения и последующего высыхания тепловой изоляции, нанесенной на образец, принята равной одному дню. Полное увлажнение тепловой изоляции на образцах достигалось погружением образцов в сосуды с водой, после чего предусматривалась сушка покрытий в течение 7 ч (см. рис. 2 на с. 97).

Для испытаний на термовлагостойкость принята температура 75°C , при которой в условиях подземных прокладок тепловых сетей скорость коррозии стальных трубопроводов достигает максимального значения. Испытания на термовлагостойкость проводили на моделях труб и на плоских образцах с тепловой изоляцией.

Исследование технологических свойств лакокрасочных материалов (табл. 2). В работе исследованы 9 эпоксидных лакокрасочных составов отечественного и импортного производства. Практически все лакокрасочные составы имеют высокий сухой остаток (больше 60%), за исключением красок № 2, 4. К лакокрасочным материалам с высоким сухим остатком можно отнести образцы № 1, 3, 5–9.

Вязкость исследуемых лакокрасочных материалов варьируется в широком диапазоне, начиная от 43 с по ВЗ-4 и до очень густых, вязкость которых невозможно определить. Сочетание высокого сухого остатка и высокой вязкости позволит получать необходимую толщину покрытий при нанесении лакокрасочного материала в один слой кистью и избежать стекания лакокрасочного материала с выпуклой поверхности трубы.

Из исследуемых составов образец № 1 характеризуется большим размером частиц (более 85 мкм). Поскольку для покрытий трубопроводов к декоративному виду предъявляются не высокие требования, то степень перетира лакокрасочных материалов не является первосте-

пенным фактором отбора, но повышенная их сорность нежелательна.

Время высыхания лакокрасочных материалов определяет производительность окрасочных работ и время, через которое можно проводить теплоизоляцию окрашенной поверхности. В связи с тем, что формирование покрытий происходит в полевых условиях (естественная сушка), то отметим образцы, которым для достижения 1-й степени высыхания необходимо менее 1 ч: № 1, 2, 6, 7, 9.

Исследование свойств однослойных покрытий (табл. 3). В процессе термообработки в покрытиях происходят различные физические и химические процессы: испарение остаточных растворителей, продолжение химического отверждения и последующая деструкция.

После испытаний на термостойкость и термовлагостойкость внешний вид всех покрытий практически не изменился, за исключением уменьшения блеска и незначительного изменения цвета. Но к декоративным свойствам исследуемых покрытий не предъявляются высокие требования, поэтому это не являлось определяющим фактором отбора.

Водопоглощение исследуемых покрытий в процессе термической обработки изменялось для всех образцов. Наименьшее количество воды в процессе всего эксперимента поглощали покрытия № 4, 6, 8, 9.

Твердость лакокрасочных покрытий при выдержке при 120°C у всех образцов возрастала, что связано с продолжением их химического отверждения под действием повышенной температуры и увеличения плотности сшивки связующего. Но высокое значение твердости приводит в итоге к снижению прочности покрытий при ударе, что и было зафиксировано практически для всех покрытий. После 375 ч выдержки покрытий при 120°C прочность при ударе равна или выше 30 см у покрытий на основе составов № 1, 4, 9.

Таблица 3

**Термостойкость и термовлагостойкость однослойных покрытий
эпоксидных лакокрасочных материалов**

ЛКМ	Свойства покрытий в зависимости от времени термообработки						Термовлаго- стойкость, циклы
	0 ч			375 ч			
	Водопогло- щение, %	Прочность при ударе, см	Адгезия, балл	Водопогло- щение, %	Прочность при ударе, см	Адгезия, балл	
1	2,9	100	1	3,9	100	1	28
2	1,7	70	1	2,0	20	2	25
3	1,1	35	1	2,7	20	1	28
4	0,5	40	1	0,5	30	1	50
5	0,4	20	2	0,7	15	4	14
6	0,7	30	1	0,4	10	2	14
7	0,1	50	2	1,4	15	2	50
8	0,5	35	2	0,2	20	2	50
9	0,3	70	1	0,5	30	1	40

Таблица 4

**Термостойкость и стойкость к статическому воздействию агрессивных сред
двухслойных покрытий эпоксидных лакокрасочных материалов**

ЛКМ	Термовлагостойкость, циклы	Стойкость к статическому воздействию агрессивных сред, сут				
		вода	3% р-р NaCl	9% р-р NaCl	р-р HCl	р-р NaOH
1	8	16	25	25	1	35
2	10	71	29	10	1	90
3	50	120	120	120	120	13
4	50	120	100	71	120	120
5	23	86	40	42	1	74
6	8	31	74	25	20	13
7	50	120	120	120	120	120
8	50	120	120	120	120	120
9	10	16	25	10	7	20

После испытаний на термостойкость только покрытие на основе состава № 5 характеризуется неудовлетворительной адгезией. Снижение адгезии в процессе эксплуатации покрытий свидетельствует об ослаблении силы сцепления лакокрасочного покрытия и металлической поверхности, что приведет к большему скоплению агрессивных сред на границе металл – полимерное покрытие и ускорит протекание коррозионных процессов.

Исследования термовлагостойкости показали, что покрытия на основе лакокрасочных составов № 4, 7, 8 выдержали 50 циклов увлажнения/сушка без появления сыпи и пузырей. Адгезия после испытания 50 циклами у этих образцов удовлетворительная, а прочность при ударе состава № 4 – 40 см, а составов № 7 и 8 – менее 30 см. Также хорошей термовлагостойкостью (40 циклов) характеризуется однослойное покрытие № 9, при этом физико-механические свойства его соответствуют требованиям.

Исследование свойств двухслойных покрытий на плоских образцах (табл. 4). Двухслойные покрытия на основе эпоксидных лакокрасочных материалов № 3, 4, 7, 8 характеризуются наилучшей термовлагостойкостью – 50 циклов.

Высокая стойкость к статическому воздействию агрессивных сред лакокрасочных покрытий трубопроводов тепловых сетей – одно из главных условий долговечности и надежности работы окрашенных трубопроводов.

Покрытия № 7 и 8 характеризуются отличной стойкостью к статическому воздействию во всех исследуемых средах. Лакокрасочный материал № 3 обеспечивает отличную водо-, кислото- и солестойкость, но не защищает от воздействия щелочного раствора. Абсолютно не стойким в растворе кислоты оказалось двухслойное покрытие на основе лакокрасочных материалов № 1, 2, 5.

При отборе лакокрасочных материалов для второго этапа исследований учитывали тот

факт, что наличие хороших физико-механических свойств покрытий без устойчивости к статическому воздействию агрессивных сред, тепла и влаги не позволит получить долговечное покрытие. Следовательно, наиболее надежную защиту поверхности трубопроводов обеспечат лакокрасочные материалы № 3, 4, 7, 8.

Исследование свойств двухслойных покрытий на моделях труб с элементами коррозии (табл. 5). Лакокрасочные материалы № 3, 7 и 8 даже при нанесении на ржавую поверхность выдерживают 50 циклов увлажнения/сушка. Максимальную стойкость к статическому воздействию всех агрессивных сред обеспечивает только лакокрасочный материал № 8.

Таблица 5
Защитные свойства двухслойных покрытий на моделях труб

ЛКМ	Термовлагодостойкость, циклы	Стойкость к статическому воздействию агрессивных сред, сут				
		вода	3% p-p NaCl	9% p-p NaCl	p-p HCl	p-p NaOH
3	50	70	70	70	70	15
4	16	21	24	30	24	31
7	50	70	70	70	55	70
8	50	70	70	70	70	70

В соответствии с комплексной оценкой наилучшие свойства покрытий характерны для лакокрасочного материала № 8, следовательно, двухслойное покрытие на основе этого состава обеспечит самую надежную защиту как хорошо

подготовленных труб, так и со значительными элементами коррозии.

Хорошую защиту на подготовленных образцах создает и лакокрасочный материал № 7, но он немного хуже (солестойкость – 55 сут) защищает трубы с элементами коррозии от 9%-ного раствора соли.

Лакокрасочный материал № 3 характеризуется хорошей термовлагодостойкостью, водо-, соле- и кислотостойкостью при нанесении как на подготовленную, так и на неподготовленную поверхность труб, но не обеспечивает защиту этих поверхностей от воздействия щелочных растворов.

Два слоя лакокрасочного материала № 4, нанесенных на подготовленную стальную поверхность, также хорошо защищают ее от воздействия внешних факторов. Но применение этого материала по ржавой поверхности сильно ухудшает все показатели – более чем в 2 раза.

Заключение. На основании проведенных исследований по разработанным нами методикам можно сделать вывод, что не все эпоксидные лакокрасочные материалы обеспечивают надежную защиту в условиях эксплуатации трубопроводов тепловых сетей.

Наилучшую защиту от воздействия повышенных температур, влаги и агрессивных сред создает лакокрасочный материал № 8 – эпоксидная краска Inerta Mastic Miox (производитель Teknos). Этот лакокрасочный материал при использовании в виде двухслойного покрытия надежно защищает поверхность труб как хорошо подготовленную, так и с элементами коррозии.

Литература

1. Типовая инструкция по защите трубопроводов тепловых сетей от наружной коррозии: РД 153-34.0-20.518–2003. Введ. 05.02.2003. М.: Новости теплоснабжения, 2002.
2. Методические указания по стендовым испытаниям антикоррозионных покрытий для подземных теплопроводов: РД 34.20.325. Введ. 01.01.1987. М.: СПО «Союзтехэнерго», 1987.

References

1. GD 153-34.0-20.518–2003. Typical instructions for the protection of heat networks pipelines against external corrosion. Moscow, New of heat supply Publ., 2002.
2. GD 34.20.325. Methodical instructions for bench tests of anticorrosion coatings for underground heat pipes. Moscow, SPO "Soyuztekhenergo" Publ., 1987.

Информация об авторах

Шутова Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.l.shutova@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

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

Сабадаха Елена Николаевна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elenasabadaha@mail.ru

Information about the authors

Shutova Anna Leonidovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.l.shutova@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Potapchik Aleksandr Nikolaevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: calium_by@mail.ru

Sabadakha Elena Nikolaevna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elenasabadaha@mail.ru

Поступила 10.05.2017

УДК 547.514:547.786:547.53

И. П. Антоневиц, Я. М. Каток, С. В. Нестерова
Белорусский государственный технологический университет

СИНТЕЗ (Z)-3-АМИНО-1-(ФЕНИЛ)-3-(2-(4-ФТОРБЕНЗОИЛ)-ЦИКЛОПЕНТИЛ)-ПРОП-2-ЕН-1-ОНА КАК ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ПРОСТАНОИДА

Титульное соединение было получено с хорошим выходом посредством каталитического гидрирования [2-(5-фенилизоксазол-3-ил)-циклопентил]-(4-фторфенил)метанона, который доступен в результате реализации схемы двойного нитрилоксидного подхода в синтезе простаноидов. Синтезированное соединение является новым простаноидом, который содержит фторфенильный заместитель в верхней боковой цепи и представляет значительный интерес как потенциальное биологически активное вещество.

Ключевые слова: фторсодержащие простаноиды, каталитическое гидрирование, никель Ренея, изоксазолы, енаминокетоны.

I. P. Antonevich, Ya. M. Katok, S. V. Nesterova
Belarusian State Technological University

THE SYNTHESIS OF (Z)-3-AMINO-1-(PHENYL)-3-(2-(4-FLUOROBENZOYL)-CYCLOPENTYL)-PROP-2-EN-1-ONE AS FLUOROCONTAINING PROSTANOID

The title compound has been obtained in good yield by catalytic hydrogenation of [2-(5-fluorophenylisoxazol-3-yl)-cyclopentyl]-(4-fluorophenyl)methanone which is available via the realization of double nitrile oxides approach scheme in prostanoids synthesis. The synthesized compound is a new prostanoid containing fluorophenyl substituent in the upper side chain and being of great interest as potential biologically active substance.

Key words: fluorocontaining prostanoids, catalytic hydrogenation, Raney nickel, isoxazoles, enamino ketones.

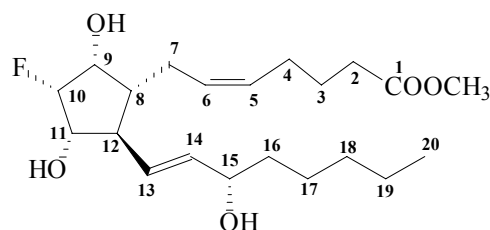
Введение. В современной органической химии весьма актуальным является синтез новых фторсодержащих аналогов природных соединений, перспективных как биологически активные вещества [1–4]. Известно, что среди многочисленных фармакологических препаратов, продаваемых во всем мире, более 150 лекарств являются фторсодержащими соединениями [2]. Повышенный интерес к синтезу фторсодержащих биологически активных соединений обусловлен тем, что замещение атома водорода на фтор:

1) не ведет к значительному изменению пространственного строения молекулы, поскольку атом фтора мало отличается по размеру от атома водорода. В этой связи молекула фторсодержащего аналога остается комплементарной по отношению к соответствующим биологическим рецепторам, в результате сохраняется или усиливается биологическая активность вещества;

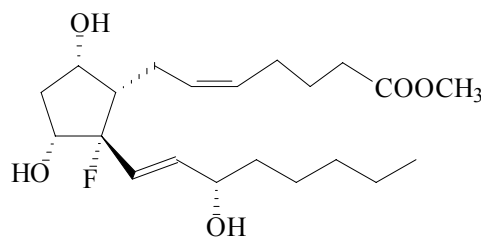
2) сказывается на физических свойствах молекулы благодаря высокой электроотрицательности фтора, как правило, наблюдается повышение стабильности соединения.

Оба эти фактора особенно важны для простагландинов (ПГ), которые отличаются исключительно высокой биологической активностью, что делает их привлекательными для использования в качестве лекарственных средств. Однако клиническое применение ПГ сдерживается их

высокой химической и метаболической нестабильностью [5]. В этой связи синтез фторсодержащих простаноидов является весьма перспективным. Так, описано введение фтора в различные положения простаноидного цикlopentanового фрагмента, например, известно получение простагландинов, содержащих фтор при C-10 [6], C-11 [7] и C-12 [8] (используется ПГ нумерация атомов):

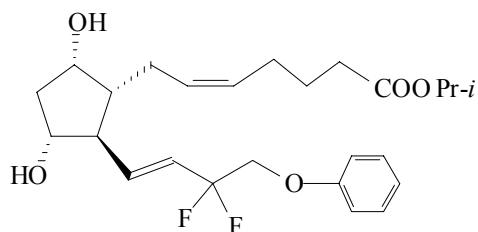


метилловый эфир (±)-10-фтор PGF_{2α} [6]



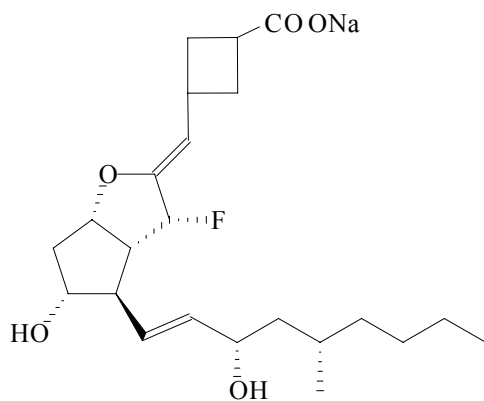
метилловый эфир (+)-12-фтор PGF_{2α} [8]

Осуществлены также синтезы простаноидов, содержащих атом фтора как в боковой α - [9, 10], так и ω -цепи, а именно в положениях: С-14 (эфиры 14-фтор-ПГФ_{2 α} [11]), С-15 (эфир 15-дезоксид-15,15-дифтор-ПГФ_{2 α} (AFP-168) [12]) и С-16 (16-фторметил ПГФ_{2 α} [13]):



изопропиловый эфир
15-дезоксид-15,15-дифтор-ПГФ_{2 α} (AFP-168)

Примером введения атома фтора в 7-положение α -цепи является синтез нового аналога 7-фторпростациклина AFP-03 [10]:



AFP-03 [10]

Это позволило повысить стабильность данного крайне лабильного простагландина при сохранении его высокой биологической активности как селективного антиангинального агента [10].

В настоящей работе реализована схема синтеза фторсодержащего простаноида с применением двойного изоксазольного (нитрилоксидного) подхода, когда обе боковые ПГ цепи вводятся в цикlopentanовый фрагмент с использованием нитрилоксидного метода. Последний характеризуется высокой регио- и стереоселективностью образования и расщепления изоксазольных интермедиатов наряду с использованием простых и доступных исходных веществ, мягких условий течения реакций при высокой гибкости, эффективности и многоплановости указанного синтетического подхода.

Данная работа является частью проводимых на кафедре систематических исследований в области синтеза аналогов биологически активных сложных природных соединений с применением нитрилоксидного метода [14–17].

Цель настоящей работы – синтез (Z)-3-амино-1-(фенил)-3-(2-(4-фторбензоил)-циклопентил)-проп-2-ен-1-она посредством каталитического гидрирования [2-(5-фенилизоксазол-3-ил)-циклопентил]-(4-фторфенил)метанона.

Основная часть. Исходный изоксазол **5** был нами ранее получен [14–16] в результате реализации следующей последовательности реакций:

– цикlopентеноизоксазолин **1**, доступный посредством реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения цикlopентадиена и нитрилоксида, подвергался восстановительному расщеплению с образованием енона **2** (схема 1) [14];

– последний в результате присоединения нитрометана превращался в соответствующее нитрометильное производное **3** (схема 1) [15];

– далее реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения фенилацетилена с нитрилоксидом **4**, генерируемым из нитросоединения **3**, приводила к образованию изоксазола **5** наряду с оксимом **6** (схема 1) [16].

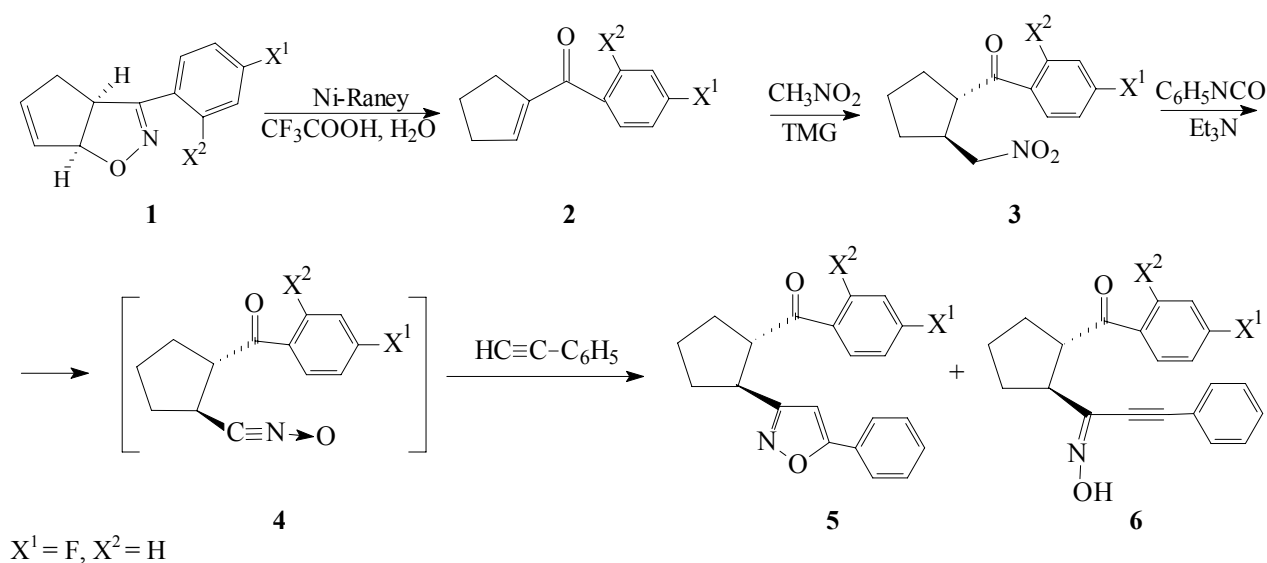


Схема 1

Изоксазол **5** является изоксазолопропаноидом, тогда как ненасыщенный оксим **6** представляет собой пропаноид с ациклическим $C^{13}-C^{15}$ фрагментом ω -цепи. Следует отметить, что раскрытие изоксазольного гетероцикла также приводит к формированию ациклического $C^{13}-C^{15}$ фрагмента пропаноидной боковой ω -цепи, что было показано на примере реализации латентной дифункциональности соединения **5**.

Расщепление изоксазольного гетероцикла осуществляется с использованием различных методов, из которых одним из наиболее удобных является каталитическое гидрирование, поскольку оно протекает с высокими выходами и в мягких условиях. В этой связи данный метод был использован нами для восстановительного расщепления изоксазола **5** (схема 2).

Реакцию проводили в спирте при комнатной температуре в атмосфере водорода с использованием никеля Ренея в качестве катализатора до прекращения поглощения водорода. Контроль за ходом реакции осуществляли методом аналитической тонкослойной хроматографии (ТСХ), выделение продуктов достигалось с помощью препаративной ТСХ. В результате каталитического гидрирования изоксазола **5** был получен с хорошим выходом енаминокетон **7** (схема 2).

Структура продукта **7** была доказана с использованием спектроскопии ЯМР. Так, в спектре ^1H ЯМР енаминокетона **7** (рис. 1) по сравнению со спектром исходного изоксазола (рис. 2) наблюдается исчезновение наиболее характерного сигнала изоксазольного протона в области 6,4 м. д.

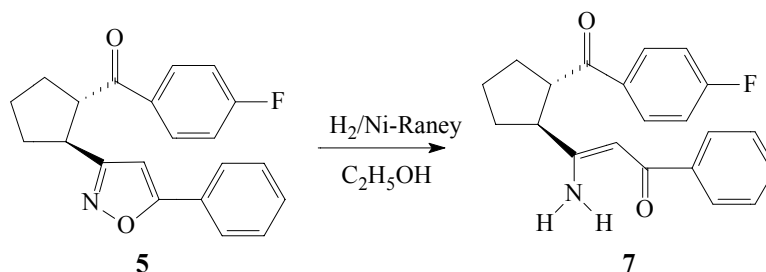
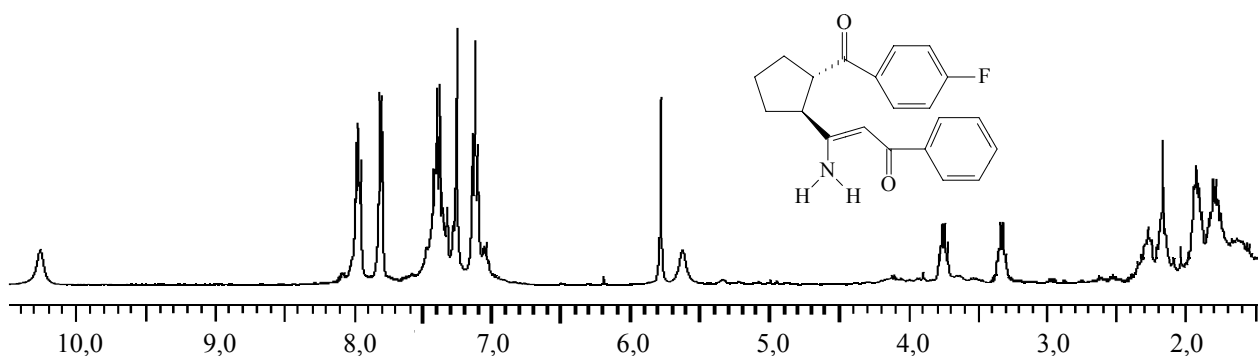
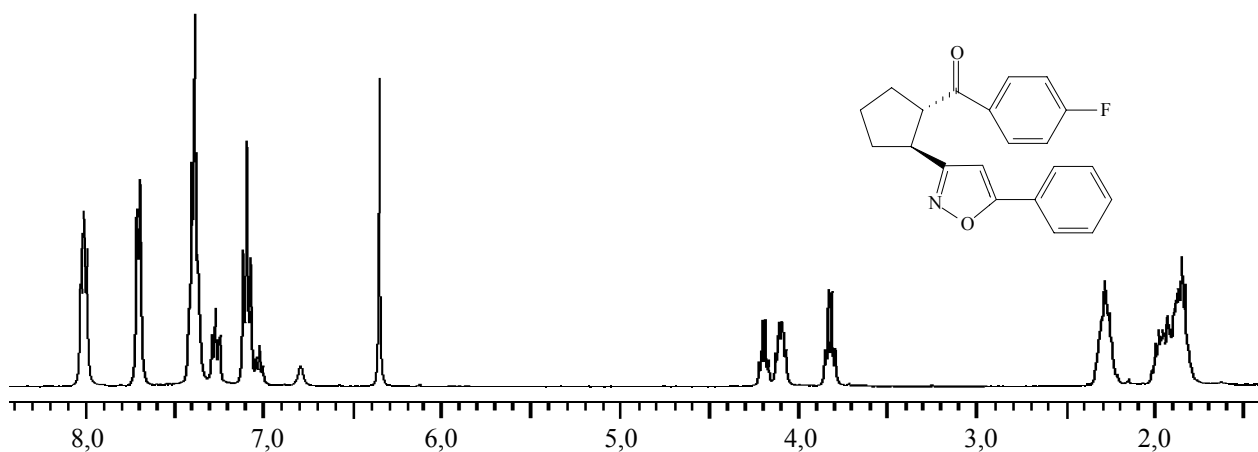


Схема 2

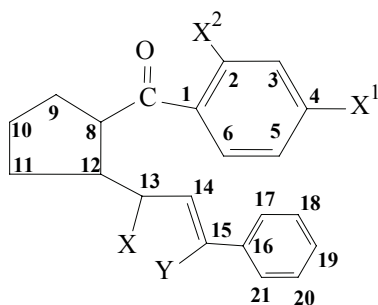
Рис. 1. Спектр ^1H ЯМР (Z)-3-амино-1-(фенил)-3-(2-(4-фторбензоил)-циклопентил)-проп-2-ен-1-онаРис. 2. Спектр ^1H ЯМР [2-(5-фенилизоксазол-3-ил)-циклопентил]-(4-фторфенил)метанона

При этом появляется сигнал винильного протона енаминкетонного фрагмента в области 5,8 м. д. наряду с двумя уширенными синглетами химически неэквивалентных протонов аминогруппы, один из которых участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи с атомом кислорода карбонильной группы. В спектре продукта также наблюдаются сигналы протонов циклопентанного и двух бензольных колец при соответствующих значениях химических сдвигов.

Все приведенные выше соединения перспективны для изучения их биологической активности.

Экспериментальная часть. Спектры ^1H ЯМР растворов веществ в CDCl_3 с ГМДС в качестве внутреннего стандарта получены на спектрометре Bruker AVANCE (400 МГц). Контроль за ходом реакции осуществляли методом аналитической ТСХ на пластинах с силикагелем Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck), проявитель – пары йода или 4%-ный раствор KMnO_4 . Очистку растворителей проводили по стандартным методикам [18].

При обсуждении спектральных данных использовали следующую нумерацию атомов:



Каталитическое гидрирование [2-(5-фенил-изоксазол-3-ил)-циклопентил]-(4-фторфенил)-метанона. К раствору, полученному из 0,067 г (0,2 ммоль) изоксазола **5** и 5 мл этанола, добавили каталитическое количество никеля Ренея.

Реакционную смесь перемешивали в атмосфере водорода при комнатной температуре до прекращения поглощения газа.

Затем катализатор отфильтровали через слой силикагеля, который промыли этанолом, фильтрат упарили. Продукт выделяли методом препаративной ТСХ на силикагеле, элюент – диэтиловый эфир : гексан. Получили 0,042 г (62,3%) продукта.

(Z)-3-Амино-1-(фенил)-3-(2-(4-фторбензоил)-циклопентил)-проп-2-ен-1-он получен с выходом 62,3%. Масло.

Спектр ^1H ЯМР, δ , м. д. (J , Гц): 10,26 уш. с (1H; NH); 7,97 дд (1H; $J_1 = 8,7$; $J_2 = 5,4$; $\text{H}_{\text{ар}}-2 + \text{H}_{\text{ар}}-6$); 7,81 д (2H; $J_1 = 6,9$; $J_2 = 1,8$; $\text{H}_{\text{ар}}-17 + \text{H}_{\text{ар}}-21$); 7,40 м (3H; $J = 6,9$; $\text{H}_{\text{ар}}-18 + \text{H}_{\text{ар}}-19 + \text{H}_{\text{ар}}-20$); 7,14 дд (2H; $J = 8,7$; $\text{H}_{\text{ар}}-3 + \text{H}_{\text{ар}}-5$); 5,80 с (1H; H-14); 5,64 уш. с (1H; NH); 3,76 м (1H; $J_1 = 10,0$; $J_2 = 9,0$; $J_3 = 7,4$; H-8); 3,33 м (1H; $J_1 = 9,0$; $J_2 = 7,9$; H-12); 2,29 м (1H; $J_1 = 16,1$; $J_2 = 10,0$; $J_3 = 7,9$; $\text{H}^{\text{A}}-9$); 2,18 м (1H; $J_1 = 15,4$; $J_2 = 10,0$; $J_3 = 7,7$; $\text{H}^{\text{A}}-11$); 1,93 м (1H; $\text{H}^{\text{B}}-11$); 1,80 м (3H; $\text{H}^{\text{B}}-9 + \text{CH}_2-10$).

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований:

- 1) осуществлен синтез фторсодержащего аналога ПГФ₁ с фторфенильным заместителем в α -боковой цепи;
- 2) реализация латентной дифункциональности изоксазольного гетероцикла достигалась посредством каталитического гидрирования изоксазола как наиболее удобного и эффективного метода;
- 3) восстановительное расщепление изоксазольного гетероцикла протекало с хорошим выходом;
- 4) полученный фторсодержащий простаноид представляет интерес как перспективное биологически активное вещество;
- 5) продемонстрированы новые возможности применения нитрилоксидной технологии в синтезе аналогов сложных природных соединений.

Литература

1. Shah P., Westwell A. D. The role of fluorine in medicinal chemistry // Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry. 2007. Vol. 22, no. 5. P. 527–540.
2. Be'gue' J.-P., Bonnet-Delpon D. Recent advances (1995–2005) in fluorinated pharmaceuticals based on natural products // Journal of Fluorine Chemistry. 2006. Vol. 127. P. 992–1012.
3. Kirsch K. Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Application. Wiley-VCH: Weinheim, 2004. 310 p.
4. Isanbor C., O'Hagan D. Fluorine in medicinal chemistry: a review of anti-cancer agents // Journal of Fluorine Chemistry. 2006. Vol. 127. P. 303–319.
5. Племенков В. В. Введение в химию природных соединений. Казань: Казань, 2001. 376 с.
6. Grieco P. A., Williams E., Sugahara T. Ring-fluorinated prostaglandins: total synthesis of the ($\pm$)-10 α -fluoroprostaglandin F_{2 α} methyl ester // J. Org. Chem. 1979. Vol. 44, no. 13. P. 2194–2199.
7. Безуглов В. В., Бергельсон Л. Д. Синтез фторпростагландинов. I. 11-фтор- и 15-фтор-простагландины // Биоорганическая химия. 1979. Т. 5, № 10. С. 1531–1536.

8. Grieco P. A., Takigawa T. Fluoroprostaglandins: synthesis and biological evaluation of the methyl esters of (+)-12-fluoro-, (–)-ent-12-fluoro-, (+)-15-epi-fluoro-, and (–)-ent-15-epi-12-fluoroprostaglandin F_{2α} // *J. Med. Chem.* 1980. Vol. 23, no. 10. P. 1072–1077.
9. 7,7-Difluoroprostacyclin derivative, AFP-07, a highly selective and potent agonist for the prostacyclin receptor / C. S. Chang [et al.] // *Prostaglandins*. 1997. Vol. 53. P. 83–90.
10. Synthesis of 7-fluoro-2,4-methylene-17,20-dimethylprostacyclins. Novel stable prostacyclin analogs as potent anti-anginal agents / Y. Matsumura [et al.] // *Tetrahedron*. 1995. Vol. 51, no. 32. P. 8771–8782.
11. Grieco P. A., Schillinger W. J., Yokoyama Y. C(14)-fluorinated prostaglandins: synthesis and biological evaluation of the methyl esters of (+)-14-fluoro-, (+)-15-epi-14-fluoro-, (+)-13(E)-14-fluoro-, and (+)-13(E)-15-epi-14-fluoroprostaglandin F₂ alpha // *J. Med. Chem.* 1980. Vol. 23, no. 10. P. 1077–1083.
12. Synthesis of the highly potent prostanoid FP receptor agonist, AFP-168: a novel 15-deoxy-15,15-difluoroprostaglandin F_{2α} derivative / Y. Matsumura [et al.] // *Tetrahedron Lett.* 2004. Vol. 45. P. 1527–1529.
13. Kosuge S., Nakai H., Kurono M. Synthesis of 16-fluoromethylene-prostaglandin F₂ alpha // *Prostaglandins*. 1979. Vol. 18, no. 5. P. 737–743.
14. Антоневич И. П., Каток Я. М., Нестерова С. В. Синтез и восстановительное расщепление 3-(2-фторфенил)- и 3-(4-фторфенил)-циклопент-5-ен[d]изоксазолинов никелем Ренея в трифторуксусной кислоте // *Труды БГТУ*. 2013. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 91–95.
15. Антоневич И. П., Каток Я. М., Нестерова С. В. Синтез (2-фторфенил)- и (4-фторфенил)-(2-нитрометилциклопентил)метанолов как предшественников фторсодержащих простаноидов // *Труды БГТУ*. 2014. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 77–80.
16. Антоневич И. П., Каток Я. М., Нестерова С. В. Взаимодействие (2-фторфенил)- и (4-фторфенил)-(2-нитрометилциклопентил)метанола с фенилацетиленом // *Труды БГТУ*. 2015. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 83–89.
17. Формирование простаной боковой цепи в 1-ацилциклопентенах изоксазольным методом / И. П. Антоневич [и др.] // *Докл. НАН Беларуси*. 2013. Т. 57, № 3. С. 70–75.
18. Armarego W. L. F., Chai C., Chai C. L. L. Purification of laboratory chemicals. Elsevier, 2003. 609 p.

References

1. Shah P., Westwell A. D. The role of fluorine in medicinal chemistry. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 2007, vol. 22, no. 5, pp. 527–540.
2. Be'gue' J.-P., Bonnet-Delpon D. Recent advances (1995–2005) in fluorinated pharmaceuticals based on natural products. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2006, vol. 127, pp. 992–1012.
3. Kirsch K. Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Application. Willey-VCH, Weinheim, 2004. 310 p.
4. Isanbor C., O'Hagan D. Fluorine in medicinal chemistry: a review of anti-cancer agents. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2006, vol. 127, pp. 303–319.
5. Plemenkov V. V. *Vvedeniye v khimiyu prirodnikh soedineniy* [Introduction to chemistry of natural compounds]. Kazan, Kazan' Publ., 2001. 376 p.
6. Grieco P. A., Williams E., Sugahara T. Ring-fluorinated prostaglandins: total synthesis of the (±)-10α-fluoroprostaglandin F_{2α} methyl ester. *J. Org. Chem.*, 1979, vol. 44, no. 13, pp. 2194–2199.
7. Bezuglov V. V., Bergel'son L. D. Synthesis of fluoroprostaglandins. I. 11-fluoro- and 15-fluoroprostaglandins. *Bioorganicheskaya khimiya* [Bioorganic Chemistry], 1979, vol. 5, no. 10, pp. 1531–1536 (In Russian).
8. Grieco P. A., Takigawa T. Fluoroprostaglandins: synthesis and biological evaluation of the methyl esters of (+)-12-fluoro-, (–)-ent-12-fluoro-, (+)-15-epi-fluoro-, and (–)-ent-15-epi-12-fluoroprostaglandin F_{2α}. *J. Med. Chem.*, 1980, vol. 23, no. 10, pp. 1072–1077.
9. Chang C. S., Negishi M., Nakano T., Morizawa Y., Matsumura Y., Ichikawa A. 7,7-difluoroprostacyclin derivative, AFP-07, a highly selective and potent agonist for the prostacyclin receptor. *Prostaglandins*, 1997, vol. 53, pp. 83–90.
10. Matsumura Y., Shimada T., Nakayama T., Urushihara M., Asai T. Synthesis of 7-fluoro-2,4-methylene-17,20-dimethylprostacyclins. Novel stable prostacyclin analogs as potent anti-anginal agents. *Tetrahedron*, 1995, vol. 51, no. 32, pp. 8771–8782.
11. Grieco P. A., Schillinger W. J., Yokoyama Y. C(14)-fluorinated prostaglandins: synthesis and biological evaluation of the methyl esters of (+)-14-fluoro-, (+)-15-epi-14-fluoro-, (+)-13(E)-14-fluoro-, and (+)-13(E)-15-epi-14-fluoroprostaglandin F₂ alpha. *J. Med. Chem.*, 1980, vol. 23, no. 10, pp. 1077–1083.

12. Matsumura Y., Mori N., Nakano T., Sasakura H., Matsugi T., Hara H., Morizawa Y. Synthesis of the highly potent prostanoid FP receptor agonist, AFP-168: a novel 15-deoxy-15,15-difluoroprostaglandin F_{2α} derivative. *Tetrahedron Lett.*, 2004, vol. 45, pp. 1527–1529.
13. Kosuge S., Nakai H., Kurono M. Synthesis of 16-fluoromethylene-prostaglandin F₂ alpha. *Prostaglandins*, 1979, vol. 18, no. 5, pp. 737–743.
14. Antonevich I. P., Katok Ya. M., Nesterova S. V. Synthesis and reductive cleavage of 3-(2-fluorophenyl)- and 3-(4-fluorophenyl)-cyclopent-5-ene[d]isoxazolines with Raney nickel in trifluoroacetic acid. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 4: Chemistry, technology of organic substances and biotechnology, pp. 91–95 (In Russian).
15. Antonevich I. P., Katok Ya. M., Nesterova S. V. Synthesis of (2-fluorophenyl)- and (4-fluorophenyl)-(2-nitromethylcyclopentyl)methanones as precursors of fluorinated prostanoids. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4: Chemistry, technology of organic substances and biotechnology, pp. 77–80 (In Russian).
16. Antonevich I. P., Katok Ya. M., Nesterova S. V. The interaction of (2-fluorophenyl)- and (4-fluorophenyl)-(2-nitromethylcyclopentyl)methanone with phenylacetylene. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, technology of organic substances and biotechnology, pp. 83–89 (In Russian).
17. Antonevich I. P., Nesterova S. V., Katok Ya. M., Lakhvich F. A. The formation of prostanoid side chain in 1-acylcyclopentenones by isoxazole method. *Doklady NAN Belarusi* [Reports of the National Academy of Sciences of Belarus], 2013, vol. 57, no. 3, pp. 70–75 (In Russian).
18. Armarego W. L. F., Chai C., Chai C. L. L. Purification of laboratory chemicals. Elsevier, 2003. 609 p.

Информация об авторах

Антоневиц Инесса Петровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ipantonevich@rambler.ru

Каток Ядвига Марьяновна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yadwiga59@mail.ru

Нестерова Светлана Владимировна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: svet_lanavl@yahoo.com

Information about the authors

Antonevich Inessa Petrovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ipantonevich@rambler.ru

Katok Yadviga Mar'yanovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yadwiga59@mail.ru

Nesterova Svetlana Vladimirovna – PhD (Chemistry), Senior Lecturer, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svet_lanavl@yahoo.com

Поступила 23.02.2017

УДК 678.6

Е. Н. Сабадаха, Н. Р. Прокопчук, А. Л. Шутова, А. И. Глоба

Белорусский государственный технологический университет

ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Приведен обзор в области термо-, тепло-, огнестойких композиционных материалов на основе полимерной матрицы. Показано, что термостабильность композитов на основе полимерной матрицы определяется природой матрицы, наполнителя, объемным содержанием компонентов, технологическими параметрами их получения и отверждения. Представлены свойства полимерных композиционных материалов в зависимости от природы полимерной матрицы, отвердителей, типа наполнителей, технологических параметров их получения и отверждения. Получение термостойких композиционных материалов на основе полимерной матрицы – задача, которая решается комплексом приемов: выбором термоустойчивых полимерных материалов либо олигомеров, отвердителей, пластификаторов, армирующих элементов; введением в состав полимерного материала минеральных дисперсных наполнителей; нахождением количества компонентов для достижения максимальных термостабильных свойств с сохранением при этом прочностных свойств; определением технологических режимов получения наполненных полимерных составов, пропитки волокнистых материалов и формования изделий.

Ключевые слова: термостабильность, термостойкость, огнестойкость, композиционный материал, полимерная матрица, реактопласт, волокнистый наполнитель, дисперсный наполнитель.

E. N. Sabadakha, N. R. Prokopchuk, A. L. Shutova, A. I. Globa

Belarusian State Technological University

THERMOSTABLE COMPOSITE MATERIALS

A review is given in the field of thermo-, heat-, fire-resistant composite materials based on a polymer matrix. It is shown that the thermal stability of composites based on a polymer matrix reliant on the nature of the matrix, the filler, the content volume of the components, the technological parameters of their producing and curing. It is shown that properties of polymer composite materials depending on the nature of the polymer matrix, hardeners, fillers, technological parameters for their preparation and curing. Production of heat-resistant composite materials on the basis of a polymer matrix is a task that is solved by a set of methods: by choosing heat-resistant polymer materials or oligomers, hardeners, plasticizers, reinforcing elements; introduction of mineral dispersible fillers into the composition of the polymer material; finding the number of components to achieve maximum thermostable properties, while retaining strength properties; determination of technological regimes for obtaining filled polymer compositions, impregnation of fibrous materials and molding of articles.

Key words: thermal stability, heat resistance, fire resistance, composite material, polymer matrix, thermosetting material, fiber, particulate filler.

Введение. Современная промышленность немыслима без полимерных композиционных материалов. При разработке различных видов техники требуются новые материалы, которые должны выдерживать повышенные нагрузки. Работа при экстремальных условиях с повышенными значениями температур обуславливает использование высокопрочных и термостойких композиционных материалов. Композиты, в которых матрицей служит полимерный материал, являются одними из самых многочисленных и разнообразных видов материалов. Их применение в различных областях дает значительный экономический эффект. Например, их использование в производстве космической и авиационной техники позволяет сэкономить от 5 до 30% веса летательного аппарата [1].

Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого

количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, получают широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. Использование композитов обычно позволяет уменьшить массу конструкции при сохранении или улучшении ее механических характеристик [2].

Термические характеристики армированных полимерных материалов в значительной степени зависят от свойств наполнителя (волокна). Однако свойства полимерного связующего (полимерной матрицы) оказывают решающее влияние на эксплуатационные свойства композита. Именно матрица связывает волокна друг с другом, создавая монолитный конструкционный материал. Непрерывная полимерная матрица должна как фиксировать волокна в нужном

направлении, так и перераспределять усилия между волокнами, предотвращать развитие трещин, защищать волокна от внешних воздействий. Температурное поведение, ударная прочность, водо- и атмосферостойкость, химическая стойкость, механические свойства композиционных материалов при сжатии, сдвиге в плоскости сечения образца, межслоевой и ударной прочности композита в конечном счете определяются свойствами полимерной матрицы и границей раздела фаз матрица – волокно. Кроме того, при грамотном подборе связующих к материалам специального назначения необходимо учитывать и их технологические свойства в процессе формования изделия (например, время и температура отверждения, вязкость и давление переработки, смачиваемость армирующего материала, усадка и т. д.). Таким образом, получение на конечном этапе изделий из композиционных материалов на основе полимерной матрицы с заданными техническими характеристиками из волокон с известной термостойкостью и механической прочностью требует тщательного анализа каждого этапа получения изделия [3, 4].

Основная часть. Основными типами композиционных материалов на основе полимерной матрицы являются [5]:

1) на основе реакто- и термопластов с дисперсными наполнителями (порошковые минеральные и органические; коротковолокнистые, в виде микросфер, в том числе полых, чешуйчатые; наноразмерные в виде фуллеренов, нанотрубок, наноглин) – полимерные композиционные материалы [6, 7];

2) на основе реакто- и термопластов и волокнистых (ленточных) наполнителей – волокнистые полимерные композиционные материалы.

Инновационным направлением в создании термостабильных композиционных материалов является одновременное использование как волокнистых, так и дисперсных наполнителей для повышения упругопрочностных свойств, деформационной теплостойкости, придания специальных свойств (огнестойкость, электропроводность, проницаемость и др.) [8–10].

Наполнители. К дисперсным наполнителям относятся природные и искусственные неорганические (силикаты, оксиды, гидроксиды, карбонаты, сульфаты, минеральные стекла и др.) и органические (древесная мука, молотая кора деревьев, кожа орехов и др.) частицы со сферической, пластинчатой, чешуйчатой формой. Основными характеристиками порошковых наполнителей являются форма и размер частиц, распределение по размерам (гранулометрический состав), насыпная и истинная плотность, свободная поверхностная энергия частиц. Эти показатели в решающей степени определяют

взаимодействие порошковых наполнителей с полимерными матрицами и свойства наполненных полимерных композиций [1, 2].

Одним из новых направлений в полимерном материаловедении является разработка полимерных материалов с дисперсными наноразмерными наполнителями (в перспективе с непрерывными волокнами, например, с углеродными нановолокнами).

В полимерных композиционных материалах используют наполнители и некоторые компоненты, улучшающие технологические и эксплуатационные свойства, углеродной (нанопорошки антипиренов, наносажи), полимерной, керамической (наноглины), металлической природы с размерами частиц менее 100 нм. Частицы таких размеров при равномерном их распределении в объеме модифицируемого материала придают гетерофазным материалам, одна из фаз которых имеет наноразмеры, новые свойства и устойчивость в температурно-силовых полях. Размерные эффекты влияют на механические, ферромагнитные, сегнетоэлектрические, термостабильные свойства материалов.

При введении дисперсных наполнителей в полимер при переходе от микроразмерных к наноразмерным частицам, при одинаковом объеме содержания, число последних возрастает в 10^9 раз. В результате большая часть полимерной фазы в такой гетерофазной системе оказывается в сфере влияния поверхности наполнителя. Наночастицы могут образовывать нанофазы «скелетной структуры», а наполненные полимеры приобретают новые свойства. Благодаря специфическим особенностям наноразмерных наполнителей эффективность их использования достигается уже при введении в полимерные матрицы 2–5 об. % наночастиц [11].

Основой волокнистых наполнителей являются элементарные волокна из веществ различного состава (стеклянные, кремнеземные, кварцевые, базальтовые, карбид-кремниевые, асбестовые, поликристаллические, углеродные, графитизированные, полимерные и др.), которые используются для изготовления различных текстильных и нетканых форм (однонаправленные комплексные нити, крученые, филаментные и некрученые ровинги, жгуты, ленты, листовые ткани, холсты, сетки, маты, объемные ткани, войлоки). Стекланные и углеродные волокнистые наполнители находят наибольшее применение в термостойких композиционных материалах.

Полимерные композиционные материалы, армированные стеклянными волокнами, – стеклопластики. В качестве матрицы чаще всего используют как термореактивные синтетические смолы, так и термопластичные полимеры. Эти материалы обладают достаточно высокой

прочностью, низкой теплопроводностью, высокими электроизоляционными свойствами, кроме того, они прозрачны для радиоволн [3, 4, 12].

В углепластиках наполнителем служат углеродные волокна, которые получают из синтетических и природных волокон на основе целлюлозы, сополимеров акрилонитрила, нефтяных и каменноугольных пеков и т. д. Термическая обработка волокна осуществляется, как правило, в три этапа (окисление – 220°C, карбонизация – 1000–1500°C и графитизация – 1800–3000°C) и приводит к образованию волокон, характеризующихся высоким содержанием (до 99,5% по массе) углерода. В зависимости от режима обработки и исходного сырья полученное углеволокно имеет различную структуру. Для изготовления углепластиков используются те же матрицы, что и для стеклопластиков – чаще всего – термореактивные и термопластичные полимеры. Основными преимуществами углепластиков по сравнению со стеклопластиками являются их низкая плотность и более высокий модуль упругости. Углепластики – очень легкие и в то же время прочные материалы. По сравнению с другими композиционными материалами углепластики обладают меньшей удельной ударной вязкостью, трещиностойкостью и остаточной прочностью при наличии дефектов, т. е. большей чувствительностью к концентрации напряжений. Значительное влияние на чувствительность углепластиков к концентрации напряжений оказывает структура армирования и направление приложения нагрузки по отношению к ориентации волокон [8–10].

Углеродные волокна и углепластики имеют практически нулевой коэффициент линейного расширения. В настоящее время углепластики становятся основным конструкционным материалом для авиационной техники. Зарубежные фирмы, такие как Airbus и Boeing, работают над задачами повышения объема применения углепластиков до 60% от массы конструкций. Активно разрабатываются различные инновационные технологии упрочнения композитов, усиленных углеродными волокнами [13]. Углепластики используются в ракетостроении, машиностроении, производстве космической техники, медтехники, протезов, при изготовлении легких велосипедов и другого спортивного инвентаря.

В настоящий момент создают композиционные углеграфитовые материалы – наиболее термостойкие композиционные материалы (углеуглепластики), способные долго выдерживать в инертных или восстановительных средах температуры до 3000°C. Существует несколько способов производства подобных материалов. По одному из них углеродные волокна пропитывают фенолформальдегидной смолой, под-

вергая затем действию высоких температур (2000°C), при этом происходит пиролиз органических веществ и образуется углерод. Чтобы материал был менее пористым и более плотным, операцию повторяют несколько раз. Из углеуглепластиков делают высокотемпературные узлы ракетной техники и скоростных самолетов, тормозные колодки и диски для скоростных самолетов и многоразовых космических кораблей, электротермическое оборудование [3, 4].

Термореактивные матрицы в полимерных композиционных материалах. Непрерывная полимерная матрица формирует межфазный объем, определяющий качество контакта фаз, воспринимает внешние нагрузки, перераспределяет напряжения в гетерофазной структуре, передает их компонентам второй фазы, останавливает рост трещин, появляющихся при разрушении волокон, за счет относительно высокой пластичности матрицы или местного отслоения волокна от матрицы. Оба эти процесса приводят к поглощению (диссипации) энергии, выделяемой при разрушении волокон.

Матрица защищает наполнитель от воздействия окружающей среды, определяет многие функциональные свойства, формирует межфазный слой при контакте с наполнителем благодаря смачивающей способности связующего, которая характеризуется соотношением поверхностных энергий компонентов.

В производстве термостабильных полимерных композиционных материалов используют связующие на основе смесей олигомеров, которые представляют собой низкомолекулярные линейные или разветвленные полимеры с химически активными группами внутри молекул или в концевых звеньях. В состав смесей входят компоненты, регулирующие технологические свойства связующего и полуфабриката (растворимость, вязкость, параметры процесса отверждения, жизнеспособность) и эксплуатационные свойства отвержденного реактопласта и материала готового изделия (антипирены, термо-, светостабилизаторы и др.).

Многообразие требований, предъявляемых к термостабильным полимерным матрицам, вызывает необходимость использования различных классов термореактивных связующих (фенолоальдегидных, эпоксидных, эпоксифенольных, олигоэфирных, кремнийорганических, полиимидных и, в меньшей степени, полиуретановых, аминокальдегидных, фурановых) и расширения их ассортимента [1–4].

Фенолоальдегидные связующие находят широкое применение благодаря относительной дешевизне исходных мономеров (фенолов и альдегидов) и ценному комплексу эксплуатационных свойств композиций на их основе

(теплостойкость, хорошие диэлектрические свойства в области средних частот, химическая стойкость, огнестойкость, малое дымовыделение при горении, средние показатели упругопрочностных свойств).

Например, бакелитовые лаки представляют собой растворы фенолформальдегидных смол резольного типа в этиловом спирте. Покрытие на основе лака ЛБС-1 обладает водо-, масло-, бензостойкостью и устойчивостью к термоудару. Однако указанное покрытие имеет низкие показатели физико-механических свойств. Покрытие хрупкое, неэластичное, с недостаточной адгезией. Для снижения остаточных напряжений фенолформальдегидные смолы (ФФС) модифицируют поливинилацетатами (бутвар, винифлекс), эпоксидными смолами и анилином. Модификация анилином осуществляется заменой им части фенола при синтезе фенолоанилиноальдегидных олигомеров с образованием теплостойкого полиаминофенилена и сетчатой структуры с аминофениленовыми (связующие типа СФ-342, Р-2М), а не только гидрооксифениленовыми звеньями (связующие типа СФ-010). Для придания материалу специальных свойств используют смеси ФФС с олигоэфирными и кремнийорганическими смолами, термопластами (с полиамидами типа ФА, с ПВХ типа ФХ), эластомерами.

При отверждении новолачной ФФС совместно с фурфуролом, который является активным растворителем в связующем ФН, образуется сетчатый полимер с повышенными показателями тепло- и трещиностойкости.

Сплавы ФФС с эпоксидными смолами (связующие ЭФ) широко используются в качестве связующих в полимерных композиционных материалах, формуемых прессованием. ФФС повышает вязкость расплава, эпоксидная смола ускоряет процесс отверждения. Теплостойкость отвержденных связующих ЭФ выше теплостойкости эпоксидных связующих типа ЭД, отвержденных ароматическими диаминными. Отвержденные эпоксидированные фенольные смолы (связующие ЭТФ, ЭН-6) обеспечивают повышенную теплостойкость пластиков на их основе (длительно при 200°C) [3, 4].

В композициях с достаточно высоким объемом содержанием минеральных наполнителей с высокой поверхностной энергией или впитывающей способностью (органические наполнители, древесная мука, хлопок) удается в значительной мере преодолеть недостатки отвержденных сетчатых фенолоальдегидных полимеров (несоответствие адгезионных и когезионных взаимодействий, усадка, низкая прочность). В производстве волокнистых полимерных композиционных материалов конструкционного назначения для высоконагруженных

конструкций предпочтение отдается модифицированным эпоксидным связующим, в которых фенольная составляющая повышает длительную работоспособность эпоксифенольных композиций до 150°C, что позволяет им по показателям упругопрочностных свойств эффективно конкурировать с алюминиевыми сплавами [3, 4].

В [14] описана полимерная композиция на основе фенолформальдегидной смолы. Состав на основе фенолформальдегидной смолы характеризуется пониженной горючестью, жизнеспособностью, повышенными прочностью, эластичностью и коррозионной стойкостью, низкими дымо- и тепловыделением. В качестве связующего в композиции применяется фенолформальдегидная смола, отвердитель – изометилтетрагидрофталевый ангидрид, пластификатор – эфиры фосфорной или метилфосфорной кислоты, наполнители – гидроокись алюминия, электрокорунд, тальк, слюда, микросферы, аэросил и двуокись титана.

К уникальным особенностям отвержденных ФФС следует отнести образование при их пиролизе до 60 мас. % от начального состава прочных твердых коксов (30 МПа при 600°C), что используется в производстве углерод-углеродных композиционных материалов и при эксплуатации фенольных кварце-, угле- и органических композитных материалов. При этом прочный кокс сохраняется на поверхности абляции вплоть до температуры сублимации углерода и продолжает связывать компоненты теплозащитных материалов.

Эпоксидноволачные связующие значительно уступают традиционным ФФС по скорости отверждения, теплостойкости, хотя и обладают более высокими упругопрочностными свойствами.

Эффективны модификации ФФС, направленные на уменьшение густоты сетки за счет снижения концентрации гидроксильных и метильных групп в структуре матрицы или замены связей на ионно-координационные (металло-комплексные ФФС). Введение в структуру ФФС атомов и ионов металлов позволяет повысить качество материалов, производимых по пиролитической технологии, получать радиопоглощающие материалы с требуемыми магнитодиэлектрическими свойствами, материалы, экранирующие корпускулярные и волновые составляющие ионизирующих излучений, конструкционные пиролитические материалы, теплозащитные материалы с повышенной термоокислительной устойчивостью.

Эпоксидные связующие представляют собой смеси отвердителей и эпоксидных смол (олигомеров), в концевых звеньях молекул которых присутствуют две группы. Матрицы на

основе отвержденных эпоксидных связующих обеспечивают высокий уровень упругопрочностных свойств стекло-, органо-, углепластикам.

В промышленности используют более 50 типов эпоксидных смол и более 100 видов отвердителей. Составы эпоксидных связующих постоянно совершенствуются в целях повышения тепло-, огне-, трещиностойкости, уменьшения водопоглощения.

Вязкость смолы можно повысить или понизить, добавляя в нее некоторое количество компонентов с более высокой или более низкой вязкостью. Низковязкие смолы (содержащие преимущественно мономер), отверждаясь, образуют сетчатый полимер с повышенной плотностью сетки, что придает полимеру более высокую жесткость и теплостойкость, но и большую хрупкость по сравнению с продуктами отверждения эпоксидных смол, содержащих смесь олигомеров различного состава.

Для отверждения эпоксидных смол используются также различные смолы, например, резольные ФФС (связующие ЭДФ, ЭР-1-130), аминформальдегидные смолы, продукты конденсации фенола и алифатических аминов с формальдегидом и др. Отверждение эпоксидных смол с резольными ФФС происходит в результате взаимодействия метилольных групп ФФС с гидроксильными группами эпоксидной смолы и фенольных гидроксидов с эпоксидными группами. Отверждение эпоксидных смол соединениями, содержащими гидроксильные группы, требует более высокой энергии активации [15].

В качестве отверждающего агента эпоксидной смолы с высокой функциональностью используют также активный сложный эфир в сочетании с фосфатной солью [16]. Отвержденный продукт такой композиции имеет высокую температуру стеклования и низкую гигроскопичность. Слоистый материал на основе данной полимерной матрицы с медью не поддерживает горение и характеризуется высокими диэлектрическими свойствами, хорошей устойчивостью к влажности и высоким температурам.

Теплостойкость эпоксидных связующих повышается при использовании тетрафункциональных олигомеров и ароматических отвердителей (амины, ангидриды), смесей с фенолальдегидными (эпоксифенольные связующие) и кремнийорганическими смолами [17].

Известны композиции, состоящие из эпоксидной смолы, отвердителя и смеси полых стеклянных, керамических или полимерных микросфер, которые характеризуются высокими антикоррозионными, огнестойкими и теплоизоляционными свойствами [18].

Одним из способов достижения композитом специфических свойств является регулирова-

ние химической структуры мономеров, используемых для синтеза связующего [19]. Например, фосфорсодержащая эпоксидная смола существенно повышает огнестойкость композиции по сравнению с использованием в качестве модификаторов эпоксидных смол галогенированных антипиренов, красного фосфора, эфиров фосфорной кислоты [20].

Кремнийорганические связующие – представители класса элементоорганических полимеров, прежде всего полимеров с силоксановыми связями – полисилоксанов. Полисилоксаны применяют в производстве термоустойчивых изделий диэлектрического назначения в электротехнике и электронике, в автомобилестроении, авиаракетостроении (стекло- и кварцпластики для малонагруженных антенных обтекателей, разнообразные теплозащитные абляционные материалы), для повышения термоустойчивости связующих на основе органических полимеров (смеси олигосилоксанов с фенольными, эпоксидными и другими смолами) [21, 22].

В немодифицированных олигосилоксановых смолах активными при отверждении группами являются боковые гидроксильные. Для отверждения и образования сетчатого полисилоксана со связями Si–O–Si необходим нагрев при 300°C или длительный нагрев при 200°C с выдержкой не менее 3,5 мин на 1 мм толщины материала, что снижает в 3,5 раза производительность процессов формования изделий по сравнению с процессами переработки фенолальдегидных материалов. Полисилоксаны со связями Si–O, Si–C (в боковых органических радикалах), CH₃ (в метилсилоксанах) и C₆H₅ (в фенилсилоксанах) имеют наиболее высокую термоустойчивость благодаря поляризации связей. Поляризация стабилизирует связи Si–O до 550°C, Si–C – до 300–350°C в линейных структурах и до 350–400°C в сетчатых. Для снижения температуры отверждения в качестве боковых радикалов в олигосилоксаны вводят эпоксидные, винильные группы, используют отвердители (изоцианаты, эфиры кремниевой кислоты, например тетраэтоксисилан с ускорителями типа SnCl₄, SbCl₃ и др.). Однако многие модификации, позволяющие отверждать олигосилоксаны при пониженных температурах, приводят к снижению тепло- и термостойкости отвержденных полисилоксанов (из-за снижения концентрации связей Si–O, Si–C). Высокую термоустойчивость имеют полиорганосилоксаны, модифицированные введением связей Al–O, Ti–O, карборановых циклов, лестничные полисилсесквиоксаны, полимеры со связями Si–C (карбосиланы), Si–N (силазаны).

Практическая значимость кремнийорганических связующих определяется прежде всего

высокой тепло- и термостойкостью материалов на их основе. При нагреве до 400°C в разрыхленных микрогелях и между ними проходят реакции между ранее экранированными активными группами.

Термоустойчивые полисилоксановые эластомеры перспективны для эластификации карбо- и гетероциклических полимеров, связующих, клеев, для изготовления эластичных формирующих элементов, используемых в термокомпрессионной технологии [3, 4].

Заключение. Таким образом, свойства полимерных композиционных материалов определяются природой матрицы, наполнителя, объемным содержанием компонентов, технологическими параметрами их получения и отвер-

ждения. Получение термостойких композиционных материалов на основе полимерной матрицы – сложная многоуровневая задача, которая решается комплексом приемов: выбором термоустойчивых полимерных материалов либо олигомеров, отвердителей, пластификаторов, армирующих элементов; введением в состав полимерного материала минеральных дисперсных наполнителей; нахождением количества компонентов для достижения максимальных термостабильных свойств с сохранением при этом прочностных свойств; определением технологических режимов получения наполненных полимерных составов, пропитки волокнистых материалов и формования изделий.

Литература

1. Михайлин Ю. А. Специальные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 660 с.
2. Михайлин Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
3. Михайлин Ю. А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 416 с.
4. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2006. 624 с.
5. Михайлин Ю. А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 720 с.
6. Особенности релаксационных и структурных свойств анизотропных полимерных композитов / Г. М. Магомедов [и др.] // Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты: материалы 1-й Всерос. науч.-техн. конф., Нальчик, 3–9 июня, 2007 г. Нальчик, 2007. С. 105–109.
7. Постнов В. И. Технологические особенности формования ПКМ с улучшенными влагопоглощающими и теплостойкими свойствами // Сборник научных трудов, посвященный 60-летию Победы в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.: Современные технологии производства и управления в авиастроении / Ульянов. гос. техн. ун-т. Ульяновск, 2005. С. 118–124.
8. Технология изготовления корпуса опытного крупногабаритного межступенного отсека ракеты-носителя «Циклон-4» из углепластиков / А. М. Зиновьев [и др.] // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов: сб. науч. тр. / Нац. аэрокосм. ун-т им. Н. Е. Жуковского «ХАИ». 2013. Вып. 2. С. 7–17.
9. Статические испытания опытного межступенного отсека ракеты-носителя «Циклон-4» из углепластика / А. М. Зиновьев [и др.] // Авиационно-космическая техника и технология. 2013. № 4. С. 28–35.
10. Технология получения и физико-химические свойства препрегов ЛУ-П-0,1 + ЭНФБ и углепластиков на их основе / О. А. Караева [и др.] // Вестник Воронеж. гос. техн. ун-та. 2012. Т. 8, № 6. С. 60–62.
11. Бородулин А. С. Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 6. С. 51–57.
12. Зеленский Э. С. Армированные пластики – современные конструкционные материалы // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2001. Т. XLV, № 2. С. 56–74.
13. Хонджунь Л. Инновационная технология упрочнения композита, усиленного углеродным волокном // 2-й Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech 09», Москва, 6–8 окт., 2009 г. М., 2009. С. 171–173.
14. Полимерная композиция и изделие, содержащее покрытие из нее: пат. 2226201 РФ, МПК 7 C 08 L 61/10, C 09 D 161/10, 5/18 / Е. Н. Каблов, В. Т. Минаков, М. А. Дятлов; заявитель ФГУП «ВИАМ». № 2002134948/04; заявл. 25.12.2002; опубл. 27.03.2004. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2226201> (дата обращения: 20.04.2017).
15. Ананьева Е. С. Технологические характеристики пропиточных составов на основе эпокси-дианового связующего и полиметилена-п-трифенилбората при изготовлении стеклопластиковых препрегов // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 245–248.
16. Epoxy resin composition and prepreg and copper clad laminate made therefrom: pat. 2014072818A1 USA, H05K1/0373 / Xian-Ping Zeng, Na-Na Ren, Biao Xhou; applicant Guangdong Shengyi Sci. Tech. Co.

№ 201210330407.1; publish 13.03.2014. URL: www.appft1.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PG01&p=1&u=/netahtml/PTO/srchnum.html&r=1&f=G&l=50&s1=20140072818.PG&NR (date of access: 20.04.2017).

17. Бабаханова М. Г. Разработка термостойких композиционных полимерных и эластомерных материалов // Композиционные материалы. 2009. № 1. С. 69–70.

18. Композиция для получения антикоррозионного, огнестойкого и теплоизоляционного покрытия, применение ее: пат. 2301241 РФ, МПК С 09 D 163/00, С 09 D5/08, С 09 D5/18, С 08 K7/22 / В. С. Беляев; заявитель В. С. Беляев. № 2005122002/04; заявл. 13.07.2005; опубл. 20.06.2007. URL: www.freepatent.ru/images/patents/164/2301241/patent-2301241.pdf (дата обращения: 20.04.2017).

19. Синтез и свойства фенолформальдегидных сополимеров на основе смесей фенола и фталидинсодержащего бисфенола / Л. Н. Мачуленко [и др.] // Пласт. массы. 2011. № 6. С. 24–27.

20. Epoxy resin composition, prepreg, and fiber-reinforced composite material: pat. 2013338266A1 USA, С 08 L 63/00 / Macao Tomioka, Manabu Kaneko, Kazutami Mitani; applicant Mitsubishi Rauon Co. № 2011-030347; publish 19.12.2013. URL: www.appft1.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PG01&p=1&u=/netahtml/PTO/srchnum.html&r=1&f=G&l=50&s1=20130338266.PG&NR (date of access: 20.04.2017).

21. Огнетеплозащитные эластичные покрытия на кремнийорганическом связующем / Т. А. Рудакова [и др.] // Известия ЮФУ. Технические науки. 2013. № 8. С. 215–219.

22. Изучение влияния кремнийорганических модификаторов на свойства эпоксисодержащих связующих / Т. А. Аكوпова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2012. № 3. С. 70–72.

References

1. Mikhaylin Yu. A. *Spetsial'nyye polimernyye kompozitsionnyye materialy* [Special polymeric composite materials]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2008. 660 p.

2. Mikhaylin Yu. A. *Konstruktsionnyye polimernyye kompozitsionnyye materialy* [Structural polymeric composite materials]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2008. 822 p.

3. Mikhaylin Yu. A. *Teplo-, termo- i ognestoykost' polimernykh materialov* [Heat-, thermal- and fire resistance of polymeric materials]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2011. 416 p.

4. Mikhaylin Yu. A. *Termoustoychivyye polimery i polimernyye materialy* [Thermally stable polymers and polymeric materials]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2006. 624 p.

5. Mikhaylin Yu. A. *Voloknistyye polimernyye kompozitsionnyye materialy v tekhnike* [Fibrous polymer composite materials in technology]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2011. 720 p.

6. Magomedov G. M. [Features of the relaxation and structural properties of anisotropic polymer composites]. *Materialy 1-y Vseros. nauch.-tekhn. konf. (Nanostruktury v polimerakh i polimernyye nanokompozity)* [Materials of the 1st Russia scientific-techn. conf. (Nanostructures in polymers and polymeric nanocomposites)]. Nalchik, 2007, pp. 105–109 (In Russian).

7. Postnov V. I. [Technological features of molding PCM with improved moisture-absorbing and heat-resistant properties]. *Sbornik nauchnykh trudov, posvyashchenny 60-letiyu Pobedy v Velikoy Otechestvennoy voyne 1941–1945 gg. (Sovremennyye tekhnologii proizvodstva i upravleniya v aviastroenii)* [Collection of scientific works dedicated to the 60th anniversary of the Victory in the Great Patriotic War of 1941–1945 (Modern technologies of production and management in aircraft construction)]. Ulyanovsk, 2005, pp. 118–124 (In Russian).

8. Zinov'ev A. M. The producing technology of the hull of an experimental large-scale interstage compartment of the carrier rocket “Cyclone-4” made from carbon fibre reinforced plastic. *Voprosy proektirovaniya i proizvodstva konstruktsiy letatel'nykh apparatov* [Questions of design and production of aircraft structures], 2013, issue 2, pp. 7–17 (In Russian).

9. Zinov'ev A. M. Static tests of the experimental interstage compartment of the “Cyclone-4” booster rocket from the carbon-plastic carbon fibre reinforced plastic. *Aviatsionno-kosmicheskaya tekhnika i tekhnologiya* [Aerospace engineering and technology], 2013, no. 4, pp. 28–35 (In Russian).

10. Karaeva O. A. The production technology and physicochemical properties of LU-P-0.1 + ENPB prepregs and carbon plastics on their basis. *Vestnik Voronezh. gos. tekhn. un-ta* [Bulletin of Voronezh. state tech. university], 2012, vol. 8, no. 6, pp. 60–62 (In Russian).

11. Borodulin A. S. Nanomodifiers for polymer composite materials. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik* [All materials. Encyclopedic guide], 2012, no. 6, pp. 51–57 (In Russian).

12. Zelenskiy E. S. Reinforced plastics – modern construction materials. *Ros. khim. zhurn. (Zhurn. Ros. khim. ob-va im. D. I. Mendeleeva)* [Russian chemical journal (Journal of the Russian chemical society named after D. I. Mendeleev)], 2001, vol. XLV, no. 2, pp. 56–74 (In Russian).

13. Hondzhun' L. [Innovative technology of hardening of composite reinforced with carbon fiber]. *2-й Mezhdunarodnyy forum po nanotekhnologiyam "Rusnanotech 09"* [2nd International Nanotechnology Forum "Rusnanotech 09"]. Moscow, 2009, pp. 171–173 (In Russian).
14. Kablov E. N., Minakov V. T., Dyatlov M. A. *Polimernaya kompozitsiya i izdeliye, soderzhashchee pokrytie iz nee* [A polymer composition and article containing a coating therefrom]. Patent RF, no. 2226201, 2004.
15. Anan'yeva E. S. Technological characteristics of impregnating compositions on the basis of epoxydian binder and polymethylene-p-triphenylborate in the manufacture of fiberglass prepregs. *Polzunovskiy vestnik* [Polzunovsky Bulletin], 2008, no. 3, pp. 245–248 (In Russian).
16. Xian-Ping Zeng, Na-Na Ren, Biao Xhou. Epoxy resin composition and prepreg and copper clad laminate made therefrom. Patent USA, no. 2014072818A1, 2014.
17. Babakhanova M. G. Development of heat-resistant composite polymer and elastomeric materials. *Kompozitsionnyye materialy* [Composite materials], 2009, no. 1, pp. 69–70 (In Russian).
18. Belyaev V. S. *Kompozitsiya dlya polucheniya antikorrozionnogo, ognestoykogo i teploizolyatsionnogo pokrytiya, primeneniye ee* [Composition for the production of anticorrosive, fire-resistant and heat-insulating coating, application of it]. Patent RF, no. 2301241, 2007.
19. Machulenko L. N. Synthesis and properties of phenolformaldehyde copolymers based on mixtures of phenol and phthalimide-containing bisphenol. *Plast. massy* [Plastics], 2011, no. 6, pp. 24–27 (In Russian).
20. Macao Tomioka, Manabu Kaneko, Kazutami Mitani. Epoxy resin composition, prepreg, and fiber-reinforced composite material. Patent USA, no. 2013338266A1, 2013.
21. Rudakova T. A. Fireproof protective coatings on silicone binder. *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskaya nauka* [News of SFedU. Technical science], 2013, no. 8, pp. 215–219 (In Russian).
22. Akopova T. A. Study of the effect of organosilicon modifiers on the properties of epoxy-containing binders. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Successes in chemistry and chemical technology], 2012, no. 3, pp. 70–72 (In Russian).

Информация об авторах

Сабадаха Елена Николаевна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elenasabadaha@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Шутова Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.l.shutova@mail.ru

Глоба Анастасия Ивановна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.i.globa@yandex.ru

Information about the authors

Sabadakha Elena Nikolaevna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elenasabadaha@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Shutova Anna Leonidovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.l.shutova@mail.ru

Globa Anastasiya Ivanovna – PhD (Chemistry), Senior Lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.i.globa@yandex.ru

Поступила 25.04.2017

УДК 66.0:678.074

Р. М. Долинская, О. В. Бомбер

Белорусский государственный технологический университет

**ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ СОЗДАНИЯ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ
НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК АКРИЛАТНЫХ КАУЧУКОВ**

Исследованы различные марки акрилатных каучуков. Изучены свойства разных марок каучуков, отличающихся составом мономеров и позволяющих получать композиции с различными свойствами.

Установлено, что каучук Europrene AR 156 LTR имеет самую низкую вязкость по Муни. При температуре 100°C значение достигает величины 32. Потеря веса при температуре 105°C составляет 0,1 мас. %. Исследуемый каучук Europrene AR 156 LTR имеет самую низкую плотность среди изучаемых образцов – 890 кг/м³.

Разработан состав резиновой смеси на основе каучука Europrene AR 156 LTR и изучены основные ее свойства.

Ключевые слова: акрилатный каучук, стеариновая кислота, вулканизирующий агент, физико-механические свойства.

R. M. Dolinskaya, O. V. Bomber

Belarusian State Technological University

**PROSPECTS OF THE RUBBER GOODSON
THE BASIS OF DIFFERENT BRANDS ACRYLATE RUBBER**

Various brands of acrylate rubbers have been studied. As a result, it has been shown that the properties of acrylate rubbers in the composition of the monomers make it possible to obtain compositions with different properties. It is found that the Europrene AR 156 LTR rubber has the lowest Mooney viscosity. At a temperature of 100°C value reaches 32. Weight loss at 105°C is 0.1% by weight. The investigated rubber Europrene AR 156 LTR has the lowest density among the studied samples 890 kg/m³. The composition of the rubber mixture based on the rubber Europrene AR 156 LTR is developed and its main properties are studied.

Key words: acrylate rubber, stearic acid, vulcanizing agent, physical and mechanical properties.

Введение. В мире всегда будет существовать необходимость в специальных материалах, которые будут способствовать улучшению жизни. На сегодняшний день практически ни один механизм, транспортное средство или промышленное оборудование нельзя представить без использования в его функционировании специальных материалов, а именно резинотехнических изделий. Проектирование изделий на основе современных композиционных материалов, в том числе на полимерной основе, является одним из важнейших условий улучшения эксплуатационных и экономических показателей изделий и машин.

Акрилатные каучуки являются перспективными материалами для изготовления изделий с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Ценность акрилатных эластомеров заключается в комплексе их свойств: теплостойкости, стойкости к действию различных типов масел и смазок, особенно сульфидных, свето- и озоностойкости, – который не характерен ни для каких других каучуков, за исключением фтор- и силиконовых. Комплекс ценных технических свойств определяет довольно широкое использование резин на

основе акрилатных каучуков в автомобильной промышленности в качестве маслостойких уплотнителей для работы при повышенных температурах. Существенными недостатками акрилатных каучуков являются большая продолжительность вулканизации, высокая адгезия к металлу форм при вулканизации, а также низкая морозостойкость [1]. Таким образом, исследования, направленные на создание резинотехнических изделий на основе акрилатных каучуков, являются актуальными.

Основная часть. Цель данного исследования – изучение влияния различных марок акрилатного каучука на физико-механические и эксплуатационные характеристики резиновых смесей.

В качестве объекта исследования выбран каучук марки Europrene производства итальянской фирмы EniChem. Изучен комплекс свойств каучуков, отличающихся составом мономеров:

- Europrene AR 152 – сополимер этилакрилата и бутилакрилата;
- Europrene AR 153 и AR 153 EP – гомополимеры этилакрилата;
- Europrene AR 155 и AR 156 LTR, AR 157 LTR – терполимеры алкилакрилатов и алкоксиалкилакрилатов.

В результате исследования изучены свойства различных марок акрилатных каучуков, отличающихся качественным и количественным составом мономеров.

Основные свойства всех каучуков приведены на рисунке.

Установлено, что каучук Europrene AR 156 LTR имеет самую низкую вязкость по Муни. При температуре 100°C ее значение достигает величины 32 единицы. Потеря веса при температуре 105°C составляет 0,1 мас. %. Исследуемый каучук Europrene AR 156 LTR имеет самую низкую плотность среди изучаемых образцов – 890 кг/м³. В связи с полученными результатами для дальнейших исследований был выбран каучук Europrene AR 156 LTR [2].

Для исследования свойств резиновой смеси на основе каучука Europrene AR 156 LTR и ее вулканизатов была изготовлена смесь согласно рецепту, приведенному в табл. 1.

Таблица 1

Рецепт резиновой смеси

Ингредиент	Количество, мас. ч.
Europrene AR 156 LTR	100,0
Стеариновая кислота	1,0
Технический углерод П-514	50,0
Вулканизирующий агент Агах В18 MB50	1,5
<i>Итого</i>	152,5

Акрилатные каучуки представляют собой линейные полимеры, содержащие реакционно-способные функциональные группы.

При наличии в составе сополимера двух и более реакционноспособных групп создаются условия для формирования сложной вулканизационной сетки, обеспечивающей улучшение физико-механических показателей, термо- и маслостойкости вулканизатов [3].

Стеариновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ представляет собой порошок или хлопья белого, серого или светло-коричневого цвета, в некоторых

случаях с типичным запахом жиров. Содержание основного продукта – 60%; плотность – 840–900 кг/м³; температура плавления – 52–75°C; йодное число – 3–31; кислотное число – 190–220.

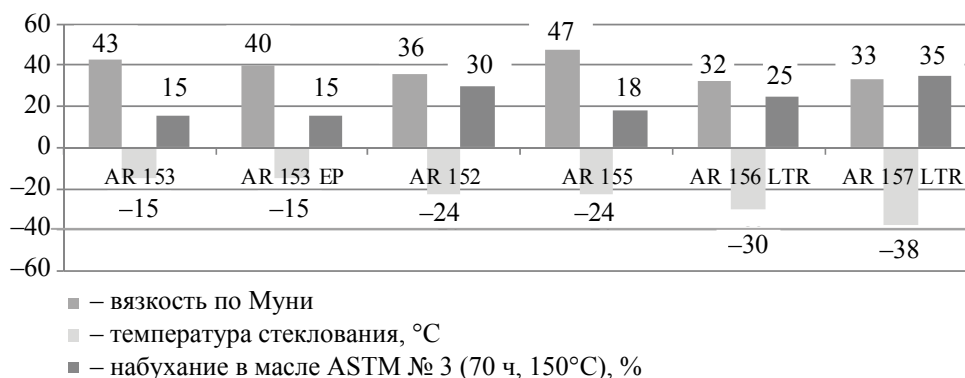
При введении в резиновую смесь стеариновой кислоты улучшается распределение ингредиентов и обрабатываемость смесей. Вводится непосредственно в каучук [4].

В качестве наполнителя в количестве 50 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука использовали полуактивный технический углерод марки П-514. Выбранная марка относится к печным техническим углеродам и способствует созданию щелочной среды, необходимой для протекания реакции вулканизации, в частности вулканизирующим агентом Агах В18 MB50. Кроме того, из всех марок печного технического углерода вулканизаты на основе акрилатных каучуков, наполненные техническим углеродом П-514, характеризуются лучшим сопротивлением тепловому старению и наименьшим уровнем накопления остаточных деформаций при сжатии [2].

Для Europrene AR специально разработана новая более эффективная вулканизирующая группа Агах В18 MB50 (четвертичный бромид аммония в двойном сополимере этилена с пропиленом в качестве связующего), которая позволяет обеспечить:

- 1) высокую скорость вулканизации;
- 2) низкую остаточную деформацию сжатия изделий даже без вулканизации;
- 3) очень низкую остаточную деформацию сжатия изделий после короткой довулканизации.

Установлено [2], что при использовании этой вулканизирующей группы очень важно избегать загрязнения смеси оксидами цинка, кальция, магния и всеми веществами, содержащими данные металлы, даже в виде производных жирных кислот. Эти продукты взаимодействуют с реактивной системой эластомера и влияют на динамику вулканизации.



Характеристика свойств акрилатных каучуков Europrene AR

Очень важное свойство Агах В18 МВ50 – это способность менять скорость вулканизации Europrene AR в широком диапазоне при добавлении соответствующих производных гуанидина. Это позволяет установить продолжительность цикла формования в соответствии с конкретной целью [4].

Смесь готовили по рецепту на лабораторных вальцах ЛВ 320.

Изготовление смеси начинали при температуре +18°C. Величина зазора между валками – 1,5–2,0 мм; фракция – 1,27.

В начале смешения происходило залипание каучука на валки. Для предотвращения прилипания в начале смешения вводили стеариновую кислоту. С повышением температуры валков адгезия к металлу значительно уменьшалась. Каучук хорошо смешивается с ингредиентами. В конце смешения при температуре резиновой смеси вводили Агах В18 МВ50 (при этом температура не превышала 80°C) и 4 раза смесь пропускали через вальцы с зазором 0,5 мм.

Известно [5], что при хранении смеси на основе Europrene AR склонны к затвердеванию, поэтому смесь хранили при температуре +4°C, исключая попадание влаги.

Результаты исследования свойств смеси представлены в табл. 2.

Анализ полученных результатов показал, что исследованный каучук Europrene AR 156 LTR позволяет получить композицию с хорошим комплексом физико-механических и технологических свойств.

Таблица 2

Показатели свойств резиновой смеси на основе каучука Europrene AR 156 LTR

Показатель	Значение
Реометрический экспресс-контроль на виброреометре MDR-2000:	
– ML, dN_m	1,8–4,5
– MH, dN_m	7,8–11,5
Условная прочность при растяжении, МПа	8,0–9,9
Относительное удлинение при разрыве, %	110–140
Плотность, кг/м ³	1290
Относительная остаточная деформация сжатия	30–40
Вязкость по Муни, усл. ед.	45–60
Скорчинг, мин:	
– t_5	3
– t_{35}	5
– Δt	2

Закключение. В ходе исследования установлено, что свойства различных марок акрилатных каучуков зависят от состава мономеров.

Разработан состав резиновой смеси на основе каучука Europrene AR 156 LTR и изучен комплекс пластоэластических и физико-механических показателей. Показано, что исследуемая композиция на основе каучука Europrene AR 156 LTR имеет хорошие технологические свойства.

Проведенные исследования подтвердили, что использование в качестве полимерной матрицы при создании композиционных материалов акрилатных каучуков позволит создать изделия с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Литература

1. Береснев В. Н., Хрусталева Т. Д., Фомичева М. М. Акрилатные каучуки // Синтетический каучук / под ред. И. В. Гормонова. Л.: Химия, 1983. С. 354–366.
2. Сорокин Г. А., Шугаева И. В. Химическое строение и некоторые свойства акрилатных каучуков // Каучук и резина. 1986. № 12. С. 11–14.
3. Большой справочник резинщика. В 2 ч. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. М.: ООО «Издательский центр “Техинформ” МАИ», 2012. С. 323–330.
4. Справочник резинщика / П. И. Захарченко [и др.]. М.: Химия, 1971. 608 с.
5. Проспект по Europrene AR, EniChem Co. № 21380.

References

1. Beresnev V. N., Khrustaleva T. D., Fomicheva M. M. Acrylate rubber. *Sinteticheskiy kauchuk* [Synthetic rubber]. Edited by I. V. Gormonova. Leningrad, Khimiya Publ., 1983, pp. 354–366.
2. Sorokin G. A., Shugaeva I. V. Chemical structure and properties of some acrylate rubbers. *Kauchuk i rezina* [Rubber], 1986, no. 12, pp. 11–14 (In Russian).
3. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika. V 2 chastyakh. Chast' 1: Kauchuki i rezina* [Great reference book of the rubber]. Edited by S. V. Reznichenko, Yu. L. Morozova. Moscow, ООО «Izdatel'skiy tsentr “Tekhinform” MAI» Publ., 2012, pp. 323–330.
4. Zakharchenko P. I. *Spravochnik rezinshchika* [Handbook of the rubber]. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 608 p.
5. Prospect for Europrene AR, EniChem Co. No. 21380.

Информация об авторах

Долинская Раиса Моисеевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Бомбер Ольга Витальевна – инженер кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ovsvirskaya@gmail.com

Information about the authors

Dolinskaya Raisa Moiseyevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Bomber Ol'ga Vital'yevna – engineer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ovsvirskaya@gmail.com

Поступила 07.05.2017

УДК 674.64:620.193.82

Е. Н. Сабадаха, Н. Р. Прокопчук, А. Л. Шутова

Белорусский государственный технологический университет

**ПОВЫШЕНИЕ БИОЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ЛАКОКРАСОЧНОГО
ПОКРЫТИЯ ЗА СЧЕТ БИОСТОЙКОСТИ И ФУНГИТОКСИЧНОСТИ
ВХОДЯЩИХ В НЕГО КОМПОНЕНТОВ
(ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. ЧАСТЬ I)**

Приведен обзор литературы в области биостойкости и фунгитоксичности компонентов лакокрасочной композиции: пленкообразователей, пигментов, наполнителей, пластификаторов, загустителей. Показано, что биостойкость готовых лакокрасочных покрытий в значительной степени зависит от их состава, химической природы полимерного связующего и пигментов, также оказывают влияние и другие компоненты лаков и красок: растворители, разбавители, стабилизаторы, отвердители и др. Природа и свойства защищаемого материала в значительной степени влияют на биостойкость лакокрасочных покрытий. Из пленкообразующих веществ лучшую биостойкость имеют синтетические пленкообразователи на основе фталевых смол, худшую – природные (типа декстрина). Водорастворимые пленкообразующие вещества повреждаются микроорганизмами. Водорастворимые связующие вещества неорганического происхождения характеризуются как грибоустойчивые. Для увеличения биостойкости водорастворимых пленкообразующих веществ в состав дисперсий могут вводить сополимеры, обладающие биоцидными свойствами. Пигменты могут механически затруднять развитие мицелия, оказывать токсичное действие на плесневые грибы и другие микроорганизмы. Оксид цинка, оксид меди, метаборат бария обладают биоцидными свойствами. Меньшая грибоустойчивость свойственна покрытиям со свинцовыми, сурьмяными белилами, хромовой зеленью, или литопоном. Диоксид титана и титанат свинца, введенные в состав лакокрасочного материала, дают покрытия, поддающиеся развитию плесневых грибов.

Ключевые слова: лакокрасочное покрытие, биозащитное свойство, биостойкость, фунгитоксичность, пленкообразователь, пигмент, наполнитель, пластификатор, загуститель.

E. N. Sabadakh, N. R. Prokopchuk, A. L. Shutova

Belarusian State Technological University

**IMPROVING BIOPROTECTIVE PROPERTIES OF PAINTWORK
COATING DUE TO BIOSTABILITY AND FUNGITOXICITY
COMPONENTES (LITERATURE REVIEW. PART I)**

The review of literature in the field of biostability and fungitoxicity of components (binder, pigments, fillers, plasticizers, thickeners) of the paint and varnish composition is presented. It is shown that the biostability of the coatings depends of a large extent on their composition, the chemical nature of the polymer binder and pigments, and other components of lacquers and paints (solvents, diluents, stabilizers, hardeners, etc.). Nature and properties of protection materials significantly affect the biostability of paint and varnish coatings. Among binders, synthetic resins based on phthalic resins have the best biostability, and the worst ones are natural ones, such as dextrin. Water-soluble binders are damaged by microorganisms. Water-soluble binders of inorganic origin are characterized as mold-resistant. To increase the biostability of water-soluble film-forming agents, copolymers with biocidal properties can be added to the dispersion. Pigments can mechanically impede the development of mycelium, have a toxic effect on mold fungi and other microorganisms. Zinc oxide, copper oxide, barium metaborate possess biocidal properties. Coatings with lead, antimony beryl, chrome greens, or lithopone are characterized by molder mold resistance. Titanium dioxide and titanate lead, introduced into the paint material, give coatings that can be damage by fungi.

Key words: coating, bioprotective property, biostability, film-forming material, pigment, pigment extender, flexibilizer, thickener.

Введение. Биоповреждения и защита от них являются глобальной проблемой, охватывающей широкий круг научных и практических задач, связанных с защитой зданий, сооружений и других объектов от действия различных агентов биологического разрушения. Объекта-

ми биологических повреждений в строительстве являются практически все материалы – древесина, кирпич, камень, бетон, металл, полимеры. Строительные материалы обычно покрываются лакокрасочными материалами не только для придания эстетического вида поверхности, но

и для ее защиты от агрессивного воздействия окружающей среды. Краски и лаки, используемые для внешней и внутренней отделки зданий, применяемые в условиях, благоприятных для роста и развития плесневых грибов, бактерий и других микроорганизмов, являясь питательным субстратом для этих агентов, могут подвергаться микробиологическим повреждениям. В настоящее время известно, что микроскопические (плесневые) грибы – это наиболее активные компоненты каждого ценоза.

Защита покрытий от разрушительного воздействия микроорганизмов обычно осуществляется введением биоцидных (фунгицидных) препаратов в состав лакокрасочной композиции. Лакокрасочный материал является сложной многокомпонентной системой, поэтому следует учитывать особенности каждой композиции, которые могут оказать существенное влияние на стабильность активных веществ фунгицида (температура и значения pH системы; восстанавливающие и окисляющие компоненты композиции; материал подложки; температура сушки лакокрасочного материала; условия эксплуатации покрытия). При этом одинаково важное значение имеет как химическая природа фунгицидов, так и характер ответных реакций микроорганизмов на их воздействие, их способность к адаптации. В подавляющем большинстве случаев эти вещества относятся к типу жестких биоцидов, убивающих микроорганизмы-биодеструкторы. Между тем на их месте со временем появляются новые виды, устойчивые к действию данного биоцида и, как правило, не менее агрессивные к защитным полимерным пленкам. Кроме того, в последнее время наблюдается тенденция ужесточения экологических и медицинских требований к лакокрасочной промышленности и индустрии биоцидов, которая привела к тому, что использование многих высокоэффективных препаратов в составе лакокрасочных материалов ограничено или запрещено.

При разработке рецептур биозащитных лакокрасочных материалов, как правило, не учитывается фунгитоксичность самого материала. Многие компоненты лакокрасочной композиции могут сами оказывать влияние на фунгитоксичность покрытия. Некоторые создают благоприятные условия для развития микроорганизмов и иногда стимулируют их рост, тогда как другие могут ингибировать микробиологическую активность. При разработке биозащитных лакокрасочных композиций эти факты обычно не учитываются. Данный обзор приводит анализ современного состояния исследований в области биостойкости и биоповреждае-

мости основных компонентов лакокрасочной композиции, в области биоцидных добавок и нормативных правил и требований при их использовании.

Основная часть. Биостойкость готовых лакокрасочных покрытий в значительной степени зависит от их состава, химической природы полимерного связующего и пигментов. На биостойкость оказывают влияние и другие компоненты лаков и красок (растворители, разбавители, стабилизаторы, отвердители и др.). Следует подчеркнуть, что биостойкость лакокрасочных покрытий существенно зависит от природы и свойств защищаемого материала (подложки) и, как установлено в ряде случаев, нарастает в последовательности – древесина, металл, кирпич и другие строительные материалы [1, 2]. При этом лакокрасочные покрытия, нанесенные на цветные металлы, разрушаются несколько быстрее, чем покрытия на черных металлах [3]. Грибостойкость коррелирует с гидрофобностью поверхности образца, а также со степенью предварительной обработки поверхности. На необработанной поверхности имеется значительное количество микротрещин, впадин, выступов, которые облегчают конденсацию пара и способствуют образованию большого количества конденсата. Грибостойкость покрытий находится в прямой зависимости от величины краевого угла смачивания и повышается с его увеличением [4].

Прежде чем рассматривать биостойкость отдельных компонентов лакокрасочных материалов, следует отметить, что грибостойкость одного и того же лакокрасочного покрытия зависит от места и условий применения, поскольку видовой состав грибов, поражающих защитное покрытие, специфичен для каждой почвенно-климатической зоны [5].

Пленкообразующие вещества часто определяют биостойкость лакокрасочных материалов и защитных покрытий на их основе. Решающим фактором здесь является, с одной стороны, химическое строение полимерного пленкообразователя, а с другой – его физические свойства как в неотвержденном, так и в отвержденном состоянии (набухаемость, влагоемкость, твердость, гладкость поверхности, пористость и др.) [5].

Степень биодеструкции полимеров зависит от молекулярной структуры. Наиболее устойчивыми считаются полимеры, содержащие в звене мономера не более 10 атомов углерода, а значительное снижение устойчивости эфиров наблюдается при содержании более 12 атомов углерода [6]. Способность к биодеструкции зависит от длины цепи между функциональными группами, а также гибкости полимерной цепи. Наиболее важным фактором, определяющим

способность к биоразрушению, является гибкость полимерных цепей, изменяющаяся при введении заместителей [5].

Более подвержены биодеструкции полимеры, содержащие доступные для биоразложения связи $R = CH_2$; $R = CH - R_1$; $R = CH_2 - OH$; $R = CH(OH) - R$; $R = CO - H$; $R = CO - R_1$; $R = CO - R$ [7].

Повышенная скорость высыхания пленкообразующего вещества играет положительную роль в обеспечении биостойкости защитного покрытия. Чем меньше поглощается влаги при отверждении, тем меньше в дальнейшем вероятность роста плесневых грибов. Увеличению грибостойкости способствует использование пленкообразующих веществ, дающих гладкие ровные, блестящие пленки, поверхность которых труднее загрязняется в связи с отсутствием неровностей и шероховатостей [5].

Из числа исследованных пленкообразующих веществ лучшую биостойкость имеют синтетические пленкообразователи на основе фталевых смол, худшую – природные – типа декстрина. Повышенная биостойкость характерна для пленкообразующих, при отверждении которых образуются кислые продукты (фталевые смолы, канифоль, даям суматрский, манильский копал, льняное масло). Сравнительно невысокая биостойкость свойственна азотсодержащим пленкообразующим веществам (смолы на основе мочевины, костяного клея и др.), а также природным веществам, ферментативно расщепляющимся и легко усваиваемым микроорганизмами (декстрин).

Высыхающие масла – масла растительного происхождения (льняное, хлопковое, конопляное, подсолнечное, рапсовое и др.) – являются хорошим субстратом для микроорганизмов и поэтому обладают сравнительно невысокой биостойкостью. Учитывая связь скорости высыхания масел с их грибостойкостью, к лучшим маслам относят с этой точки зрения быстро сохнущее тунговое масло, содержащее глицериды жирных кислот с несколькими сопряженными двойными связями. Менее биостойкими считаются медленно высыхающие масла, такие как льняное, соевое, хлопковое, рапсовое и др., представляющие собой глицериды жирных кислот с двойными несопряженными связями.

Известны случаи [8] использования при получении продуктов питания в качестве бактерицидного компонента тимьянового масла.

Из природных смол, применяемых в качестве пленкообразователя в лакокрасочных материалах, повышенной стойкостью к микробиологическим повреждениям обладают шеллак, канифоль и копал.

Стойкость канифоли к воздействию плесневых грибов связывают с присутствием в ее составе терпенов, обладающих фунгицидными свойствами, а также с образованием кислых продуктов в процессе формирования защитного покрытия [9, 10].

Битумы применяют в качестве защитных покрытий. С целью улучшения механических и биоцидных свойств битумов рекомендуют к ним добавлять фенольные, малеиновые и другие синтетические смолы [11].

Термопластичные синтетические смолы, используемые для производства быстросохнущих лаков, образуют твердые покрытия, как правило, с высокой биостойкостью. К биостойким смолам относят инденовую и кумароновую смолы, хлорированный каучук, полистирол и его сополимеры с бутадиеном, сополимер винилхлорида с винилацетатом и др. Поливинилацетат, широко применяющийся в производстве эмульсионных красок и клеев, не обладает достаточной микробиологической стойкостью к плесневым грибам и к бактериям [5].

Высокая стойкость к разрушению микроорганизмами термореактивных смол, используемых в качестве пленкообразователей лаков и эмалей горячего отверждения, объясняется образованием малопроницаемых твердых гладких пленок. Отдельные реактопласты проявляют фунгицидные свойства (фенопласты, аминокласты, глифталевые смолы и др.). В результате климатических испытаний были определены пленкообразователи с наименьшей биологической повреждаемостью. К ним относятся все полимеры, обладающие низким водопоглощением: полиолефины, полифторолефины, полиакрилатные, фенол-, мочевино- и меламинаформальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические [12, 13, 14].

Модифицирование полимерных термореактивных смол (глифталевых, фенольных и др.) высыхающими маслами или жирными кислотами, которые улучшают технологические свойства, приводит к понижению грибостойкости защитных покрытий в связи со сравнительно невысокой стойкостью к плесневым грибам модифицирующих компонентов.

Водорастворимые пленкообразующие вещества – водорастворимые производные целлюлозы, белковые соединения и др. (камеди, декстрины, желатин, альбумин, казеин) могут повреждаться микроорганизмами, использующими углерод этих полимеров в качестве источника питания [15].

Водорастворимые связующие вещества неорганического происхождения, применяемые в производстве силикатных красок, например

жидкое стекло, характеризуются как грибоустойкие [16].

Для увеличения биостойкости водорастворимых пленкообразующих веществ в состав дисперсий могут вводить сополимеры, обладающие биоцидными свойствами. Доказано [17], что наличие в составе дисперсии оловоорганического мономера трибутиловоометакрилата, сополимеризованного различными эфирами (мет)акриловой кислоты, позволяет обеспечить биоцидную стойкость формирующихся покрытий. Однако покрытия на основе оловоорганических соединений токсичны.

Осуществляя выбор пигмента для лакокрасочного материала, зачастую не учитывают его влияния на микробиологическую стойкость получаемого защитного покрытия. Между тем роль этого компонента в обеспечении их грибоустойкости и фунгитоксичности лакокрасочных покрытий имеет в составе некоторых материалов существенное значение. Помимо того, что пигменты придают цвет и кроющую способность лакокрасочным материалам, повышают стойкость покрытий к солнечной радиации, улучшают водостойкость, регулируют вязкость красок, они оказывают также влияние и на биостойкость лакокрасочной пленки. Пигменты могут механически затруднять развитие мицелия, оказывать токсичное действие на плесневые грибы и другие микроорганизмы. Экспериментально установлено понижение скорости развития грибов на защитных покрытиях на основе льняного масла, содержащего в качестве пигментов оксид хрома, мел, желтый крон, диоксид титана, сажу и др. Токсического воздействия указанных пигментов на плесневые грибы не отмечено. Оксид цинка, сульфид цинка и свинцовые белила иногда используются в покрывных материалах из-за их фунгицидных свойств [18, 19].

Такие пигменты, как оксид цинка, оксид меди, метаборат бария, обладают биоцидными свойствами. Меньшая грибоустойкость свойственна покрытиям со свинцовыми, сурьмяными белилами, хромовой зеленью, или литопонем (смесь ZnS и $BaSO_4$ в виде тонкого порошка). Диоксид титана и титанат свинца, введенные в состав лакокрасочного материала, дают покрытия, поддающиеся развитию плесневых грибов. Оксид цинка с примесью оксида свинца сообщают защитной пленке лакокрасочного покрытия лучшую биостойкость, чем оксид цинка, смешанный с карбонатом свинца [20].

Есть сведения [21], что оксид железа в составе лакокрасочного покрытия стимулирует рост микроорганизмов, диоксид титана инертен, а оксид цинка замедляет его.

Из наполнителей асбест и тальк увеличивают, а карбонат кальция уменьшает интенсивность роста плесневых грибов. Биостойкими наполнителями считаются такие вещества, как песок, слюда, каолин. Низкая грибоустойкость ряда лакокрасочных покрытий связана с наличием в их составе в качестве наполнителя оксида магния и аэросила, которые, обладая гигроскопичностью, поглощают влагу, набухают и тем способствуют интенсивному развитию микроорганизмов [5, 20].

Важное значение при определении биостойкости не только пленкообразователя, но и пластификатора имеет строение углеродной цепочки (прямое, разветвленное, замкнутое в кольцо). С этой точки зрения двухосновная себадиновая кислота более доступна, чем ароматическая фталевая. Диолы, имеющие неразветвленную структуру и гидроксильные группы на смежных и конечных атомах углерода, лучше всего поддерживают рост плесневых грибов. Показана зависимость устойчивости пластификаторов от длины цепочки кислотного компонента. Если пластификатор представляет собой эфир органической кислоты и многоатомного спирта, то его кислотный компонент используется грибами как источник углерода. Спиртовой же компонент может быть источником других биогенных элементов, например кислорода. Производные дикарбоновых кислот стойки к воздействию плесневых грибов, если число углеродных атомов не превышает десяти [5].

Скорость и степень микробиологического разрушения пластификаторов в чистом виде и в лакокрасочном материале различны и определяются не только стойкостью его связей к действию микроорганизмов, но и скоростью его диффузии из объема материала в поверхностный слой. Чем сильнее выражена способность пластификатора мигрировать, тем больше его потеря в результате биологического разрушения [20]. Кроме того, из-за миграции пластификаторов на поверхность образующаяся пленка имеет достаточно высокую липкость, приводящую к повышенному грязеудержанию, что напрямую способствует плесневому поражению покрытия.

Пептидные антибиотики являются биотехнологическими продуктами – добавление их к лакокрасочным материалам даже в небольших количествах обеспечивает противогрибковые свойства [22].

Важными компонентами, которые при небольшом содержании в составе лакокрасочных материалов могут снижать биозащитные свойства покрытия, являются загустители. Акриловые загустители менее подвержены биоповреждению по сравнению с широко распространенными

в промышленности продуктами модификации целлюлозы. Чувствительность к микробиологическому воздействию у целлюлозосодержащих загустителей увеличивается в ряду метилцеллюлоза, метилгидроксипропилцеллюлоза, метилгидроксиэтилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза [23].

Заключение. Таким образом, компоненты лакокрасочных материалов существенно влияют на грибостойкость и фунгитоксичность покры-

тий. Разрабатывая биозащитные композиции с учетом их активности к микроорганизмам, можно тем самым снизить количество вводимых биоцидов. Это является важным фактором, так как будущие европейские предписания по классификации, маркировке и упаковке будут требовать более высокой эффективности действия активных компонентов при тех же или сниженных дозировках по сравнению с нынешними [24].

Литература

1. Иванов Ф. М., Горшин С. Н., Уэйт Дж. Биоповреждения в строительстве. М.: Стройиздат, 1984. 320 с.
2. Смирнов В. Ф. Экологические и биологические аспекты деструкции промышленных материалов микроорганизмами. Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2002. 99 с.
3. Войтович В., Монахова Т., Смирнова О. Биодegradация строительных материалов и сооружений. Состояние, тенденции, подавление, профилактика // Строительные материалы. 2004. № 6. С. 64–65.
4. Коваль Э. Э., Сидоренко Л. П., Сидоренко А. И. Разработка грибостойких лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 1994. № 1. С. 20–22.
5. Ильичев В. Д., Бочаров Б. В., Горленко М. В. Экологические основы защиты от биоповреждений. М.: Наука, 1985. 264 с.
6. Легонькова О. А. Анализ существующих представлений о биоразлагаемых полимерных материалах // Лакокрасочные материалы и их применение. 2006. № 4. С. 43–45.
7. Легонькова О. А., Сухарева Л. А. Тысяча и один полимер от биостойких до биоразлагаемых. М.: РадиоСофт, 2004. 272 с.
8. Композиция для нанесения на скоропортящиеся продукты питания покрытий с бактерицидной эффективностью: пат. 2008028278 ВОИС, МПК⁷ С 09 D 5/14 / J. N. Han; заявитель University of Manitoba. Заявл. 31.08.2007; опубл. 13.03.2008 // Реферативный журнал. Изобретение стран мира. 2009. Вып. 43, № 3. С. 28.
9. Пехташева Е. Л. Биоповреждение и защита непродовольственных товаров. М.: Мастерство, 2002. 224 с.
10. Кот А. Л. Сквозь «зеленые» очки // Лакокрасочные материалы и их применение. 2015. № 7. С. 10–15.
11. Соломатов В. И. Биологическое сопротивление материалов. Саранск: Изд-во Морд. ун-та, 2001. 196 с.
12. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. СПб.: Химиздат, 2008. 448 с.
13. Mauder H. Silicone sealants // Polym. Paint. Colour J. 2006. Vol. 196, no. 4507. P. 39–40.
14. Водоземulsionные силиконовые окрасочные композиции: пат. 2008040493 ВОИС, МПК⁷ С 09 D 5/14 / B. Ponitz; заявитель Monopharm Beratungs Und Handels gesellschaft MbH. Заявл. 27.09.2007; опубл. 10.04.2008 // Реферативный журнал. Изобретение стран мира. 2009. Вып. 43, № 5. С. 28.
15. Войтович В. А., Моисеева Л. Н. Биологическая коррозия. М.: Знание, 1988. 90 с.
16. Герасименко А. А. Защита машин от биоповреждений. М.: Машиностроение, 1984. 112 с.
17. Анисимова С. В., Емельянов Д. Е. Получение концентрированных дисперсий оловоорганических акриловых сополимеров // Лакокрасочные материалы и их применение. 2007. № 7–8. С. 25–28.
18. Стойе Д., Фрейтаг В. Краски, покрытия и растворители. СПб.: Профессия, 2007. 528 с.
19. Влияние окиси цинка на атмосферостойкость и защитные свойства противообрастающих покрытий, содержащих закись меди / Е. Д. Израйлянц [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 1979. № 3. С. 34–35.
20. Биохимические аспекты проблемы защиты промышленных материалов от повреждения микроорганизмами / А. А. Анисимов [и др.] // Актуальные вопросы биоповреждений. М.: Наука, 1983. С. 77–95.
21. Семенов С. А., Гумаргалиева К. З., Заиков Г. Е. Горение, деструкция и стабилизация полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 422 с.

22. Каверинский В. С. Рост интереса к возобновляемому «зеленому» сырью для лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. № 10. С. 16–21.
23. Брок Т., Гротэклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: Пэйн-медиа, 2007. 548 с.
24. Чалленер С. Экотехнологии для лакокрасочных рецептур // Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. № 10. С. 22–27.

References

1. Ivanov F. M., Gorshin S. N., Ueyt Dzh. *Biopovrezhdeniya v stroitel'stve* [Biological damage in construction]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1984. 320 p.
2. Smirnov V. F. *Ekologicheskiye i biologicheskiye aspekty destruktсии promyshlennykh materialov mikroorganizmami* [Ecological and biological aspects of the destruction of industrial materials by microorganisms]. Nizhny Novgorod, NNGY Publ., 2002. 99 p.
3. Voytovich V., Monakhova T., Smirnova O. Biodegradation of building materials and structures. Status, trends, suppression, prevention. *Stroitel'nyye materialy* [Construction materials], 2004, no. 6, pp. 64–65 (In Russian).
4. Koval' E. E., Sidorenko L. P., Sidorenko A. I. Development of mushroom-resistant paint and varnish. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Paintwork materials and their application], 1994, no. 1, pp. 20–22 (In Russian).
5. Il'ichev V. D., Bocharov B. V., Gorlenko M. V. *Ekologicheskiye osnovy zashchity ot biopovrezhdeniy* [Ecological basis for protection against bodily harm]. Moscow, Nauka Publ., 1985. 264 p.
6. Legon'kova O. A. Analysis of existing ideas about biodegradable polymeric materials. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Paintwork materials and their application], 2006, no. 4, pp. 43–45 (In Russian).
7. Legon'kova O. A., Sukhareva L. A. *Tysyacha i odin polimer ot biostoykikh do biorazлагаemykh* [Thousand and one polymer from biostable to biodegradable]. Moscow, RadioSoft Publ., 2004. 272 p.
8. Han J. H. *Kompozitsiya dlya naneseniya na skoroportyashchiesya produkty pitaniya pokrytiy s bakteritsidnoy effektivnost'yu* [Composition for coating perishable food products with antibacterial effect]. Patent CAN, no. 2008028278, 2008.
9. Pekhtasheva E. L. *Biopovrezhdeniye i zashchita neprodovol'stvennykh tovarov* [Biodamage and protection of non-food items]. Moscow, Masterstvo Publ., 2002. 224 p.
10. Kot A. L. Through the “green” glasses materials. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Paintwork materials and their application], 2015, no. 7, pp. 10–15 (In Russian).
11. Solomatov V. I. *Biologicheskoye soprotivleniye materialov* [Biological resistance of materials]. Saransk, Izdatel'stvo Mord. un-ta Publ., 2001. 196 p.
12. Yakovlev A. D. *Khimiya i tekhnologiya lakokrasochnykh pokrytiy* [Chemistry and technology of paint and varnish coatings]. St. Petersburg, Khimizdat Publ., 2008. 448 p.
13. Mauder H. Silicone sealants. *Polym. Paint. Colour J.*, 2006, vol. 196, no. 4507, pp. 39–40.
14. Ponitz B. *Vodoemul'sionnyye silikonovyye okrasochnyye kompozitsii* [Water-emulsion silicone painting compositions]. Patent D, no. 2008040493, 2008.
15. Voytovich V. A., Mokeeva L. N. *Biologicheskaya korroziya* [Biological corrosion]. Moscow, Znaniye Publ., 1988. 90 p.
16. Gerasimenko A. A. *Zashchita mashin ot biopovrezhdeniy* [Protecting machines from biodeterioration]. Moscow, Mashinostroeniye Publ., 1984. 112 p.
17. Anisimova S. V., Emel'yanov D. E. Preparation of concentrated dispersions of organotin acrylic copolymers. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Paintwork materials and their application], 2007, no. 7–8, pp. 25–28 (In Russian).
18. Stoye D., Freytag V. *Kraski, pokrytiya i rastvoriteli* [Paints, coatings and solvents]. St. Petersburg, Proffesiya Publ., 2007. 528 p.
19. Izral'yants E. D. The influence of zinc oxide on weathering and the protective properties of anti-fouling coatings containing copper oxide. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Paintwork materials and their application], 1979, no. 3, pp. 34–35 (In Russian).
20. Anisimov A. A. *Biokhimicheskiye aspekty problemy zashchity promyshlennykh materialov ot povrezhdeniya mikroorganizmami* [Biochemical aspects of the problem of protection of industrial materials from damage by microorganisms]. Moscow, Nauka Publ., 1983, pp. 77–95.
21. Semenov S. A., Gumargalieva K. Z., Zaikov G. E. *Goreniye, destruktсия i stabilizatsiya polimerov* [Burning, destruction and stabilization of polymers]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2008. 422 p.

22. Kaverinskiy V. S. Growing interest in renewable “green” raw materials for paints and varnishes. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Paintwork materials and their application], 2014, no. 10, pp. 16–21 (In Russian).

23. Brok T., Groteklaus M., Mishke P. *Evropeyskoye rukovodstvo po lakokrasochnym materialam i pokrytiyam* [European guidelines for paint and coating materials and coatings]. Moscow, Paint-media Publ., 2007. 548 p.

24. Challener S. Ecotechnologies for paint and varnish formulations. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Paintwork materials and their application], 2014, no. 10, pp. 22–27 (In Russian).

Информация об авторах

Сабадаха Елена Николаевна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elenasabadaha@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Шутова Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.l.shutova@mail.ru

Information about the authors

Sabadakha Elena Nikolaevna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elenasabadaha@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Shutova Anna Leonidovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.l.shutova@mail.ru

Поступила 25.04.2017

УДК 544.773.2

Ж. В. Бондаренко, Н. Ю. Адамцевич, И. О. Бруцкая

Белорусский государственный технологический университет

**ПЕНООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ АНИОННОГО И НЕИОНОГЕННОГО
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Исследовано влияние концентрации смеси анионного (лауретсульфат натрия, ASCO 24-2/70) и неионогенного (диэтаноламиды жирных кислот кокосового масла, Rokamid KAD) поверхностно-активных веществ (ПАВ) на пенообразующую способность их водных растворов, устойчивость и плотность полученных пен. Массовое соотношение неионогенного и анионного ПАВ составляло 1 : 3 и 1 : 5; концентрацию растворов смеси ПАВ варьировали в интервале 0,05–15,00 г/л. Исследования проводили на приборе Росс-Майлса при температуре 16–20°C.

Установлено, что при соотношении неионогенного и анионного ПАВ 1 : 3 пенообразование протекает лучше и стабильность полученных пен выше. Выявлена зависимость между пенным числом и плотностью образуемой пены: чем больше значение пенного числа, тем ниже плотность пены. Все пены, полученные в рамках изученных параметров, являются высокостабильными, их устойчивость составляет более 90%. В соответствии с требованиями СТБ 1675-2006 пенное число гигиенических моющих средств должно составлять не менее 100 мм, а устойчивость пены – не ниже 80%. Эти требования достигаются для соотношения неионогенного и анионного ПАВ 1 : 3 при концентрации 0,25 г/л и выше.

Ключевые слова: смесь анионного и неионогенного ПАВ, лауретсульфат натрия, диэтаноламиды жирных кислот кокосового масла, водные растворы, пенообразование, устойчивость пен, плотность пен.

Zh. V. Bondarenko, N. Yu. Adamtsevich, I. O. Brutskaya

Belarusian State Technological University

**FOAM FORMATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF BINARY MIXTURES
OF ANIONIC AND NONIONOGENIC SURFACE ACTIVE SUBSTANCES**

The influence of the concentration of a mixture of anionic (sodium laureth sulfate, ASCO 24-2/70) and nonionic (diethanolamide coconut oil fatty acids, Rokamid KAD) surfactants on the foaming capacity of their aqueous solutions, stability and density of the foams were investigated. The ratio of nonionic and anionic surfactant was 1 : 3 and 1 : 5; surfactant concentration in the solution was varied in the range of 0.05–15.00 g/l. Research was performed on Ross-Miles equipment (temperature 16–20°C).

It is found that that foaming capacity was better and stability of foams was more significant with the ratio on 1 : 3. The addition between the foam number and density of foam was the following: with increasing foaming capacity the density of foam decreases. All foams prepared within the parameters studied are highly stable and their stability is more than 90%. In accordance with the requirements of STB 1675-2006 foamy number of hygienic cleansers should not be less than 100 mm, and the foam stability – not less than 80%. These requirements are obtained for ratios of nonionic and anionic surfactants of 1 : 3 at a concentration of 0.25 g/l and more.

Key words: mixture of anionic and nonionic surfactants, sodium laureth sulfate, coconut diethanolamides, fatty acids, foam foaming, foam stability, foam density.

Введение. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются основными компонентами гигиенических моющих средств. При получении косметических средств используют не индивидуальные ПАВ, а их смеси. Изучению смешанных систем ПАВ посвящено много работ [1, 2], однако постоянное расширение ассортимента ПАВ, использование различного сырья для их производства, изменение предпочтений производителей в выборе компонентов для производства гигиенических моющих средств требуют детального изучения свойств

различных комбинаций ПАВ. Анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ) являются базовыми в составе гигиенических моющих средств, поскольку они обладают высокой пенообразующей способностью и хорошим моющим действием. Неионогенные (НПАВ) и амфотерные поверхностно-активные компоненты усиливают действие анионных и их применяют в качестве дополнительных ПАВ (со-ПАВ). Использование со-ПАВ позволяет также снизить негативное влияние анионных ПАВ, так как они оказывают наиболее «жесткое»

воздействие на кожу. При смешении ПАВ наблюдаются и синергетические эффекты [2, 3].

Свойства растворов смеси ПАВ зависят как от природы ПАВ, так и от их общего и относительного содержания в системе.

Целью работы явилось изучение пенообразования в водных растворах смеси анионного и неионогенного ПАВ, а также устойчивости и плотности полученных пен.

Основная часть. Исследованию подвергали водные растворы, содержащие смесь диэтаноламидов жирных кислот кокосового масла (неионогенный ПАВ, общая формула $C_nH_{2n+1}C(O)N(CH_2CH_2OH)_2$, n преимущественно 11, торговое название Rokamid KAD) и лауретсульфата натрия (анионный ПАВ, $C_{11}H_{23}C(O)N(CH_2CH_2OH)_2$, торговое название ASCO 24-2/70) в соотношении 1 : 3 и 1 : 5.

Индивидуальные препараты ПАВ используются в производстве гигиенических моющих средств, но свойства смешанных систем требуют детального исследования для обоснованного выбора их расхода при составлении рецептур косметических продуктов. Состав и свойства препаратов ПАВ приведены в табл. 1.

Таблица 1
Состав и свойства препаратов ПАВ

Параметр	Значение параметра	
	Rokamid KAD	ASCO 24-2/70
Внешний вид	Вязкая желтая жидкость	Вязкая прозрачная жидкость
рН 5%-ного раствора	10,5	7,3
Содержание ПАВ, %	93,1	69,4
Содержание воды, %	0,6	29,3
Содержание примесей, %	6,3	1,3

Пенообразование в водных растворах смешанных ПАВ, устойчивость полученных пен и кинетику их разрушения изучали на приборе Росс-Майлса в соответствии с ГОСТ 22567.1–77 (температура 16–20°C). Растворы ПАВ готовили с использованием дистиллированной воды, чтобы исключить влияние солей жесткости. Концентрация ПАВ в растворе составляла 0,05; 0,25; 0,50; 2,50; 10,00 и 15,00 г/л.

Пенообразование характеризуется объемом, стабильностью пены и ее плотностью (кремистостью). Хорошее пенообразование косвенно свидетельствует о хорошем моющем действии; плотная мелкая пена улучшает удаление загрязнений и жира; красивая, душистая пена доставляет также эстетическое удовольствие.

Все эти факторы являются важными аргументами для потребителей в пользу повторной покупки того же самого средства, что важно для производителей косметической продукции.

Пенообразующая способность определяется количественно объемом или высотой столба пены, которые образуются из постоянного объема раствора при соблюдении определенных условий (концентрация, температура и др.) в течение заданного промежутка времени. В соответствии с ГОСТ 22567.1–77 показателем, характеризующим пенообразующую способность, является пенное число – высота столба пены, образуемая при свободном падении 200 см³ исследуемого раствора с высоты 900 мм на поверхность такого же раствора в приборе Росс-Майлса.

На рис. 1 представлены зависимости пенного числа исследуемых растворов от концентрации в них смеси ПАВ. Для сравнения на рисунке приведены данные для водных растворов, содержащих один из исследуемых ПАВ.

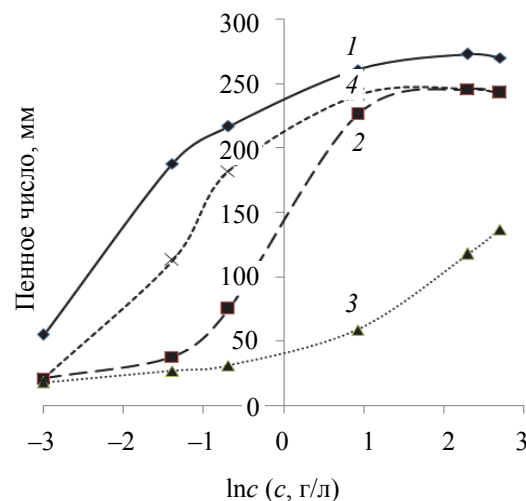


Рис. 1. Зависимость пенного числа от концентрации ПАВ:

- 1 – соотношение НПАВ и АПАВ 1 : 3;
2 – соотношение НПАВ и АПАВ 1 : 5;
3 – НПАВ; 4 – АПАВ

Из представленных данных видно, что при увеличении концентрации смешанных систем ПАВ от 0,05 до 2,50 г/л ($\ln c$ от $-3,0$ до $-1,4$) пенное число возрастает, достигая 273 мм для соотношения НПАВ (Rokamid KAD) и АПАВ (ASCO 24-2/70) 1 : 3 и 246 мм для их соотношения 1 : 5. Улучшение пенообразования с повышением концентрации ПАВ в растворе связано с ростом числа поверхностно-активных частиц (молекул и ионов) на поверхности раздела фаз. При повышении концентрации ПАВ от 2,5 до 15,0 г/л показатель практически не изменяется. Известно [3], что в области крити-

ческой концентрации мицеллообразования (ККМ) завершается формирование адсорбционного слоя, он приобретает максимальную механическую прочность, и процесс диффузии поверхностно-активных частиц в поверхностный слой затрудняется. Можно утверждать, что растворы в диапазоне концентраций 2,5–15,0 г/л являются мицеллярными. Наибольшее пенообразование после достижения ККМ подтверждают и выполненные нами ранее исследования [4, 5].

Сравнение пенообразования в водных растворах смешанных систем ПАВ (рис. 1, линии 1 и 2) с растворами, содержащими НПАВ или АПАВ (рис. 1, линии 3 и 4), показывает, что при концентрации 0,05–2,50 г/л и соотношении ПАВ 1 : 5 неионогенный компонент отрицательно влияет на образование пены; при содержании смеси ПАВ 10–15 г/л пенное число практически не зависит от присутствия НПАВ в системе. Для соотношения НПАВ и АПАВ 1 : 3 наблюдается увеличение пенообразующей способности по сравнению с индивидуальными поверхностно-активными компонентами в изученном диапазоне концентраций. При этом в сравнении с раствором индивидуального АПАВ (рис. 1, линия 4), характеризующемся более высоким пенообразованием, чем НПАВ (рис. 1, линия 3), пенное число увеличивается в 1,1–2,6 раза в зависимости от концентрации ПАВ в растворе, что свидетельствует о проявлении синергизма.

Различное влияние на пенообразование соотношения НПАВ и АПАВ в растворе связано с отличиями строения индивидуальных компонентов и протеканием сложных конкурирующих коллоидно-химических процессов, таких как адсорбция, мицеллообразование и др., что приводит к формированию на поверхности раздела фаз смешанных слоев различного строения и толщины.

В соответствии с требованиями СТБ 1675-2006 пенное число гигиенических моющих средств должно составлять не менее 100 мм. Данное значение достигается для соотношений НПАВ и АПАВ 1 : 3 и 1 : 5 при концентрации 0,25 и 2,50 г/л соответственно.

Пены являются термодинамически неустойчивыми лиофобными дисперсными системами. Избыточная поверхностная энергия вызывает процессы, которые ведут к увеличению размеров пузырьков, уменьшению дисперсности пены и ее разрушению.

Изучение кинетики устойчивости пен на протяжении 5 мин их существования показало (табл. 2), что для соотношения НПАВ и АПАВ 1 : 3 уменьшение (на 5–12 мм) высоты столба пен происходит в течение 0,5–2,5 мин их существования, а для соотношения 1 : 5 на протяже-

нии указанного времени высота столба пены уменьшается на 3–10 мм. Скорость разрушения пен максимальна в первую минуту их существования и, в зависимости от концентрации ПАВ в растворе и соотношения НПАВ и АПАВ, составляет 4–16 мм/мин.

Таблица 2

Высота столба пены, мм

Время, мин	Концентрация ПАВ в растворе, г/л					
	0,05	0,25	0,50	2,50	10,00	15,00
Соотношение НПАВ и АПАВ 1 : 3						
0,0	57	188	217	225	270	252
0,5	54	185	210	221	262	248
1,5	53	184	208	217	260	244
2,5	52	183	207	216	258	243
3,5	50	183	207	215	258	242
5,0	50	183	207	215	258	242
Соотношение НПАВ и АПАВ 1 : 5						
0,0	24	41	76	226	243	258
0,5	22	39	74	220	236	253
1,5	21	38	73	219	235	249
2,5	20	37	73	218	234	248
3,5	19	36	72	217	233	247
5,0	18	35	72	217	233	247

Устойчивость пены – способность ее сохранять общий объем, дисперсность и препятствовать вытеканию жидкости (синерезису). Устойчивость пены изучают либо по времени жизни отдельного газового пузырька на поверхности пенообразующего раствора, граничащего с воздухом, либо по времени разрушения определенного объема пены [3].

В данной работе показатель устойчивости определяли как отношение высоты столба пены через 5 мин ее существования к пенному числу и выражали в процентах. Зависимость устойчивости пены от концентрации ПАВ в растворе и соотношения НПАВ и АПАВ представлены на рис. 2. Из них видно, что устойчивость пен повышается с увеличением концентрации смеси ПАВ в растворе от 0,05 до 0,25 г/л ($\ln c$ от –3,0 до –1,4), а при дальнейшем увеличении содержания ПАВ показатель изменяется незначительно.

В области концентраций ПАВ от 0,05 до 0,25 г/л устойчивость пен, полученных из водных растворов смеси ПАВ, на 7–10% выше по сравнению с данным показателем для пен, полученных из водных растворов индивидуальных поверхностно-активных компонентов. Это связано с тем, что смешанный адсорбционный слой, образованный НПАВ и АПАВ, обладает большей механической прочностью [6].

Устойчивость пен для гигиенических моющих средств должна составлять не менее 80%

(СТБ 1675-2006). Из представленных на рис. 2 данных видно, что все полученные в ходе исследований пены отвечают данному критерию. При концентрации ПАВ 0,05–0,25 г/л устойчивость пен, полученных из растворов индивидуальных ПАВ, составляет 80,3–95,1%, а из растворов смешанных систем ПАВ – 90,6–98,2%; в области концентраций 0,50–15,00 г/л показатель близок для всех исследованных систем и находится в интервале 95,6–98,1%.

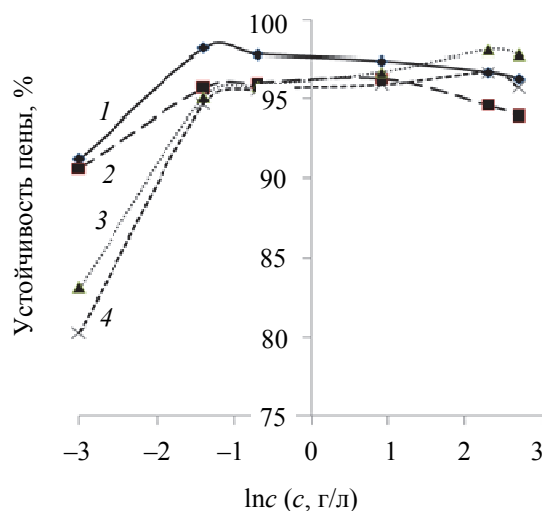


Рис. 2. Зависимость устойчивости пены от концентрации ПАВ:
1 – соотношение НПАВ и АПАВ 1 : 3;
2 – соотношение НПАВ и АПАВ 1 : 5;
3 – НПАВ; 4 – АПАВ

Полученные данные подтверждают, что совместное использование анионного (лауретсульфат натрия) и неионогенного (диэтаноламиды жирных кислот кокосового масла) ПАВ позволяет формировать более прочные пенные пленки, особенно в области невысоких концентраций (0,05–0,25 г/л). Это может быть связано с тем, что при использовании смеси ПАВ повышается плотность пленки пены на границе раздела фаз, увеличивается вязкость пены и ее напряжение сдвига [6], что и отражается положительно на устойчивости системы.

Важным критерием для потребителей, использующих гигиенические моющие средства, является плотность пены, поскольку мелкая плотная пена свидетельствует о высоком качестве продукта. Плотность пены, как дисперсной системы, является средней величиной между плотностями образующихся частиц (пузырьки воздуха) и среды (раствор ПАВ), в которой они находятся.

Определение плотности пен, образованных из водных растворов смешанных систем НПАВ (диэтаноламиды жирных кислот кокосового масла) и АПАВ (лауретсульфат натрия), осуществляли, измеряя массу и объем пены [7]. Зависимость плотности пены от концентрации смеси ПАВ в растворе и их соотношения представлена на рис. 3.

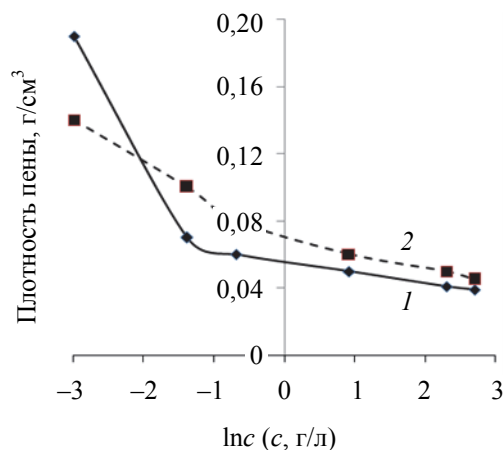


Рис. 3. Зависимость плотности пены от концентрации ПАВ при соотношении НПАВ и АПАВ:
1 – 1 : 3; 2 – 1 : 5

Эксперимент показал, что с увеличением концентрации ПАВ в растворе плотность полученных пен снижается наиболее существенно в области концентрации от 0,05 до 0,50 г/л.

При сравнении данных рис. 1 и 3 можно видеть, что зависимости пенного числа и плотности пены от концентрации смеси исследуемых ПАВ в растворе имеют противоположный характер: чем выше значение пенного числа, тем ниже плотность пены.

Заключение. Таким образом, исследования показали, что в растворах смешанных систем НПАВ (Rokamid KAD) и АПАВ (ASCO 24-2/70) при соотношении 1 : 3 лучше протекает пенообразование по сравнению с растворами, содержащими их в соотношении 1 : 5, и растворами индивидуальных поверхностно-активных компонентов, а также выше устойчивость полученных пен.

Требования по пенообразованию (пенное число не менее 100 мм) и устойчивости пен (не ниже 80%), предъявляемые к моющим средствам в соответствии с СТБ 1675-2006, для указанного соотношения НПАВ (диэтаноламиды жирных кислот кокосового масла, Rokamid KAD) и АПАВ (лауретсульфат натрия, ASCO 24-2/70) достигаются при концентрации раствора 0,25 г/л и более.

Литература

1. Анализ пенообразующих свойств промышленных поверхностно-активных веществ и их бинарных смесей для синтетических моющих средств / Л. А. Дерзаева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2016. № 5. С. 18–20.

2. Плетнев М. Ю. Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ // Успехи коллоидной химии / под ред. А. И. Русанова. СПб.: Химия, 1991. 82 с.
3. Тихомиров В. К. Пены: теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия, 1975. 264 с.
4. Эмелло Г. Г., Бондаренко Ж. В., Черная Н. В. Поверхностно-активные вещества – основа гигиенических моющих средств // Масложировая промышленность. 2013. № 4. С. 32–34.
5. Свойства водных растворов препарата ПАВ на основе диэтаноламидов жирных кислот кокосового масла / Ж. В. Бондаренко [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. 2015, Т. 20, № 2. С. 75–79.
6. Моделирование процесса стабилизации шампуней / А. А. Безденежных [и др.] // Химическая промышленность. 2010. № 5. С. 245–253.
7. Ким В. Е., Букаръ Н. В., Горнова И. Б. Практикум по технологии косметических средств: Анализ сырья и готовой продукции. Микробиологический контроль. М.: Школа косметических химиков, 2005. 152 с.

References

1. Derzaeva L. A., Kurmaeva A. I., Barabanov V. P., Gaynutdinova R. R., Shigabieva Yu. A. Analysis of foam-forming properties of industrial substances and their binary mixtures for synthetic cleansers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2016, no. 5, pp. 18–20 (In Russian).
2. Pletnev M. Yu. Micelle formation and specific interlocking in water solutions of mixtures of surfactants. *Uspekhi kolloidnoy khimii* [Advances of colloid chemistry]. St. Petersburg, Khimiya Publ., 1991. 82 p.
3. Tikhomirov V. K. *Peny: teoriya i praktika ikh polucheniya i razrusheniya* [Foams: theory and practice of their formation and decomposition]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 264 p.
4. Emello G. G., Bondarenko Zh. V., Chernaya N. V. Surfactants – main ingredients of hygienic washing agents. *Maslozhirovaya promyshlennost'* [Fat-and-oil industry], 2013, no. 4, pp. 32–34 (In Russian).
5. Bondarenko Zh. V., Emello G. G., Ivinskaya P. V., Adamtsevich N. Yu. Properties of aqueous solutions of surfactant based preparation diethanolamides of fatty acids of coconut oil. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Materials. Technologies. Instruments], 2015, vol. 20, no. 2, pp. 75–79 (In Russian).
6. Bezdenzhnykh A. A., Sanova L. A., Lisitsyn A. N., Dronikova T. V. Simulation of the process of stabilization of shampoos. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical industry], 2010, no. 5, pp. 245–253 (In Russian).
7. Kim V. E., Bukar' N. V., Gornova I. B. *Praktikum po tekhnologii kosmeticheskikh sredstv: Analiz syr'ya i gotovoy produktsii. Mikrobiologicheskii kontrol'* [Workshop on cosmetic technology: Analysis of raw materials and finished products. The microbiological control]. Moscow, Shkola kosmeticheskikh khimikov, 2005. 152 p.

Информация об авторах

Бондаренко Жанна Владимировна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bondarenko_zhanna@belstu.by

Адамцевич Наталья Юрьевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: natali_adamcevi@mail.ru

Бруцкая Иоанна Олеговна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ioanna_B@mail.ru

Information about the authors

Bondarenko Zhanna Vladimirovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bondarenko_zhanna@mail.ru

Adamtsevich Natal'ya Yur'yevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natali_adamcevi@mail.ru

Brutskaya Ioanna Olegovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ioanna_B@mail.ru

Поступила 28.04.2017

УДК 666.117.9:537.226

М. В. Дяденко¹, В. Н. Родионова², В. А. Карпович², А. Г. Петуховская¹¹Белорусский государственный технологический университет²Институт ядерных проблем БГУ**СТЕКЛА, ПРОЗРАЧНЫЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СВЧ-ДИАПАЗОНА**

Представлены результаты исследований электрофизических характеристик титаносиликатных стекол, используемых в качестве радиопрозрачных.

Изложены сведения о разработке стекол, характеризующихся минимальным показателем ослабления электромагнитных волн СВЧ-диапазона, синтезированных на основе системы $R_2O - BaO - TiO_2 - SiO_2$ (где $R_2O - Li_2O, K_2O$ и Na_2O). Исследовано влияние отношений R_2O/TiO_2 и R_2O/BaO на устойчивость стеклообразного состояния опытных стекол при их градиентной термообработке в интервале температур 600–1100°C, величину их температурного коэффициента линейного расширения, показатели плотности и термостойкости.

Определена область составов стекол с минимальным показателем ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона и значением тангенса угла диэлектрических потерь.

Ключевые слова: стекло, электромагнитная волна, сверхвысокочастотный диапазон, радиопрозрачность, термостойкость, коэффициент ослабления, диэлектрическая проницаемость.

M. V. Dyadenko¹, V. N. Rodionova², V. A. Karpovich², A. G. Petukhovskaya¹¹Belarusian State Technological University²Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University**GLASS, TRANSPARENT FOR ELECTROMAGNETIC RADIATION OF MICROWAVE RANGE**

Results of researches of electrophysical characteristics of the titanosilicate glasses used as radiotransparent glasses are presented.

Data on the glass development which are characterized by the minimum indicator of weakening of electromagnetic waves of the microwave range synthesized on the basis of the $R_2O - BaO - TiO_2 - SiO_2$ system (where $R_2O - Li_2O, K_2O$ and Na_2O) are stated. Influence of the relations of R_2O/TiO_2 and R_2O/BaO on stability of a vitreous condition of synthesized glasses at their gradient heat treatment in the range of temperatures of 600–1100°C, the size of their temperature coefficient of linear expansion, thermal stability, density and heat resistance indicators is researched.

The area of glass compositions with the minimum indicator of weakening of electromagnetic radiation of the microwave range, and the value of a tangent of angle of dielectric losses is defined.

Key words: glass, electromagnetic wave, superhigh-frequency range, radio transparency, thermal stability, easing coefficient, dielectric permeability.

Введение. К радиопрозрачным относят диэлектрические материалы, которые существенным образом не изменяют амплитуду и фазу проходящей сквозь них электромагнитной волны радиочастотного диапазона.

Диэлектрические материалы широко применяют для изготовления таких элементов сверхвысокочастотной (СВЧ) техники, как электрические конденсаторы, диэлектрические резонаторы, элементы фазовращателей, среды для передачи СВЧ-сигналов и их преобразования, в качестве экранов для защиты антенны от воздействия окружающей среды. Для использования данных материалов в указанных областях прежде всего необходимы низкие потери электромагнитной энергии и высокая температурная стабильность свойств диэлектриков (по-

стоянство диэлектрической проницаемости ϵ при изменении температуры).

Задача исследования малых и сверхмалых диэлектрических потерь в области сверхвысоких частот представляет значительный интерес для специалистов, занимающихся проблемами термоядерного синтеза и вакуумной электроники больших мощностей, где остро ощущается необходимость в радиопрозрачных материалах с требуемыми свойствами, а также в исследованиях космического пространства.

В технике СВЧ находят применение самые разнообразные диэлектрики – на основе стекла, керамики, ситаллов, полимеров и композитов.

Прозрачность таких материалов для радиоволн СВЧ-диапазона достигается использованием диэлектриков с малыми значениями тангенса

угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (порядка 0,0002–0,0003).

При разработке данного вида изделий необходимо учитывать тот факт, что в настоящее время существует потребность в недорогих радиопрозрачных материалах [1, 2]. Их основу составляют органические и неорганические диэлектрики, одним из которых является радиопрозрачное стекло.

К такому типу стекол предъявляется следующий комплекс требований: устойчивость стеклообразного состояния при термообработке в интервале 600–1100°C в течение 1 ч; показатель ослабления электромагнитного излучения радиочастотного диапазона не более 5 дБ; показатели термостойкости не ниже 100°C; водостойкость не ниже III гидролитического класса. Для радиопрозрачных стеклообразных материалов характерна достаточно широкая (свыше 6 эВ) запрещенная зона, исключаяющая термическую генерацию носителей заряда.

В настоящее время в Республике Беларусь существует потребность в изделиях на основе радиопрозрачных стекол, но их производство в стране отсутствует. Учитывая возрастающий спрос на радиопрозрачные стекла, актуальным является создание производства такого типа стекол.

Основная часть. Целью проводимых исследований является разработка составов стекол, характеризующихся показателем ослабления электромагнитного излучения радиочастотного диапазона не более 5 дБ и термостойкостью не ниже 100°C.

Решение поставленной задачи предопределяет знание особенностей взаимодействия электромагнитных волн с веществом.

Электропроводность силикатных стекол имеет электролитический характер, так как электрический ток возникает за счет миграции подвижных катионов, в качестве которых выступают катионы щелочных металлов.

В связи с этим уровень диэлектрических свойств стекол определяется содержанием в их составе оксидов щелочных металлов, от количества которых зависят значения $\operatorname{tg} \delta$, ϵ и удельного электрического сопротивления [3].

Учитывая поставленную в работе задачу, стекла необходимо синтезировать на основе систем, позволяющих разработать диэлектрики с заданным комплексом свойств.

Как известно [3, 4], в структурной сетке стекла помимо атомов кремния и кислорода, которые ковалентно связаны между собой, присутствуют также катионы, связанные с кислородом ионным типом связи (например, катионы щелочных металлов). Их присутствие в составе определяет ионную проводимость стекол в области температур ниже T_g . Для снижения подвижности щелочных катионов дополнительно

вводят в состав стекол оксиды щелочноземельных металлов либо используют принцип «полищелочного эффекта», суть которого состоит в совместном введении различных катионов щелочных металлов.

С другой стороны, введение оксидов щелочных и щелочноземельных металлов способствует образованию немоستيковых атомов кислорода, легко поляризующихся в электрическом поле. Это обуславливает повышение диэлектрической проницаемости стекол, которая является индикатором подвижности катионов под влиянием внешнего электрического поля и, как результат, уровня диэлектрических свойств стекла.

Введение в состав стекол значительного количества оксидов PbO и BaO обеспечивает низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь. Однако оксид свинца относится к чрезвычайно опасным веществам (I класс опасности), применение которого является нежелательным, а введение BaO в количестве выше 15 мол. % повышает агрессивность стеклорасплава к материалу тигля [4, 5].

В связи с этим для разработки составов радиопрозрачных стекол с требуемым комплексом свойств в качестве основы для исследования выбрана система $R_2O - BaO - TiO_2 - SiO_2$ (где $R_2O - Li_2O, K_2O$ и Na_2O) с содержанием 50–70 мол. % SiO_2 , при этом молярное соотношение R_2O/BaO изменялось в пределах 0,2–0,6, а $R_2O/TiO_2 - 0,25-0,75$ (табл. 1).

Выбор исследуемой системы обусловлен наличием в ней достаточно широкой области стеклообразования, а также необходимостью синтеза стекол с требуемым комплексом физико-химических и электрофизических характеристик.

Как известно [5], полупроводниковые стекла получают на основе оксидов, катионы которых имеют частично заполненные d -оболочки ($TiO_2, ZrO_2, SnO_2, Nb_2O_5$ и т. д.).

Однако оксидные соединения титана в четырехвалентном состоянии обладают стабильными свойствами диэлектрика. В связи с этим для смещения равновесия $Ti^{+4} \leftrightarrow Ti^{+3}$ влево необходимо в состав исследуемых стекол вводить посредством оксидов s -элементы, которые имеют невысокую электроотрицательность (K^+, Na^+, Ba^{+2}), что существенно повысит ковалентность связи $Ti-O$ и усилит способность оксида титана к стеклообразованию [6]. Сильное кулоновское взаимодействие катионов Ba^{+2} с отрицательно заряженными кремнекислородными тетраэдрическими группировками обуславливает значительно низкую (на несколько порядков) их подвижность в сравнении с подвижностью катионов щелочных металлов, что и определяет возможность получения на основе системы $R_2O - BaO - TiO_2 - SiO_2$ стекол радиопрозрачного назначения.

Таблица 1

Составы опытных стекол

Номер состава	SiO ₂	R ₂ O/BaO	R ₂ O/TiO ₂
1	70	0,60	0,750
2	65	0,43	0,750
3	65	0,60	0,500
4	60	0,33	0,750
5	60	0,43	0,500
6	60	0,60	0,375
7	55	0,27	0,750
8	55	0,33	0,500
9	55	0,43	0,375
10	55	0,60	0,300
11	50	0,23	0,750
12	50	0,27	0,500
13	50	0,33	0,375
14	50	0,43	0,300
15	50	0,60	0,250

Вместе с тем BaO способен блокировать подвижность щелочных катионов и, как следствие, резко повышать удельное сопротивление стекол.

Кроме того, подвижность катионов зависит от сопротивления их движению, которое возрастает с увеличением радиуса катиона, и от степени притяжения между катионами и отрицательно заряженными кремнекислородными группировками [SiO₄]⁴⁻. Катионы крупных размеров мигрируют медленнее, но вместе с тем испытывают и значительно меньшее притяжение к отрицательно заряженным группировкам [SiO₄]⁴⁻. Это предопределило выбор оксидов BaO и R₂O для введения их в состав опытных титаносиликатных стекол [6].

Синтез радиопрозрачных стекол осуществлялся в корундовых тиглях в газовой пламенной печи периодического действия при максимальной температуре (1440 ± 10)°C с выдержкой 2 ч.

Определение кристаллизационной способности опытных стекол осуществлялось методом градиентной термообработки. По результатам исследований установлено, что стекла с соотношением 0,75 R₂O/TiO₂ и 0,43–0,60 R₂O/BaO характеризуются наличием кристаллической корки в интервале температур 790–1100°C. Для стекол остальных составов отмечено проявление кристаллической пленки.

С изменением соотношения R₂O/TiO₂ от 0,75 до 0,50 кристаллизационная способность опытных стекол снижается, при этом верхняя граница кристаллизации смещается в низкотемпературную область на 100–150°C, а интервал кристаллизации сужается от 250 до 100°C.

Возможность использования радиопрозрачных стекол на практике в различных сферах народного хозяйства зависит как от величины их температуры начала размягчения, которая обуславливает рабочий диапазон использования данного типа стекол, так и от массы гото-

вых изделий, которая характеризуется величиной плотности стекла разработанного состава.

Определение температуры начала размягчения осуществлялось методом вдавливания металлического стержня, по результатам которого установлено, что данный показатель изменяется в пределах 635–655°C и с ростом соотношения R₂O/TiO₂ от 0,25 до 0,75 при постоянном содержании SiO₂ повышается от 635 до 655°C. Последний факт связан с увеличением доли более прочной связи Ti–O (305,6 кДж/моль), чем связь Ba–O (139 кДж/моль).

Определение плотности опытных стекол проводилось методом гидростатического взвешивания. По результатам данных исследований установлено, что плотность изменяется от 3190 до 3600 кг/м³ и определяется соотношением R₂O/BaO. Так, уменьшение соотношения R₂O/BaO от 0,60 до 0,23 приводит к повышению данного показателя от 3210 до 3600 кг/м³ в связи с увеличением плотности упаковки структуры за счет преобладания катионов с высокой молекулярной массой (Ba²⁺). Следует отметить, что эквимольная замена SiO₂ на TiO₂ (снижение величины R₂O/TiO₂) вызывает незначительное уменьшение показателей плотности [7].

При распространении электромагнитной волны СВЧ-диапазона в материальной среде происходит изменение ее фазовой скорости и поглощение ее энергии. Это объясняется возбуждением колебаний электронов и ионов в атомах и молекулах среды под действием электрического поля волны и излучением ими вторичных волн. Если напряженность поля волны мала по сравнению с напряженностью поля, действующего на электрон в атоме, то колебания электрона под действием поля волны происходят по гармоническому закону с частотой пришедшей волны. Поэтому электроны излучают радиоволны той же частоты, но с разными

амплитудами и фазами. Сдвиг фаз между первичной и переизлученной волнами приводит к изменению фазовой скорости. Потери энергии при взаимодействии волны с атомами являются причиной поглощения радиоволн. Степень поглощения электромагнитных волн и изменение фазовой скорости в среде характеризуются показателями ослабления и преломления, которые, в свою очередь, определяются диэлектрической проницаемостью и проводимостью среды, а также длиной волны [8–10].

В частности, характер взаимодействия электромагнитных волн СВЧ-диапазона со стеклом определяется его электрическими свойствами. При помещении образца стекла в электромагнитное поле возникает ток сквозной проводимости, вызванный движением свободных заря-

дов, и поляризация, механизм которой связан со смещением центров электрических зарядов частиц, поворотом осей дипольных молекул или миграцией носителей зарядов [9, 10].

Показатель ослабления электромагнитных волн опытными титаносиликатными стеклами в диапазонах 8,0–11,3 и 26–35 ГГц оценивался волноводным методом измерения на векторном анализаторе цепей Agilent E5061B с подключением к измерительному стенду высокостабильного источника внешнего опорного сигнала генератора рубидиевого опорного LPFRS-01. Погрешность измерения составляла $\pm 0,4$ дБ.

Результаты определения показателя ослабления радиоволн в указанных выше диапазонах образцами стекол синтезированных составов представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Показатель ослабления СВЧ-излучения стеклами в диапазоне 8,0–11,3 ГГц

Номер образца	Показатель ослабления на соответствующей частоте, дБ							
	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	11,3
1	1,0	1,0	1,0	1,0	0	0	0	0
2	2,5	2,5	0,4	0,4	0,4	0	0	0
3	1,0	1,0	1,0	0	0	0	0	0
4	1,7	1,7	0	0	0	0	0	0
5	3,2	3,2	0,2	0	0	0	0	0
6	1,7	1,7	1,3	0	0	0	0	0
7	1,7	1,5	1,1	0,7	0	0	0	0
8	1,9	1,9	0	0	0	0	0	0
9	1,9	1,9	0	0	0	0	0	0
10	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0	0	0
11	1,7	1,7	0,7	0	0	0	0	0
12	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
13	1,2	1,2	1,2	0	0	0	0	0
14	1,0	1,0	1,0	1,0	0	0	0	0
15	1,0	1,0	1,0	1,0	0	0	0	0

Таблица 3

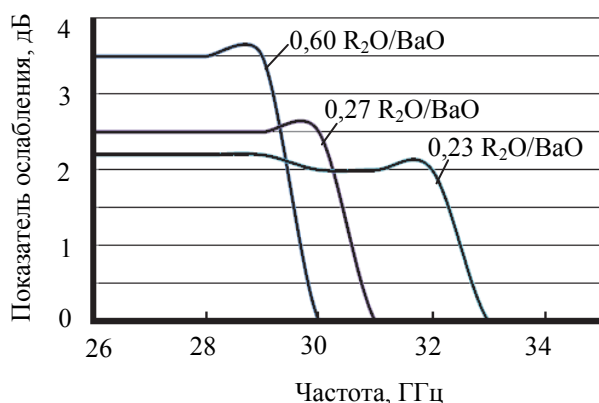
Показатель ослабления СВЧ-излучения стеклами в диапазоне 26–35 ГГц

Номер образца	Показатель ослабления на соответствующей частоте, дБ									
	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
1	3,5	3,5	3,5	3,5	0	0	0	0	0	0
2	5,0	5,0	3,0	2,0	2,0	0	0	0	0	0
3	5,5	5,0	4,5	2,0	2,0	0	0	0	0	0
4	6,0	5,5	5,0	1,0	1,0	0	0	0	0	0
5	5,5	5,5	5,0	2,0	0,7	0	0	0	0	0
6	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	0	0	0	0	0
7	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	0	0	0	0	0
8	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	0	0	0	0	0
9	5,0	5,0	4,5	1,8	0,9	0	0	1,0	1,0	1,0
10	3,8	3,8	3,8	3,8	1,2	0	0	0	0	0
11	2,2	2,2	2,2	2,2	2,0	2,0	2,0	0	0	0
12	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
13	2,5	2,5	2,5	2,5	0	0	0	0	0	0
14	2,4	2,4	2,4	2,4	0	0	0	0	0	0
15	1,5	1,5	1,5	1,0	1,0	0,9	0	0	0	0

На величину показателя ослабления главным образом оказывают влияние релаксационные и деформационные потери. Одним из источников релаксационных потерь в неорганических диэлектриках являются слабо связанные катионы щелочных металлов.

Приложение электрического поля вызывает асимметрию в распределении зарядов, в результате чего в диэлектрике возникает электрический момент.

На рисунке приведено влияние величины R_2O/BaO на показатель ослабления опытных стекол.



Влияние R_2O/BaO на показатель ослабления опытных стекол

Как следует из рисунка, с ростом частоты от 26 до 35 ГГц показатель ослабления опытных стекол уменьшается. При этом на графических зависимостях наблюдается площадка, отражающая отсутствие влияния частоты на исследуемый показатель. Изменение отношения R_2O/BaO от 0,60 до 0,23 вызывает уменьшение показателя ослабления СВЧ-излучения и смещение его максимума на графической зависимости в высокочастотную область. Данный факт обусловлен снижением интенсивности деформационных потерь, определяющихся долей щелочных и щелочноземельных катионов, которые характеризуются невысокой прочностью связи с кислородом, что приводит к образованию слабых участков в структуре стекла. Кроме того, резонансное поглощение при частотах СВЧ-диапазона вызывает упругая ионная поляризация и, прежде всего, поляризация щелочных и щелочноземельных катионов. Наличие свободных катионов, перемещаемых в ближайших междоузлиях, обуславливает появление тепловой ионной поляризации и электропроводности.

Энергия электромагнитной волны при ее распространении в веществе частично преобразуется в электрическую и тепловую. В связи с этим радиопрозрачный материал должен обладать требуемым значением термостойкости.

При наложении электрического напряжения в диэлектрике, представляющем сложную электрическую систему, протекают разнообразные электрические процессы, связанные с его поляризацией и электрической проводимостью. Они определяют диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери опытных стекол, а следовательно, и надежность их работы в СВЧ-устройствах.

Термостойкость характеризует способность опытных стекол выдерживать резкие перепады температур без разрушения и зависит в первую очередь от температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), определение которого осуществлялось dilatометрическим методом с использованием dilatометра DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия).

По результатам исследований установлено, что ТКЛР опытных стекол изменяется в пределах от $73,1 \cdot 10^{-7}$ до $109,0 \cdot 10^{-7} K^{-1}$.

Выявлено, что определяющее влияние на ТКЛР опытных стекол оказывает отношение R_2O/BaO . Влияние оксида SiO_2 , вводимого от 50 до 70 мол. % взамен R_2O/TiO_2 при постоянном отношении R_2O/BaO , на показатели ТКЛР выражено менее значительно. Увеличение ТКЛР в этом случае обусловлено уменьшением доли более прочной связи $Ti^{IV}-O$ (455 кДж/моль), чем связь $Si-O$ (443 кДж/моль).

При уменьшении соотношения R_2O/TiO_2 от 0,75 до 0,25 взамен R_2O/BaO при постоянном содержании SiO_2 , равном 50 мол. %, наблюдается снижение ТКЛР от $109 \cdot 10^{-7}$ до $81,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, что связано с уменьшением доли слабых связей R^+-O и $Ba-O$. Как известно [11], введение оксидов щелочных и щелочноземельных металлов вызывает заполнения пустот в структуре стекла, препятствующих изгибу связей $Si-O$ и усиливающих ее асимметрию, что является результатом роста ТКЛР.

Установлено, что оптимальной с точки зрения получения радиопрозрачных стекол с требуемым показателем термостойкости является область составов стекол, в которых соотношение R_2O/BaO составляет 0,43–0,60, а R_2O/TiO_2 – 0,300–0,375.

Знание частотной зависимости $tg\delta$ необходимо для рационального выбора диэлектрика, работающего при вполне определенных напряжениях и частотах, определяющих уровень диэлектрических потерь и температуру материала, которая не должна превышать предельно допустимую. Минимальные значения тангенса угла диэлектрических потерь характерны для стекол, в которых отношение R_2O/BaO изменялось в пределах 0,27–0,43, а R_2O/TiO_2 – 0,375–0,750.

Химическая устойчивость характеризует способность опытных стекол противостоять воздействию влаги, растворов различных реагентов, которые действуют на его поверхность. Она зависит от химического состава: чем меньше содержание щелочных оксидов, тем оно более химически стойкое.

Химическая устойчивость всех опытных стекол определялась зерновым методом, согласно ГОСТ 22291–83.

По результатам исследований выявлено, что все опытные стекла относятся к III и IV гидролитическим классам.

Заключение. Таким образом, в ходе проведенных исследований определена область оптимальных составов стекол, для которых моллярное соотношение R_2O/BaO изменялось в пределах 0,43–0,60, а R_2O/TiO_2 – 0,300–0,375. Они характеризуются низкой кристаллизационной способностью; показателем ослабления радиоволн в диапазонах 8,0–11,3 и 26–35 ГГц, не превышающим 5 дБ; показателем тангенса угла диэлектрических потерь, находящимся в пределах 0,0035–0,0045; показателями плотности 3350–3400 кг/м³ и ТКЛР (78–85) · 10^{–7} К^{–1}.

Литература

1. Машкович В. П. Защита от ионизирующих излучений. М.: Энергоатомиздат, 1995. 496 с.
2. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / И. Г. Гуртовник [и др.]. М.: Мир, 2003. 368 с.
3. Станек Я. Электрическая варка стекла. М.: Легкая индустрия, 1979. 248 с.
4. Сивко А. П. Технология электролампового стекла. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2015. 624 с.
5. Аппен А. А. Химия стекла. М.: Химия, 1974. 360 с.
6. Ходаковская Р. Я. Химия титаносодержащих стекол и ситаллов. М.: Химия, 1978. 288 с.
7. Технология строительного и технического стекла и шлакоситаллов / В. В. Полляк [и др.]. М.: Стройиздат, 1983. 432 с.
8. Лисовский В. В. Теория и практика сверхвысокочастотного контроля влажности сельскохозяйственных материалов. Минск: БГАТУ, 2005. 292 с.
9. Фейнберг Е. Л. Распространение радиоволн вдоль земной поверхности. М.: Наука, 1961. 548 с.
10. Долуханов М. П. Распространение радиоволн. М.: Связь, 1972. 336 с.
11. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. М.: Мир, 2006. 288 с.

References

1. Mashkovich V. P. *Zashchita ot ioniziruyushchikh izlucheniy* [Protection against ionizing radiation]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1995. 496 p.
2. Gurtovnik I. G., Sokolov V. I., Trofimov N. N., Shalgunov S. I. *Radioprozrachnyye izdeliya iz stekloplastikov* [Radiotransparent products from fiberglass]. Moscow, Mir Publ., 2003. 368 p.
3. Stanek Ya. *Elektricheskaya varka stekla* [Electric synthesis of glass]. Moscow, Legkaya industriya Publ., 1979. 248 p.
4. Sivko A. P. *Tekhnologiya elektrolampovogo stekla* [Technology of electrolamp glass]. Saransk, Izdatel'stvo Mordovskogo universiteta Publ., 2015. 624 p.
5. Appen A. A. *Khimiya stekla* [Glass chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 360 p.
6. Khodakovskaya R. Ya. *Khimiya titansoderzhashchikh stekol i sitallov* [Chemistry of titanitic glass and glass and ceramic]. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 288 p.
7. Pollyak V. V., Sarkisov P. D., Solinov V. F., Tsaritsyn M. A. *Tekhnologiya stroitel'nogo i tekhnicheskogo stekla i shlakositallov* [Technology of construction and technical glass and glass and ceramic slag]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1983. 432 p.
8. Lisovskiy V. V. *Teoriya i praktika sverkhvysokochastotnogo kontrolya vlazhnosti sel'skokhozyaystvennykh materialov* [Theory and practice of superhigh-frequency control of humidity of agricultural materials]. Minsk, BGATU Publ., 2005. 292 p.
9. Feynberg E. L. *Rasprostraneniye radiovoln vdol' zemnoy poverkhnosti* [Distribution of radio waves along the land surface]. Moscow, Nauka Publ., 1961. 548 p.
10. Dolukhanov M. P. *Rasprostraneniye radiovoln* [Distribution of radio waves]. Moscow, Svyaz' Publ., 1972. 336 p.
11. Shelbi Dzh. *Struktura, svoystva i tekhnologiya stekla* [Structure, properties and glass technology]. Moscow, Mir Publ., 2006. 288 p.

Информация об авторах

Дяденко Михаил Васильевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекол и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dyadenko-mihail@mail.ru

Родионова Валентина Николаевна – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории радиофизических исследований. Институт ядерных проблем БГУ (220030, г. Минск, ул. Бобруйская, 11, Республика Беларусь). E-mail: rodionova@inp.bsu.by

Карпович Виктор Аркадьевич – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией радиофизических исследований. Институт ядерных проблем БГУ (220030, г. Минск, ул. Бобруйская, 11, Республика Беларусь). E-mail: karpovich@inp.bsu.by

Петуховская Анастасия Геннадьевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: keramika@belstu.by

Information about the authors

Dyadenko Mikhail Vasil'yevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyadenko-mihail@mail.ru

Rodionova Valentina Nikolaevna – PhD (Physics and Mathematics), Leading Researcher, the Laboratory of Radiophysical Research. Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (11, Bobruyskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rodionova@inp.bsu.by

Karpovich Viktor Arkad'yevich – PhD (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Radiophysical Research. Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (11, Bobruyskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: karpovich@inp.bsu.by

Petukhovskaya Anastasiya Gennad'yevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: keramika@belstu.by

Поступила 28.04.2017

УДК 691.3:666.97

О. Е. Хотянович¹, И. А. Белов²¹Белорусский государственный технологический университет²ГП «Институт НИИСМ»**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЫЛИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
КРЕМНЕФТОРИДА ЦИНКА**

В работе исследуется процесс получения кремнефторида цинка из отечественного техногенного сырья. Установлены закономерности синтеза, обеспечивающие максимальный выход кристаллического кремнефторида цинка. Оптимальными параметрами технологического процесса являются: концентрация кремнефтористоводородной кислоты – 18–22 мас. %; избыток кремнефтористоводородной кислоты против стехиометрического количества – 3–5 мас. %; температура синтеза – 70–80°C; температура выпаривания – 60–80°C. Согласно данным рентгенофазового и химического анализов, полученный продукт содержит 87–91% $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 8–12% $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Разработанный технологический режим получения кремнефторида цинка позволяет производить продукт, по качеству не уступающий известным отечественным («Сифтом») и импортным («Burke-0-Lith») аналогам.

Ключевые слова: кремнефтористоводородная кислота, пыль газоочистки металлургического завода, синтез, кремнефторид цинка.

О. Е. Khotyanovich¹, I. A. Belov²¹Belarusian State Technological University²SE “NIISM Institute”**INVESTIGATION OF THE METALLURGICAL DUST UTILIZATION
FOR THE ZINC FLUOROSILICATE PRODUCTION**

In the article, the process of zinc fluorosilicate obtaining from domestic technogenic raw materials is studied. The regularities of synthesis ensuring the maximum yield of crystalline zinc fluorosilicate are established. The optimum parameters of the technological process are: concentration of silicofluoric acid – 18–22% by weight; excess fluorosilicic acid against the stoichiometric amount – 3–5% by weight; the synthesis temperature is 70–80°C; the evaporation temperature is 60–80°C. According to the data of X-ray phase and chemical analysis, the obtained product contains 87–91% $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 8–12% $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The developed technological mode of obtaining zinc fluorosilicate allows to get a quality product not inferior of imported analogues.

Key words: hexafluorosilicic acid, dust of gas cleaning of a metallurgical plant, synthesis, zinc fluorosilicate.

Введение. В настоящее время в Республике Беларусь потребность в высокоэффективных химических добавках, обеспечивающих повышение долговечности бетона, удовлетворяется в основном за счет импорта. Ранее на ОАО «Гомельский химический завод» для улучшения свойств бетона производился пропиточный состав «Сифтом» на основе кремнефторида магния, технология которого была разработана в Белорусском государственном технологическом университете [1–4]. Особенностью данной технологии является использование импортного каустического магнезита марки ПМК-75, полученного в результате улавливания пыли, образующейся при производстве спеченного периклазового порошка на ОАО «Комбинат «Магнезит» (Россия), и кремнефтористоводородной кислоты с концентрацией 12–16%, которая является побочным продуктом производ-

ства экстракционной фосфорной кислоты на ОАО «Гомельский химический завод». Стоимость каустического магнезита марки ПМК-75 в настоящее время составляет примерно 330 долл. США за тонну без учета транспортных расходов, что существенно удорожает конечный продукт. Авторами [5] в качестве исходного компонента предложено использовать брусит, что является нецелесообразным ввиду отсутствия его в Беларуси. Кроме того, применение кремнефтористоводородной кислоты с указанной концентрацией приводит к образованию низкоконтрированных растворов кремнефторида магния, что влечет за собой увеличение расходов на энергоресурсы при выделении кристаллического продукта.

Анализ литературных данных показал, что наряду с кремнефторидом магния для поверхностной обработки бетона успешно применяется

кремнефторид цинка. Для получения указанного материала предлагается использовать пыль газоочистки ОАО «Белорусский металлургический завод» – управляющая компания холдинга «Белорусская металлургическая компания», которая характеризуется постоянством химического состава (табл. 1), и кремнефтористоводородную кислоту с концентрацией 40–45 мас. %, образующуюся на ОАО «Стеклозавод «Неман».

В настоящее время пыль газоочистки металлургического завода применяется в производстве портландцементного клинкера на ОАО «Белорусский цементный завод» в качестве железосодержащей корректирующей добавки. Однако вследствие высокого содержания оксида цинка в пыли качество цемента является крайне не стабильным.

Обзор литературных и патентных источников показал, что в отличие от других фторсодержащих солей кремнефториды двухвалентных металлов, в частности кремнефториды цинка, магния и кальция, относятся к числу мало изученных соединений. Имеющиеся публикации [6–17] носят не полный, а порой и противоречивый характер.

Таким образом, целью настоящего исследования является разработка технологических параметров синтеза кремнефторида цинка из техногенного сырья и получение железосодержащего сырья, которое может быть использовано в производстве портландцементного клинкера и расширяющих сульфоферритных добавок для растворов и бетонов.

Результаты исследований. Разработка режима синтеза кремнефторида цинка велась, варьируя следующими технологическими параметрами: концентрациями реагентов и их соотношением, температурой синтеза и выпаривания раствора, порядком сливания реагентов –

водной суспензии пыли газоочистки и раствора кремнефтористоводородной кислоты. Синтез кремнефторида цинка проводили в трехгорлой колбе, помещенной в термостат, что обеспечивало постоянство заданных температурных параметров. Последовательность операций синтеза была следующей: в реакционный сосуд заливали расчетное количество кремнефтористоводородной кислоты, взятой с избытком против стехиометрии. При постоянном перемешивании в кислоту в один прием вводили пыль газоочистки. Полученную суспензию разделяли фильтрованием, после чего фильтрат упаривали на водяной бане. Кристаллический продукт подвергали сушке в сушильном шкафу до постоянной массы.

Идентификацию целевого продукта производили химическим и рентгенофазовым анализами (дифрактометр ДРОН-3 с излучением CuK_α) и ИК-спектроскопией (спектрограф SPEKORD-751R).

На первом этапе ставили задачу выяснить роль концентрации кремнефтористоводородной кислоты на выход кремнефторида цинка. Температура синтеза 25°C и избыток кремнефтористоводородной кислоты против стехиометрического количества 2 мас. % поддерживались постоянными. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Из представленных результатов видно, что наиболее предпочтительной является концентрация кремнефтористоводородной кислоты 18–22 мас. %. При ее увеличении свыше 25 мас. % в процессе синтеза образуется суспензия кристаллов кремнефторида цинка в его насыщенном растворе, что затрудняет разделение целевого продукта от нерастворимого в кислоте остатка.

Таблица 1

Химический состав пыли газоочистки ОАО «Белорусский металлургический завод»

Оксиды	ZnO	FeO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	Прочие
Содержание, мас. %	43,0–47,0	38,0–40,0	4,0–6,0	1,5–3,0	0,5–2,0	0,5–2,0	3,0–5,0

Таблица 2

Влияние концентрации кремнефтористоводородной кислоты на выход кремнефторида цинка

Концентрация H ₂ SiF ₆ , мас. %	Выход кремнефторида цинка, мас. %	Примечание
5	88,9	Выпадение кристаллов ZnSiF ₆ · 6H ₂ O из его раствора не обнаружено
10	90,1	
15	91,7	
20	92,2	
25	–	Высокая вязкость суспензии. Перемешивание затруднительно. Наблюдается выпадение кристаллов ZnSiF ₆ · 6H ₂ O
30	–	
35	–	
40	–	
45	–	

На следующем этапе работы оценивали влияние порядка сливания исходных реагентов на выход кремнефторида цинка. Температура синтеза 25°C , концентрация кремнефтористоводородной кислоты 20 мас. % и ее избыток против стехиометрического количества 2 мас. % поддерживались постоянными.

Для получения кремнефторида цинка использовали суспензию пыли газоочистки различной концентрации. Реагент вводили в реактор в один прием. Результаты изучения порядка сливания исходных компонентов на выход кремнефторида цинка представлены в табл. 3, из которой видно, что при одинаковых концентрационных параметрах синтеза применение порядка сливания компонентов, предусматривающего введение кремнефтористоводородной кислоты в водную суспензию пыли газоочистки, в большинстве случаев приводит к снижению выхода $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Очевидно, это связано с протеканием процесса образования кремнефторида цинка в две стадии. В начальный момент времени раствор пересыщен ионами Zn^{2+} по отношению к ионам SiF_6^{2-} , в результате чего образуется фторид цинка. Впоследствии раствор пересыщается ионами SiF_6^{2-} , что приводит к образованию кремнефторида цинка. Однако до 3% фторида цинка остается, что снижает выход кристаллического кремнефторида цинка и загрязняет его продуктами синтеза. При обратном порядке сливания реагентов образование кремнефторида цинка протекает в одну стадию.

Осуществление обратного порядка сливания реагентов, а именно введение в раствор ки-

слоты суспензии пыли газоочистки, затрудняет равномерное дозирование последней. Исходя из вышеизложенного, дальнейшие исследования по изучению режима синтеза кремнефторида цинка проводились при смешивании исходных компонентов, предполагающем добавление порошкообразной пыли газоочистки в раствор кремнефтористоводородной кислоты, что обеспечивает максимальный выход целевого продукта и упрощает аппаратное оформление технологического процесса за счет исключения стадии приготовления водной суспензии пыли газоочистки.

Из литературных и патентных источников известно, что на выход солей щелочноземельных металлов кремнефтористоводородной кислоты оказывает влияние соотношение реагентов. Таким образом, следующим этапом работы явилось изучение влияния соотношения реагентов на выход целевого продукта. Для этого варьировали избыток кремнефтористоводородной кислоты против стехиометрического количества от 0 до 8 мас. %. Зависимость выхода кремнефторида цинка от избытка против стехиометрически необходимого количества кремнефтористоводородной кислоты приведена в табл. 4.

Видно, что с увеличением избытка кислоты до 4–6 мас. % выход кремнефторида цинка растет. Объяснить это можно тем, что в системе $\text{ZnSiF}_6 - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ при повышении содержания свободной кремнефтористоводородной кислоты в маточном растворе снижается растворимость кремнефторида цинка [14, 15], а это в свою очередь положительно сказывается на выходе $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3

Зависимость выхода кремнефторида цинка от порядка сливания реагентов

Концентрация суспензии пыли газоочистки, мас. %	Выход кремнефторида цинка при порядке сливания, мас. %	
	прямой (добавление кремнефтористоводородной кислоты к суспензии пыли газоочистки)	обратный (внесение в кремнефтористоводородную кислоту суспензии пыли газоочистки)
5	87,8	92,0
10	89,0	92,3
20	91,1	93,3

Таблица 4

Влияние технологических параметров синтеза на выход кремнефторида цинка

Избыток кремнефтористоводородной кислоты против стехиометрического количества, мас. %	Выход кремнефторида цинка, %, при температуре синтеза, $^{\circ}\text{C}$				
	30	50	70	90	110
0	78,6	87,3	89,7	88,4	85,1
2	82,4	88,5	92,2	90,3	86,2
4	83,6	89,7	92,6	90,8	86,5
6	83,8	91,9	92,7	91,0	88,3
8	83,9	90,7	92,6	90,4	88,1

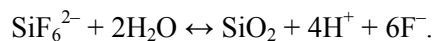
Применение избытка кремнефтористоводородной кислоты более 6 мас. % не оказывает существенного влияния на выход кремнефторида цинка. На основании данных по изучению зависимости выхода продукта реакции от стехиометрии сделан вывод о необходимости применения избытка кремнефтористоводородной кислоты при синтезе кремнефторида цинка, так как в данном случае реакция при прочих равных условиях протекает более полно и согласуется с литературными источниками [14, 15].

Рентгенографический анализ образца, полученного по оптимальному режиму, показал, что основной фазой является кремнефторид цинка ($d = 4,67; 4,13; 2,92; 2,60; 1,89; 1,73$ Å), и в качестве примеси присутствует кремнефторид кальция ($d = 5,30; 4,85; 4,25; 3,44; 3,31; 2,29$ Å). На ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения в интервалах $450\text{--}770\text{ см}^{-1}$, $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ и $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, которые характерны для $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [18]. По результатам химического анализа полученный продукт содержит $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 87–91%, $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8–12%. Значение содержания основного вещества хорошо согласуется с расчетным.

При изучении влияния температуры реакционной смеси на выход кремнефторида цинка варьировали температурой в диапазоне от 30 до 110°C . При температуре выше 110°C синтез не проводился, так как начинает протекать гидролиз кремнефторида цинка с образованием фторида цинка и кремневой кислоты [6, 8, 19, 20]. Было установлено, что в ходе синтеза при различных температурах выход кремнефторида цинка изменяется (табл. 4). Как видно из представленных данных, при повышении температуры реакционной смеси до $70\text{--}80^\circ\text{C}$ и сохранении неизменными всех остальных параметров синтеза выход кремнефторида цинка увеличивается, при дальнейшем же росте температуры наблюдается его снижение. Это связано с тем, что повышение температуры от 30 до 70°C приводит к увеличению выхода кремнефторида цинка, поскольку температурный фактор при синтезе хорошо растворимых веществ играет весьма значительную роль [21] вследствие того, что скорость образования малорастворимых веществ пропорциональна величине e^{-T} , в то время как для систем хорошо растворимых веществ эта величина пропорциональна $e^{-1/T}$ [22].

При дальнейшем повышении температуры до 90°C и более, несмотря на уменьшение вязкости и снижение диффузионных торможений на пути проникновения кислоты в глубь частиц цинксоодержащего компонента, наблюдается снижение выхода кремнефторида цинка. Объяснить это можно тем, что при температу-

рах выше 90°C кремнефторид цинка подвергается гидролитическому разложению с образованием аморфного оксида кремния и фторида цинка, наличие последнего регистрируется рентгенографически. Кроме того, содержащиеся в растворе ионы SiF_6^{2-} также неустойчивы и склонны к гидролизу по реакции

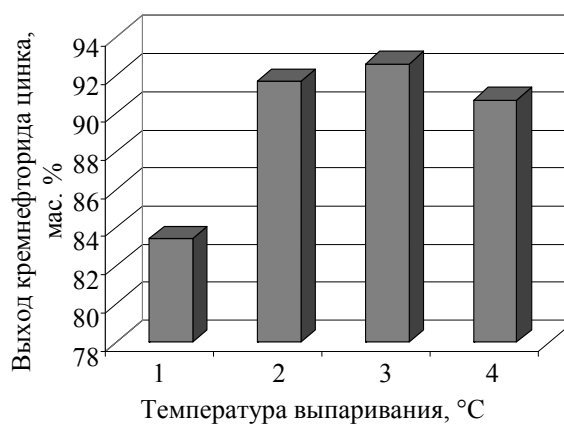


В образце, полученном при температуре 90°C , на рентгенограмме присутствуют дифракционные максимумы, соответствующие кремнефториду цинка и фториду цинка, что свидетельствует о протекании процесса гидролиза. Полученные экспериментальные данные хорошо коррелируют с результатами работы [18]. На рентгенограмме образца, полученного при температуре 70°C , видно, что основной фазой является кремнефторид цинка ($d = 4,67; 4,13; 2,92; 2,60; 1,89; 1,73$ Å). Таким образом, оптимальная температура синтеза кремнефторида цинка – $70\text{--}80^\circ\text{C}$, при которой при прочих равных условиях достигается максимальный выход (до 92 мас. %) кремнефторида цинка.

При выделении кристаллического кремнефторида цинка из раствора исследовали влияние температуры выпаривания на его выход. Как было отмечено выше, при температуре более 90°C кремнефторид цинка подвергается гидролитическому разложению, поэтому для выделения продукта в кристаллическом виде процесс выпаривания осуществляется при температуре ниже указанной.

При изучении влияния температуры выпаривания раствора кремнефторида цинка на выход кристаллов $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ варьировали температуру выпаривания в диапазоне от 30 до 90°C .

Из рисунка видно, что с повышением температуры выпаривания увеличивается выход кристаллического кремнефторида цинка.



Влияние температуры выпаривания раствора кремнефторида цинка на выход кристаллического продукта:
1 – 30°C ; 2 – 50°C ; 3 – 70°C ; 4 – 90°C

Можно предположить, что рост температуры увеличивает скорость образования зародышей кристаллов не только вследствие уменьшения их критического размера, но и в результате уменьшения гидратации ионов, что облегчает их объединение в зародыши. Кроме того, с повышением температуры снижается поверхностное натяжение на границе между раствором и образующимися зародышами, а следовательно, уменьшается и работа, необходимая для их образования [21].

Заключение. На основании проведенных исследований оптимизирован режим синтеза

кремнефторида цинка из техногенного сырья. Установлено, что оптимальными параметрами синтеза являются: концентрация кремнефтористоводородной кислоты – 18–22 мас. %; избыток кремнефтористоводородной кислоты против стехиометрического количества – 3–5 мас. %; температура синтеза – 70–80°C; температура выпаривания – 60–80°C.

Разработанный технологический режим получения кремнефторида цинка позволяет производить продукт, по качеству не уступающий известным отечественным («Сифтом») и импортным («Burke-0-Lith») аналогам.

Литература

1. Хотянович О. Е., Кузьменков М. И. Флюатирование – эффективный способ повышения эксплуатационных свойств бетона // Строительная наука и техника. 2011. № 4 (37). С. 21–24.
2. Способ получения гексафторсиликата магния: пат. 7658 Респ. Беларусь, МПК7 С 01В 33/10 / М. И. Кузьменков, О. Е. Трахимчик, А. А. Людков, В. Е. Первинкин, В. А. Самсонов, А. М. Козлова; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. № а 20030011; заявл. 08.01.2003; опубл. 13.09.2005.
3. Трахимчик О. Е. Повышение эксплуатационных свойств бетона обработкой растворами на основе гексафторсиликата магния: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11; 05.17.01. Минск, 2006. 261 л.
4. Хотянович О. Е. Флюат на основе гексафторсиликата цинка для повышения долговечности бетона // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы X Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 15–16 окт. 2013 г. Минск, 2014. С. 230–235.
5. Кузьменков М. И., Кузьменков Д. М., Велюго Ю. В. Белорусская высокоэффективная кольматирующая добавка для поверхностной и объемной обработки железобетона // Инновации в бетоне-ведении, строительном производстве и подготовке инженерных кадров: сб. ст.: в 2 ч. Минск, 2016. С. 125–127.
6. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1956. 719 с.
7. Габриелова М. Г., Морозова М. А. Производство неорганических ядохимикатов. М.: Химия, 1964. 354 с.
8. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1961. 407 с.
9. Зайцев В. А., Новиков А. А., Родин В. И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М.: Химия, 1982. 248 с.
10. Габриелова М. Г. Кремнефториды магния, кальция и цинка // Исследования по прикладной химии: сб. ст. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 244–248.
11. Лопаткина Г. А., Колосова Т. Н. Получение чистых кремнефторидов магния и цинка // Журнал прикладной химии. 1969. № 3. С. 684–686.
12. Песина Э. Я. Кремнефториды // Фторсоли: Обзорная информация. Прикладная химия. М.: НИИТЭХИМ, 1978. С. 4–12.
13. Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор: Химия и применение. М.: Мир, 1982. 211 с.
14. Лопаткина Г. А., Колосова Т. Н., Грозных М. А. Получение технического кремнефторида магния из концентрированной кремнефтористоводородной кислоты // Журнал прикладной химии. 1968. № 7. С. 1608–1611.
15. Исследование процесса термического разложения кремнефторида магния в распылительном реакторе / Т. Н. Колосова [и др.] // Журнал общей химии. 1972. № 12. С. 1052–1056.
16. Способ получения кремнефторидов магния и цинка: а. с. 224496 СССР, МКИ5 С 01В 33/10 / Г. А. Лопаткина, Т. Н. Колосова, Т. А. Грозных, П. В. Вандышева. № 1096893/23-26; заявл. 11.08.66; опубл. 12.08.68.
17. Способ получения фтористых и кремнефтористых солей: а. с. 538983 СССР, МКИ5 С 01В 9/08, 33/10 / В. С. Калач, Н. С. Богданова, Т. К. Михалева. № 2029805/26; заявл. 03.06.74; опубл. 15.12.76.
18. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп / Р. Л. Давидович [и др.]. М.: Наука, 1972. 252 с.
19. Евстропьев К. С., Торопов Н. А. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Госстройиздат, 1956. 248 с.
20. Островская Т. В., Амирова С. А. Дегидратация и термическое разложение гексафторсиликатов // Изв. вузов СССР. Сер. Химия и химическая технология. 1967. № 4. С. 371–374.

21. Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. 304 с.

22. Буянов Р. А., Криворучко О. П. Разработка теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов металлов и научных основ приготовления катализаторов из веществ этого класса // Кинетика и катализ. 1976. № 3. С. 765–775.

References

1. Khotyanovich O. E., Kuz'menkov M. I. Surface treatment is an effective way to improve the performance of concrete. *Stroitel'naya nauka i tekhnika* [Building science and technology], 2011, no. 4 (37), pp. 21–24 (In Russian).
2. Kuz'menkov M. I., Trakhimchik O. E. *Sposob polucheniya geksaftorsilikata magniya* [Process for the preparation of magnesium fluorosilicate]. Patent BY, no. 7658, 2005.
3. Trakhimchik O. E. *Povysheniye ekspluatatsionnykh svoystv betona obrabotkoy rastvorami na osnove geksaftorsilikata magniya. Dis. kand. tekhn. nauk* [Increase of operational properties of concrete by treatment with solutions based on magnesium fluorosilicate. Kand. Diss.]. Minsk, 2006. 261 p.
4. Khotyanovich O. E. [Fluats based on fluosilicates of zinc to enhance the durability of concrete]. *Materialy X Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii (Energo- i materialosberegayushchiye ekologicheski chistyye tekhnologii)* [X International Scientific and Technical Conference (Energy and material-saving environmentally friendly technologies)]. Minsk, 2014, pp. 230–235 (In Russian).
5. Kuz'menkov M. I., Kuz'menkov D. M., Velyugo Yu. V. Belarusian high-efficiency collation additive for surface and bulk processing of reinforced concrete. *Innovatsii v betonovedenii, stroitel'nom proizvodstve i podgotovke inzhenernykh kadrov: sbornik statey* [Innovations in concrete, construction and engineering training: digest of articles]. Minsk, 2016, pp. 125–127 (In Russian).
6. Ryss I. G. *Khimiya ftora i ego neorganicheskikh soedineniy* [Chemistry of fluorine and its inorganic compounds]. Moscow, Gosudarstvennoye nauchno-tekhnicheskoye izdatel'stvo khimicheskoy literatury Publ., 1956. 719 p.
7. Gabrielova M. G., Morozova M. A. *Proizvodstvo neorganicheskikh yadokhimikatov* [Production of inorganic pesticides]. Moscow, Khimiya Publ., 1964. 354 p.
8. Pozin M. E. *Tekhnologiya mineral'nykh soley* [Technology of mineral salts]. Leningrad, Khimiya Publ., 1961. 407 p.
9. Zaytsev V. A., Novikov A. A., Rodin V. I. *Proizvodstvo ftoristykh soedineniy pri pererabotke fosfatnogo syr'ya* [Production of fluoride compounds during processing of phosphate raw materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1982. 248 p.
10. Gabrielova M. G. Magnesium, calcium and zinc fluorosilicates. *Issledovaniya po prikladnoy khimii: sbornik statey* [Research in Applied Chemistry: digest of articles]. Moscow, Izdatel'stvo AN SSSR Publ., 1955, pp. 244–248 (In Russian).
11. Lopatkina G. A., Kolosova T. N. Preparation of pure magnesia and zinc fluorosilicates. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 1969, no. 3, pp. 684–686 (In Russian).
12. Pesina E. Ya. Silic fluorides. *Ftorsoli: Obzornaya informatsiya. Prikladnaya khimiya* [Fluorosols. Applied chemistry]. Moscow, NIITEKhim Publ., 1978, pp. 4–12 (In Russian).
13. Isikava N., Kobayasi E. *Ftor: Khimiya i primeneniye* [Fluoride: Chemistry and Applications]. Moscow, Mir Publ., 1982. 211 p.
14. Lopatkina G. A., Kolosova T. N., Groznykh M. A. Production of technical magnesium fluorosilicate from concentrated fluorosilicic acid. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 1968, no. 7, pp. 1608–1611 (In Russian).
15. Kolosova T. N., Lopatkina G. A., Vaysbeyn M. M., Zakutinskiy V. L. Investigation of the process of thermal decomposition of magnesium fluorosilicate in a spray reactor. *Zhurnal obshchey khimii* [Journal of General Chemistry], 1972, no. 12, pp. 1052–1056 (In Russian).
16. Lopatkina G. A., Kolosova T. N., Groznykh T. A., Vandysheva P. V. *Sposob polucheniya kremneftoridov magniya i tsinka* [Method for the production of magnesium and zinc fluorosilicate]. Copyright certificate of the USSR, no. 224496, 1968.
17. Kalach V. S., Bogdanova N. S., Mikhaleva T. K. *Sposob polucheniya ftoristykh i kremneftoristykh soley* [Method for obtaining fluorine and fluorosilicate salts]. Copyright certificate of the USSR, no. 538983, 1976.
18. Davidovich R. L., Kaydalova T. A., Levchishina T. F., Sergienko V. I. *Atlas infrakrasnykh spektrov pogloshcheniya i rentgenometricheskikh dannykh kompleksnykh ftoridov metallov IV i V grupp* [Atlas of infrared absorption spectra and X-ray data of complex fluorides of metals of groups IV and V]. Moscow, Nauka Publ., 1972. 252 p.

19. Evstrop'yev K. S., Toropov N. A. *Khimiya kremniya i fizicheskaya khimiya silikatov* [Chemistry of silicon and physical chemistry of silicates]. Moscow, Gosstroyizdat Publ., 1956. 248 p.

20. Ostrovskaya T. V., Amirova S. A. Dehydration and thermal decomposition of fluorosilicate. *Izvestiya vuzov SSSR. Ser. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Proceedings of the USSR universities. Ser. Chemistry and Chemical Engineering], 1967, no. 4, pp. 371–374 (In Russian).

21. Matusevich L. N. *Kristallizatsiya iz rastvorov v khimicheskoy promyshlennosti* [Crystallization from solutions in the chemical industry]. Moscow, Khimiya Publ., 1968. 304 p.

22. Buyanov R. A., Krivoruchko O. P. Development of the theory of crystallization of sparingly soluble metal hydroxides and the scientific basis for the preparation of catalysts from substances of this class. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and catalysis], 1976, no. 3, pp. 765–775 (In Russian).

Информация об авторах

Хотянович Оксана Евгеньевна – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: okhotyanovich@rambler.ru

Белов Иван Афанасьевич – кандидат химических наук, заведующий НИЛ бетонов и композиционных строительных материалов. ГП «Институт НИИСМ» (220014, г. Минск, ул. Минина, 23, Республика Беларусь). E-mail: beton2007@yandex.ru

Information about the authors

Khotyanovich Oksana Evgen'yevna – 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: okhotyanovich@rambler.ru

Belov Ivan Afanas'yevich – PhD (Chemistry), Head of the Research Laboratory of Concrete and Composite Building Materials. SE “NIISM Institute” (23, Minina str., 220014, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: beton2007@yandex.ru

Поступила 27.04.2017

УДК 666.189.21

Ю. Г. Павлюкевич, Л. Ф. Папко, Н. Н. Гундилович,
А. Л. Наркевич, И. Ю. Козловская

Белорусский государственный технологический университет

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА НЕПРЕРЫВНОГО СТЕКЛОВОЛОКНА ТИПА Е

Представлены результаты исследования борсодержащих и безборных стекол для производства непрерывного волокна типа Е, полученных на основе систем $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

По результатам изучения процессов стеклообразования при синтезе боросиликатных стекол установлено, что с повышением содержания оксида бора температура получения гомогенного расплава снижается от 1400 до 1300°C. При синтезе безборного стекла процессы стеклообразования завершаются при температуре 1400–1450°C. При переходе от борсодержащих к безборным составам стекол возрастает высокотемпературная вязкость и верхняя температура кристаллизации, что требует повышения температуры формования непрерывного волокна на 60–80°C.

При испытаниях стеклоровингов различных производителей, полученных на основе безборного и борсодержащего Е-стекла, установлено, что состав волокна типа Е не оказывает влияния на показатели их прочности, в том числе после воздействия воды и щелочного раствора.

На основании расчета критерия C , характеризующего выброс загрязняющих веществ на стадиях подготовки шихты и варки стекла в рекуперативной печи, в том числе с использованием принудительного кислородного дутья, проведена оценка экологии производства борсодержащего и безборного стекла Е.

Ключевые слова: непрерывное стекловолокно, боросиликатное стекло, синтез стекла, вязкость, прочность, экология производства.

Yu. G. Pavlyukevich, L. F. Papko, N. N. Gundilovich,
A. L. Narkevich, I. Yu. Kozlovskaya

Belarusian State Technological University

TECHNOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL ASPECTS OF THE PRODUCTION OF CONTINUOUS GLASS FIBER TYPE E

The results of the investigation of glasses for continuous E-type fibers obtained on the basis of $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ and $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ systems are presented.

According to the results of studying the processes of glass formation in the synthesis of borosilicate glasses, it was established that with increasing boron oxide content, the temperature of obtaining a homogeneous melt decreases from 1400 to 1300°C. In the synthesis of boronless glass, the processes of glass formation terminate at a temperature of 1400–1450°C. When transitioning from boron-containing to boronless glass formulations for the production of continuous fiber, the high-temperature viscosity, the upper crystallization temperature, increases, which requires an increase in the molding temperature of the fiber by 60–80°C.

In the study of glass roving from different producers, it has been established that the composition of the fiberglass type E does not affect the strength, including after water and an alkaline solution treatment.

Based on the calculation of criterion C , which characterizes the emission of pollutants in the stages of charge preparation and glass melting in a recuperative furnace, including using forced oxygen blasting, an assessment of the ecology of production of boron-containing and boronless glass E was carried out.

Key words: continuous fiberglass, borosilicate glass, glass synthesis, viscosity, strength, ecology of production.

Введение. Непрерывное стекловолокно типа Е сочетает высокие показатели механической прочности и диэлектрических свойств с реологическими свойствами, обеспечивающими стабильный процесс формования волокна в широком диапазоне линейной плотности. Универсальность свойств данного волокна обеспечивает ему широкую область применения.

Производителями непрерывного стекловолокна выпускается два вида волокна типа Е (борсодержащее и безборное), полученных на основе систем $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ соответственно.

Совершенствование составов стекла типа Е связано с решением технологических и экологических проблем при производстве волокна, а также

со снижением стоимости сырья. Наиболее распространенные бесщелочные алюмоборосиликатные стекла типа Е имеют следующий химический состав, мас. %: SiO_2 – 52–56; Al_2O_3 – 12–16; B_2O_3 – 5–10; MgO – 0–5; CaO – 16–25; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0–2; TiO_2 – 0–1,5; Fe_2O_3 – 0–0,8; F^- – 0–1 [1, 2].

Разработка безборных составов стекла для электроизоляционного волокна типа Е направлена в первую очередь на решение экологических проблем, связанных с улетучиванием соединений бора, которое может составлять до 15 мас. %. Безборные составы стекол типа Е включают, мас. %: SiO_2 – 54–65; Al_2O_3 – 9–15; MgO – 0–4; CaO – 17–25; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0–2; F^- – 0–0,5. Для регулирования технологических свойств в составы стекол вводятся также TiO_2 , Li_2O , ZnO , BaO , SrO . Наиболее известным безборным волокном типа Е является волокно Advantex фирмы Owens Corning Corp. [2, 3].

Цель настоящей работы заключается в комплексной оценке технологических и физико-химических свойств борсодержащих и безборных стекол типа Е, а также экологии производства непрерывного волокна на их основе. Проведение таких исследований является важным для рационального выбора состава стекла при производстве непрерывного волокна.

Основная часть. Для сравнительного анализа технологических свойств стекол для стекловолокна типа Е синтезированы боросиликатные и безборные стекла. Состав боросиликатных стекол включает, мас. %: SiO_2 – 53,6–58,0; Al_2O_3 – 14,2; B_2O_3 – 3,1–9,0; MgO – 1,4–2,7; CaO – 19,55–22,35; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0,5; Fe_2O_3 – 0,15; F^- – 0,3. В качестве борсодержащего сырья использовали Colemanite 75 MICRON.

Безборные стекла типа Е содержат, мас. %: SiO_2 – 60,0–61,4; Al_2O_3 – 12,0–13,3; MgO – 2,6–2,9; CaO – 22,3–22,9; TiO_2 – 0–0,4; Fe_2O_3 – 0,3; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0,8.

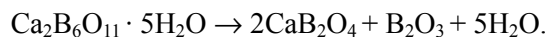
Для исследования процессов стекловарения при синтезе опытных стекол проводили позиционную термическую обработку шихты в интервале температур 700–1500°C в электрической и газовой печах периодического действия. Фазовый состав продуктов термообработки шихты определяли по данным рентгенофазового анализа, проводимого на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия шихты выполнялись с использованием термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF (METTLER TOLEDO Instruments) и измерительного блока DSC 404 F3 Pegasus.

Визуальная оценка качества продуктов термообработки борсодержащей шихты показала, что с ростом содержания B_2O_3 от 3,1 до 9,0 мас. % интенсифицируются процессы стеклообразова-

ния, температура получения однородного расплава, не содержащего кристаллических включений и шихтной пены, снижается от 1400 до 1300°C. При идентичных условиях термической обработки процесс стеклообразования при варке безборного стекла завершается при температуре 1450°C.

Сопоставление данных термического и рентгенофазового анализа позволило выявить следующую последовательность фазовых превращений в процессе синтеза стекла, содержащего 9 мас. % B_2O_3 , вводимого Colemanite, и безборного стекла Advantex.

В интервале температур 300–450°C в шихте боросиликатного стекла типа Е происходит разложение основного вещества Colemanite $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по следующей схеме:



Формирование боратов кальция, силикатов кальция и магния начинается вместе с процессами декарбонизации мела и доломита. При температурах 900 и 1100°C рентгенографическим анализом фиксируется наличие бората кальция $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, силиката кальция CaSiO_3 и анортита $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$. Образование эвтектических расплавов между боратом кальция и другими соединениями способствует активному плавлению шихты при температурах выше 1000°C, растворению тугоплавких компонентов системы (SiO_2 , Al_2O_3) вплоть до образования гомогенного расплава при температуре 1300°C.

Следует отметить, что оксид бора в ходе процессов силикато- и стеклообразования в основном находится в химически связанном состоянии: Colemanite $\rightarrow$ борат кальция $\rightarrow$ боросиликат кальция. Это обуславливает снижение высокотемпературной летучести соединений бора. Гравиметрическим методом в серии параллельных опытов установлено, что при использовании Colemanite улетучивание в среднем на 32% меньше, чем при использовании борной кислоты.

В шихте безборного стекла типа Е реакции силикатообразования идут начиная с температуры 630°C. При температурах выше 1100°C обнаруживается пироксен $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Появление эвтектических расплавов и плавление шихты происходит при температурах выше 1100°C. Стеклорасплав становится однородным в температурном интервале 1400–1450°C.

Проведена оценка затрат тепла на варку безборных и боросиликатных Е-стекол по методике, применяемой в теплотехнических расчетах для определения затрат тепла на процесс стеклообразования. Методика включает расчет материального и теплового баланса процесса стекловарения [4, 5].

Согласно расчету, затраты тепла на процесс стеклообразования при прочих равных условиях для безборного стекла составляют 3385,6 кДж/кг стекломассы, что на 14,3% выше, чем для боросиликатного стекла типа Е, затраты тепла для которого составляют 2901,45 кДж/кг стекломассы.

Технологические свойства стекол исследовались методами вискозиметрии, dilatометрии и калориметрии. Вязкость стекол в диапазоне 10^4 – 10^{10} Па · с определялась с применением вискозиметра PPV-1000 фирмы Orton, температуры стеклования и размягчения – с помощью dilatометра DIL 402 PC фирмы Netzsch, показатели кристаллизационной способности – посредством измерительного блока DSC 404 F3 Pegasus.

Установлено, что снижение содержания оксида бора в составе боросиликатных стекол обуславливает закономерный рост вязкости во всем температурном интервале. Градиент вязкости увеличивается с ростом температуры при переходе в жидкотекучее состояние – выше температуры Литтлтона, т. е. при вязкости более $10^{6,6}$ Па · с. При переходе от боросодержащих к безборным составам стекол для производства непрерывного волокна наиболее существенно повышается высокотемпературная вязкость. Температура, соответствующая вязкоточной вязкости 10^2 Па · с, изменяется от 1180 до 1260°C.

Температурный интервал кристаллизации безборных стекол сдвинут в сторону более высоких температур: верхняя температура кристаллизации для стекла состава Advantex составляет 1227°C, в то время как боросиликатного стекла с содержанием оксида бора 9% – 1150°C, что в сочетании с более высокой вязкостью требует повышения температур формирования волокна на 60–80°C.

Анализ данных по составам и свойствам стекловолокна, представленных в работах [1–3], показывает, что температура формирования для боросодержащего стекла составляет 1140–1180°C, для безборного – не менее 1260°C, температура кристаллизации равна 1050–1065 и 1180–1200°C соответственно.

Согласно данным [6], введение в безборную композицию стекла для стекловолокна 1 мас. % оксида бора приводит к снижению температуры формирования на 32°C. Увеличение содержания оксида бора на 1 мас. % в боросиликатных стеклах снижает температуру формирования волокна в среднем на 12°C.

Повышение температуры выработки волокон вызывает увеличение энергозатрат на данной технологической стадии производства, а также интенсифицирует процессы возгонки

и растворения в расплаве стекла платинородиевого сплава – материала фильерных питателей. Повышение температуры на 50°C приводит к увеличению потерь платиновых сплавов от 5–10 до 12–22%.

Для сравнительной оценки стекол типа Е по нормируемым показателям проведены испытания ровингов различных производителей, полученных на основе безборного Е-стекла Advantex и борсодержащего Е-стекла. Разрывная нагрузка при испытаниях борсодержащего стекловолокна марки EC13 2400 составляет 1270 Н, ровинга Advantex марки EC17 2400 – 1260 Н.

Критерием оценки химической стойкости волокон выбрана прочность при растяжении после их обработки в различных средах, что является важным для композитных материалов. В качестве агрессивных сред использовали дистиллированную воду и щелочной раствор с pH 12,9, включающий NaOH и KOH. Выдержку пучков волокон в этих средах проводили в течение 1, 7, 30 и 60 сут. После химической обработки осуществляли испытание на прочность, согласно ГОСТ 6943.5. С учетом коэффициента вариации прочность борсодержащих и безборных волокон до испытаний находится на одном уровне и составляет 2400–2560 МПа.

Результаты определения прочности волокон после выдержки в воде представлены на рис. 1, на котором горизонтальные пунктирные линии показывают интервал значений прочности контрольных образцов, не подвергнутых обработке.

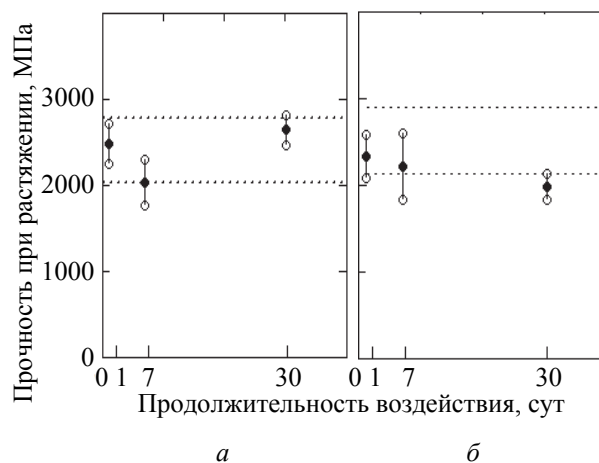


Рис. 1. Прочность боросодержащих (а) и безборных (б) волокон после выдержки в воде

Воздействие воды приводит к практически одинаковому уровню снижения прочности для всех типов волокон (по результатам испытаний после выдержки на протяжении 1 и 7 сут), причем разброс значений увеличивается.

При воздействии щелочного раствора потеря прочности происходит как для безборных, так и для борсодержащих волокон. Степень снижения прочности в обоих случаях существенна и составляет для волокна Advantex и борсодержащего волокна 1,7 и 2,7 раза при выдержке в течение 30 и 60 сут соответственно (рис. 2).

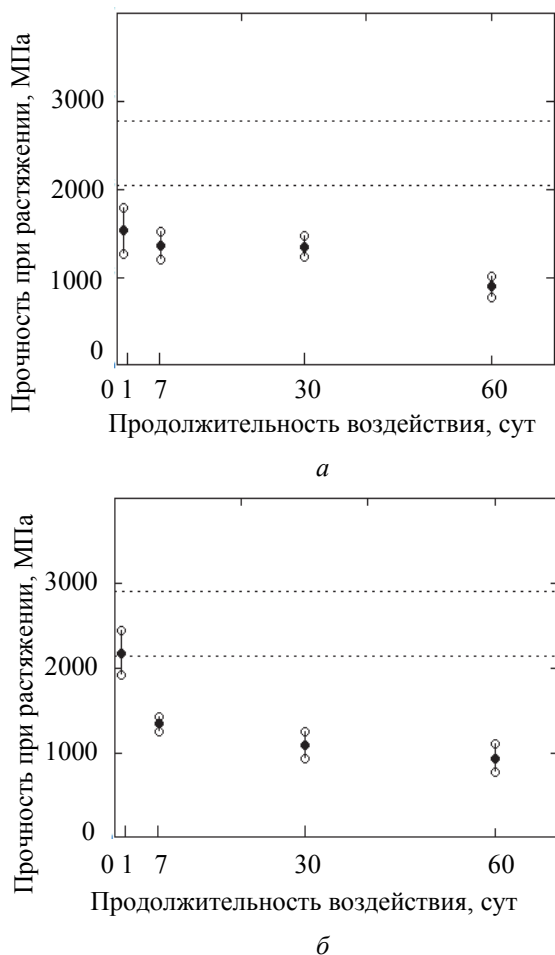


Рис. 2. Прочность борсодержащих (а) и безборных (б) волокон после воздействия щелочного раствора

Потери прочности объясняются повышением количества дефектов на поверхности волокна. Вероятно, причинами дефектов после химического воздействия можно считать нарушение исходной структуры и химического состава волокон.

Для оценки экологии производства стекла типа Е, содержащего 9 мас. % B_2O_3 , и безборного стекла данного типа использована методика, изложенная в [7]. При этом рассмотрены варианты варки борсодержащего и безборного стекол в рекуперативной стекловаренной печи и печи прямого нагрева с принудительным кислородным дутьем.

Для получения сравнительных данных проведен расчет критерия C по формуле

$$C = \sum_{i=1}^n \left(\frac{M_i}{\text{ПДК}_{\text{cc}}} \right)^{\alpha_i},$$

где n – количество загрязняющих веществ, поступающих в атмосферный воздух от стационарных источников выбросов; M_i – масса выброса i -го загрязняющего вещества, кг/т стекла; ПДК_{cc} – значение среднесуточной предельно допустимой концентрации i -го загрязняющего вещества в атмосферном воздухе, мг/м³; α_i – безразмерная константа, позволяющая соотнести степень воздействия i -го загрязняющего вещества с воздействием загрязняющего вещества третьего класса опасности.

Установлено, что наибольшее воздействие на окружающую среду оказывает варка безборного стекла в рекуперативной печи (критерий C составляет 414). Для борсодержащего стекла типа Е данный критерий равен 370, что связано с уменьшением расхода газа и, соответственно, снижением выбросов оксидов азота на стадии варки стекла.

Метод принудительного кислородного дутья позволяет сократить выбросы оксидов азота в среднем на 75%: удельный выброс NO_x сокращается с 9,83 до 1,57 кг/т стекла для боросиликатного стекла и до 1,86 кг/т стекла для безборного стекла. Выбросы оксида бора при производстве стекла типа Е из стекловаренной печи составляют 0,4 кг/т (3,4–12,0% от расчетного критерия C), суммарный вклад соединений бора в расчетный критерий C , включая пыль колеманита, достигает 3,4% при варке стекла в рекуперативной печи и до 33% при варке с принудительным кислородным дутьем. Использование в качестве борсодержащего сырья колеманита вместо борной кислоты уменьшает показатели критерия C на 10 единиц благодаря снижению показателей улетучивания соединений бора.

Таким образом, наибольшее воздействие на окружающую среду оказывает способ варки безборного стекла типа Е в рекуперативной стекловаренной печи. Использование принудительного кислородного дутья при варке стекла позволяет существенно улучшить экологические показатели: критерий C составляет 105 и 84 при варке борсодержащего и безборного стекол соответственно.

Заключение. В результате комплексного исследования стекол для непрерывного электроизоляционного волокна типа Е установлено, что борсодержащее стекло имеет технологические преимущества, связанные с более интенсивным протеканием процессов стекловарения, а процесс его производства по экологическим

показателям сопоставим с показателями производства безборного стекла. Обнаружено, что состав волокна типа Е не оказывает влияния на нормируемые показатели прочности стекло-

вингов. Воздействие воды и щелочного раствора приводит к практически одинаковому уровню снижения прочности для борсодержащих и безборных волокон.

Литература

1. Loewenstein K. L. The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres. L.-N/Y.: Elsevier Amst., 1993. 339 p.
2. Лазорьяк Б. И., Гутников С. И., Селезнев А. Н. Стекланные волокна. М.: МГУ, 2010. 53 с.
3. Wallenberger Frederick T., Paul A. Bingham Paul A. Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications. N/Y.: Springer Science&Business Media, 2009. 451 p.
4. Левченко П. В. Расчеты печей и сушил силикатной промышленности. М.: Стройиздат, 1968. 368 с.
5. Элькин Т. Б. Расчет количества веществ, участвующих в реакциях образования силикатов в процессе варки стекла // Стекло и керамика. 1993. № 8. С. 11–15.
6. Wallenberger F. T., Hicks R. G., Bierhals A. T. Effect of oxides on decreasing melt viscosity and energy demand of E-glass // American Ceramic Society Bulletin. 2006. Vol. 85, no. 2. P. 38–41.
7. Инструкция о порядке отнесения объектов воздействия на атмосферный воздух к определенным категориям: утв. Постановлением М-ва природ. ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь от 29.05.2009 № 30. Минск, 2009. 7 с.

References

1. Loewenstein K. L. The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres. L.-N/Y., Elsevier Amst., 1993. 339 p.
2. Lazoryak B. I., Gutnikov S. I., Seleznev A. N. *Steklyannyye volokna* [Glass fiber]. Moscow, MGU Publ., 2010. 53 p.
3. Wallenberger Frederick T., Paul A. Bingham Paul A. Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications. N/Y., Springer Science&Business Media, 2009. 451 p.
4. Levchenko P. V. *Raschety pechey i sushil silikatnoy promyshlennosti* [Calculations of furnaces and dryers in the silicate industry]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1968. 368 p.
5. El'kin T. B. Calculation of the amount of substances involved in reactions of formation of silicates in the process of cooking glass. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 1993, no. 8, pp. 11–15 (In Russian).
6. Wallenberger F. T., Hicks R. G., Bierhals A. T. Effect of oxides on decreasing melt viscosity and energy demand of E-glass. *American Ceramic Society Bulletin*, 2006, vol. 85, no. 2, pp. 38–41.
7. *Instruktsiya o poryadke otneseniya ob'yektov vozdeystviya na atmosfernyy vozdukh k opredelennym kategoriyam ot 29.05.2009 no. 30* [Instruction on the order of reference of objects of influence on atmospheric air to certain categories no. 30 of May 29, 2009]. Minsk, 2009. 7 p.

Информация об авторах

Павлюкевич Юрий Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pauliukevich@belstu.by

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

Гундилович Николай Николаевич – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kolgund@mail.ru

Наркевич Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: narkevich_ann@belstu.by

Козловская Инна Юрьевна – кандидат технических наук, ассистент кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ikozlovskaya@belstu.by

Information about the authors

Pavlyukevich Yuriy Gennad'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pauliukevich@belstu.by

Papko Lyudmila Fedorovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: papko@belstu.by

Gundilovich Nikolay Nikolaevich – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gundilovich@belstu.by

Narkevich Anna Leonidovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: narkevich_ann@belstu.by

Kozlovskaya Inna Yur'yevna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ikozlovskaya@belstu.by

Поступила 02.05.2017

УДК 666.3-127.7

Ю. Г. Павлюкевич¹, Н. Н. Гундилович¹, Л. Н. Николаевич²¹Белорусский государственный технологический университет²Институт физиологии Национальной академии наук Беларуси**МИКРОФИЛЬТРУЮЩАЯ КВАРЦЕВАЯ КЕРАМИКА
ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ КРОВИ**

Проведены исследования процессов формирования структуры пористой проницаемой кварцевой керамики для фракционирования компонентов крови. Рассмотрен механизм спекания оксидной керамики на основе SiO_2 с использованием полифенилсилоксановой смолы, заключающийся в цементации каркасообразующих частиц по зонам контакта аморфным оксидом кремния, образующимся при пиролизе кремнийорганических соединений. Установлено, что пары воды, формирующиеся при термическом разложении полифенилсилоксана, могут взаимодействовать с оксидом кремния SiO_2 , образуя неассоциированные гидроксильные OH-группы в структуре материала, препятствующие развитию индукционного периода кристаллизации кристабалита и замедляющие его нежелательное образование при термообработке. Подавление кристаллизации кремнезема позволяет достичь высокой механической прочности материала. Полученная при 1200°C двухслойная микрофильтрующая керамика характеризуется открытой пористостью – 27,4–30,1%, коэффициентом проницаемости – $(1,62–1,73) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$, механической прочностью при сжатии – 18–20 МПа, средним эквивалентным диаметром пор – 1–4 мкм.

На базе лаборатории клеточных технологий Института физиологии НАН Беларуси проведены исследования возможности использования двухслойных пористых проницаемых материалов для фракционирования опухолевых клеток, циркулирующих в крови. Установлено, что разработанные материалы не оказывают цитотоксического действия на клетки и позволяют дифференцировать опухолевые клетки по размерам.

Ключевые слова: кварцевая керамика, микрофилтрация, полифенилсилоксан, кристаллизация, проницаемость, многослойная мембрана.

Yu. G. Pavlyukevich¹, N. N. Gundilovich¹, L. N. Nikolaevich²¹Belarusian State Technological University²Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus**MICROFILTRATION QUARTZ CERAMICS
FOR FRACTIONING OF BLOOD COMPONENTS**

The processes of structure formation of a porous permeable quartz ceramics on the basis of quartz glass for microfiltration of blood components. Sintering mechanism of oxide ceramics based on SiO_2 using a polyphenylsiloxane resin has been established, cementation of the structure-forming particles proceeds through contact zones with amorphous silicon oxide formed during pyrolysis of organosilicon compounds. It was found that the water vapor formed during the thermal decomposition of polyphenylsiloxane can interact with SiO_2 , forming non-associated OH-groups in the material structure, which hinders the development of the induction period of crystallobalite crystallization and retards its undesirable formation during heat treatment. Suppression of silica crystallization allows achieving high mechanical strength of the material. Two-layer microfiltration ceramics obtained at 1200°C are characterized by an open porosity of 27.4–30.1%, a permeability coefficient of $(1.62–1.73) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$, a mechanical compressive strength of 18–20 MPa, an average equivalent pore diameter of 1–4 μm .

The feasibility of using two-layer porous permeable materials for the fractionation of cancer blood cells was carried out in the Cell Technologies Laboratory of the NAS of Belarus. It is established that the developed materials do not exert a cytotoxic effect on the cells and allow differentiating blood cells according to their sizes.

Key words: quartz ceramics, microfiltration, polyphenylsiloxane, crystallization, permeability, multi-layer membrane.

Введение. Разработка высокоэффективных материалов для систем фракционирования клеток крови по размерам является одним из актуальных и перспективных направлений развития материаловедения. Производственная трансфузиология нуждается в качественном и безопас-

ном сырье для обеспечения производства препаратов крови. Современные методики разработки противоопухолевых препаратов основаны на выделении целевой группы клеток из крови для изучения непосредственного воздействия препарата на них.

Фракционирование компонентов крови является процессом микрофльтрации, который позволяет отделять частицы размером 0,1–10,0 мкм. При выборе материала для получения пористых проницаемых фильтрующих материалов для микрофльтрации особое внимание уделяется чистоте материала, биоинертности, селективности и механической прочности. Одним из перспективных материалов, обеспечивающих рассмотренные свойства, является кварцевая керамика.

Цель настоящей работы заключается в синтезе, исследовании физико-химических свойств и процессов, происходящих при спекании микрофилтррующих кварцевых керамических материалов для фракционирования компонентов крови.

Основная часть. Разработка новых высокоэффективных микрофилтррующих материалов идет в направлении создания многослойных пористых проницаемых структур, которые в сравнении с традиционными однослойными обладают улучшенными транспортными свойствами, что позволяет значительно повысить эффективность процесса микрофилтррации [1, 2].

Создание многослойных мембранных фильтров включает в себя несколько этапов: получение макропористой подложки и синтез мембранного покрытия.

В качестве наполнителя для синтеза кварцевых керамических пористых проницаемых подложек применялось кварцевое стекло (ГОСТ 2142–90) фракций 63–100, 100–250 и 250–500 мкм, в качестве связующего – полифенилсилоксановая смола.

В работе использовалось кварцевое стекло (ГОСТ 2142–90, Республика Беларусь) производства ОАО «Коралл», получаемое газопламенным методом из жильного кварца. Оно применяется для изготовления труб, капилляров, штабиков, кварцевой оснастки, ситалловых подложек, кварцевых оболочек, пластин, оптических заготовок, смотровых стекол, химико-лабораторной посуды, наконечников и чехлов для термопар и др. Предприятие заинтересовано в расширении области применения производимого кварцевого стекла.

Для введения полифенилсилоксановой смолы использовался лак кремнийорганический марки КО-815 (ГОСТ 11066–74, Россия), представляющий собой смесь раствора полифенилсилоксановой смолы и глифталевого лака в толуоле или ксилоле. Массовая доля нелетучих веществ составляет 33–37%. Условная вязкость при нормальных условиях по вискозиметру ВЗ-1 (сопло 2,5 мм) – 12–16 с.

Кремнийорганический лак в количестве 5–15% смешивался с кварцевым стеклом до образования однородного пресс-порошка. Прессование

осуществлялось на гидравлических прессах при давлении 60 МПа. Образцы подвергались обжигу в лабораторной электрической печи фирмы Nabertherm (Германия) при 1100–1300°C с выдержкой при максимальной температуре на протяжении 1–3 ч.

Для получения мембранного покрытия применялся тонкодисперсный порошок кварцевого стекла, полученный путем мокрого помола стекла фракции 63–100 мкм в планетарной шаровой мельнице RETSCH PM 100 (Германия) в течение 1 ч. Влажность шликера при помоле составляла 40–45%, соотношение мелющих тел к сухой массе размалываемого материала – 1,5 : 1. Полученная суспензия использовалась для нанесения мембранного покрытия на поверхность обожженных подложек. Нанесение покрытия осуществлялось методом окунания путем частичного погружения образца на 3 с в суспензию тонкодисперсного порошка кварцевого стекла. Образец с нанесенным покрытием подвергался сушке в сушилке SNOL (Литва) при температуре 95°C на протяжении 3 ч, затем поступал на обжиг. Обжиг производился в лабораторной электрической печи фирмы Nabertherm при 1200–1300°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч.

Основной трудностью при получении кварцевой керамики является обеспечение высокой механической прочности, которое может осложняться нежелательным процессом кристаллизации кристобалита. Процессы кристаллизации проявляются при температурах обжига более 1100°C, причем с повышением температуры интенсивность процесса возрастает. Образование кристобалита в материале может привести к его разрушению и разупрочнению, вызванному процессами фазообразования и полиморфными превращениями, сопровождающимися объемными изменениями около 5% [3, 4].

Процесс кристаллизации кварцевого стекла происходит в два этапа. На первой стадии тепловой обработки, которая называется индукционным периодом, на поверхности стекла образуются отдельные микроскопические зародыши, наблюдается их рост и слияние, вплоть до образования сплошного кристаллического слоя. Во время второй стадии происходит рост толщины кристаллического слоя [5].

Введение активных добавок, а также наличие примесей в кварцевой керамике оказывает значительное влияние на процессы кристаллизации. Поэтому при выборе связующих веществ и добавок, интенсифицирующих спекание, необходимо рассматривать их влияние во взаимосвязи с кристаллизацией кварцевого стекла. Среди добавок, представляющих интерес при получении кварцевой керамики,

особую группу составляют кремнийорганические соединения.

Для изучения процессов, протекающих при обжиге материала, выполнен термический анализ полифенилсилоксановой смолы. Исследование проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F3 Pegasus (Netzsch, Германия) в интервале температур 30–1300°C, среда – аргон. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии полифенилсилоксановой смолы представлены на рис. 1.

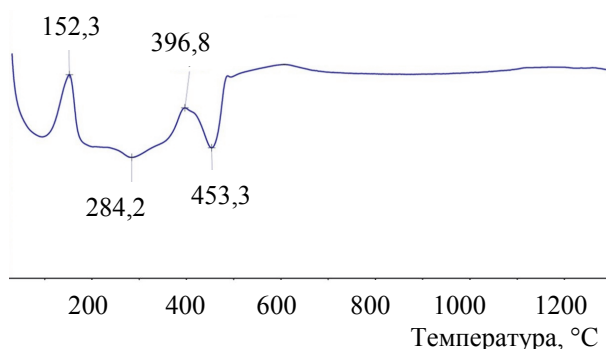
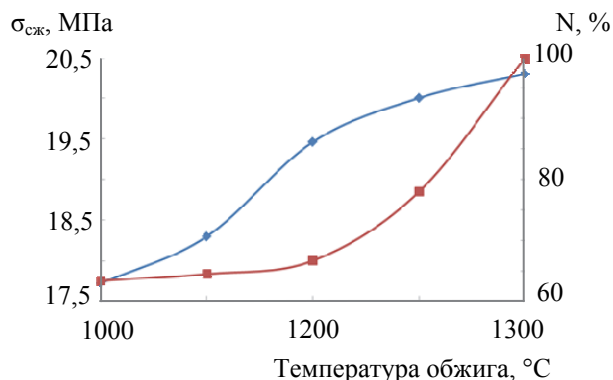


Рис. 1. Дифференциальная сканирующая калориметрия полифенилсилоксановой смолы

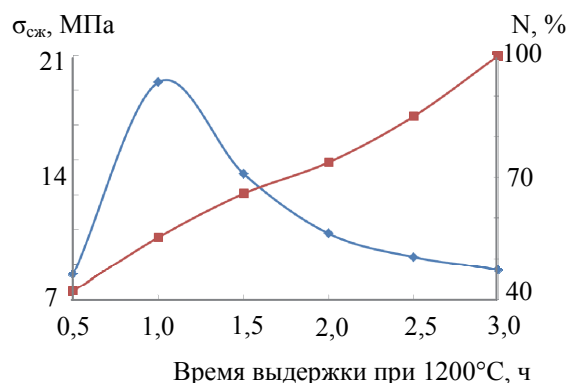
Термический анализ полифенилсилоксановой смолы позволил установить, что в интервале температур 120–200°C наблюдается экзотермический эффект, который объясняется незавершенностью процессов поликонденсации полифенилсилоксанов. При температурах 200–300°C происходит перегруппировка внутри молекул полифенилсилоксанов с выделением летучих циклов, углеводородов и продуктов их диссоциации с образованием твердых жестких остатков неорганических полимеров типа $(\text{SiO}_2)_n$. При дальнейшем нагревании в интервале температур 300–500°C завершаются процессы разложения и выгорания органической части полифенилсилоксановой смолы с образованием оксида кремния SiO_2 . При термическом разложении полифенилсилоксановой смолы оксид кремния переходит из молекулярно-дисперсного в конденсированное состояние. Его осаждение происходит в зоне контакта частиц на вогнутых поверхностях, характеризующихся низким давлением пара над поверхностью, а также отрицательным капиллярным давлением.

Таким образом, механизм спекания кварцевой керамики с использованием полифенилсилоксановой смолы заключается в цементации каркасообразующих частиц по зонам контакта аморфным оксидом кремния, образующимся при пиролизе полифенилсилоксановой смолы.

Установлено, что фазовый состав материала оказывает значительное влияние на механическую прочность при сжатии и определяется режимом обжига. Зависимость механической прочности материала от температуры обжига, продолжительности выдержки и содержания кристаллита представлена на рис. 2.



а



б

- Механическая прочность при сжатии, МПа
- Относительная интенсивность дифракционных максимумов кристаллита, %

Рис. 2. Зависимость механической прочности пористых проницаемых подложек от температуры (а), продолжительности выдержки при обжиге (б) и содержания кристаллита

Увеличение продолжительности обжига от 0,5 до 1,0 ч приводит к росту механической прочности образцов, что обусловлено процессами спекания материала. При дальнейшем увеличении продолжительности выдержки при максимальной температуре интенсивно происходят процессы кристаллизации, протекающие с изменением объема и плотности, что вызывает снижение механической прочности вследствие возникновения внутренних напряжений в материале, которые в случае превышения предела прочности материала обуславливают зарождение и рост трещин. Оптимальное сочета-

ние между физико-химическими свойствами и степенью кристалличности кварцевой керамики обеспечивается при температуре обжига 1200°C и продолжительности обжига 1 ч.

Гидроксильные группы, содержащиеся в полифенилсилоксане, способны оказывать влияние на процессы кристаллизации кварцевого стекла. Пары воды, формирующиеся при пиролизе полифенилсилоксана, могут взаимодействовать с оксидом кремния SiO_2 , образуя устойчивые гидроксильные группы в структуре материала. Рассмотренный процесс протекает на поверхности частиц ввиду низкого значения коэффициента диффузии воды в кварцевом стекле. Известно [5], что увеличение содержания структурной воды в кварцевом стекле приводит к росту кристаллизационной устойчивости материала до температур 1300°C. В области температур выше 1300°C наибольшей кристаллизационной устойчивостью обладают стекла, содержащие низкое количество (около 0,04%) ОН-групп.

С другой стороны, рост парциального давления воды в газовой среде вызывает сокращение индукционного периода и увеличение скорости роста кристаллического слоя на поверхности кварцевого стекла. Для предотвращения нежелательной кристаллизации кристобалита необходимо создать условия, при которых пары воды, образующиеся при пиролизе полифенилсилоксановой смолы, встраиваются в структуру стекла, препятствуя развитию индукционного периода кристаллизации.

Для исследования поведения гидроксильных групп в составе материала проведена инфракрасная спектроскопия образцов пористых проницаемых подложек, полученных с применением полифенилсилоксановой смолы и исходного кварцевого стекла.

Инфракрасные спектры кварцевого стекла и пористого проницаемого кварцевого керамического материала, обожженного при 1200°C, имеют схожий характер. Наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1097–1101 и 467–480 см^{-1} , которые относятся к внутренним активным колебаниям атомов кремнекислородного тетраэдра $[\text{SiO}_4]$, причем первые обусловлены валентными колебаниями, а вторые – деформационными. Из рис. 3 видно, что полоса поглощения кварцевого стекла, относящаяся к валентным колебаниям атомов кремнекислородного тетраэдра 1101 см^{-1} , значительно шире и интенсивнее по сравнению с пористым проницаемым материалом на его основе, что свидетельствует о большем содержании материала с каркасной структурой в составе стекла [6, 7]. Полоса поглощения в высокочастотной области 1097 см^{-1} подтверждает наличие кар-

касной структуры с высокой степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров. Полосы поглощения в области 792–799 см^{-1} обычно связывают с образованием шестичленных кольцевых структур из кремнекислородных тетраэдров. Наличие полос поглощения в области 1199 и 621 см^{-1} характерно для α -кристобалита. Слабые полосы поглощения в области 3357 и 1887 см^{-1} свидетельствуют о присутствии небольшого количества гидроксильных групп в структуре материала. Причем частота 3357 см^{-1} характерна для неассоциированных ОН-групп [6] (рис. 3).

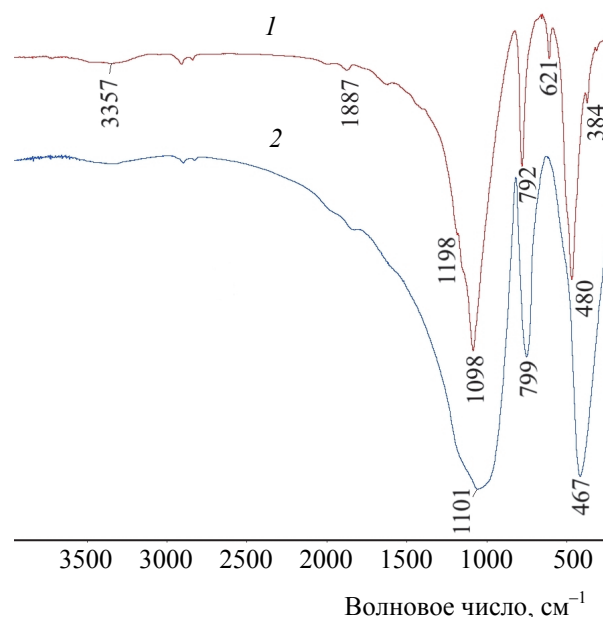


Рис. 3. ИК-спектры пористого проницаемого кварцевого керамического материала (1) и исходного кварцевого стекла (2)

Из рис. 3 видно, что введение полифенилсилоксановой смолы привело к увеличению интенсивности полос поглощения, характерных для гидроксильных групп.

Фракционный состав кварцевого стекла оказывает значительное влияние на открытую пористость и проницаемость подложек. Для подложек, полученных с использованием фракций 250–500 мкм, открытая пористость составила 29,40–30,06%, 100–250 мкм – 27,24–27,99%, 63–100 мкм – 25,60–26,05%. При уменьшении размера применяемой фракции кварцевого стекла наблюдается резкое снижение коэффициента проницаемости пористых проницаемых кварцевых керамических подложек. Так, при фракции кварцевого стекла 250–500 мкм коэффициент проницаемости составил $(5,27–7,12) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$, 100–250 мкм – $(1,73–2,44) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$, 63–100 мкм – $(0,68–1,02) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$. Рост удельной поверхности порошков при снижении размера пор приводит к интенсификации процесса

спекания и снижению открытой пористости материала. Изменение коэффициента проницаемости связано с уменьшением открытой пористости, а также значительным снижением размера пор, которое обуславливает рост гидравлического сопротивления материала.

Результаты определения открытой пористости и коэффициента проницаемости образцов при различном содержании кремнийорганического лака позволяют сделать вывод, что увеличение содержания лака от 5 до 15% в составе керамических масс для получения подложек сопровождается снижением открытой пористости от 22,54 до 20,86% и коэффициента проницаемости от $22,8 \cdot 10^{-16}$ до $7,1 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2$ образцов соответственно (после обжига при 1200°C). Рассмотренное явление объясняется увеличением количества аморфного SiO_2 , образующегося при разложении лака, который заполняет поровое пространство между частицами кварцевого стекла, снижая открытую пористость и проницаемость материала.

Установлено, что повышение температуры обжига материала с 1100 до 1300°C приводит к незначительному снижению открытой пористости от 27,99 до 27,24% и коэффициента проницаемости от $2,44 \cdot 10^{-15}$ до $1,73 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$.

По результатам исследований для получения многослойных мембранных керамических фильтров выбран состав подложки, включающий, мас. %: кварцевое стекло (фракция 100–250 мкм) – 90; лак кремнийорганический – 10. Состав позволяет синтезировать при температуре 1200°C материал, характеризующийся оптимальным сочетанием физико-химических свойств: коэффициент проницаемости – $(2,1\text{--}2,5) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$; открытая пористость – 27,4–30,1%; механическая прочность при сжатии – 18–20 МПа.

Многослойный микрофильтрующий материал получен на основе разработанной подложки оптимального состава в соответствии с описанной выше методикой.

Исследование структуры многослойного пористого проницаемого керамического материала проводилось с применением метода электронной микроскопии, которая осуществлялась на сканирующем электронном микроскопе JEOL 7600F (Япония) с системой химического анализа EDXJED-2201 JEOL.

Из рис. 4 видно, что образец представлен двухслойным пористым материалом. Частицы кварцевого стекла имеют неправильную форму, вследствие чего образуют систему пор щелевидной формы. Поровая структура подложки состоит из взаимосвязанных поровых каналов, средний эквивалентный диаметр которых составляет 10–40 мкм. Мембранное покрытие имеет толщину 150–200 мкм, при этом наблю-

дается проникновение частиц мембранного слоя в поры подложки на глубину 20–40 мкм. Структура мембранного слоя характеризуется большей пористостью в сравнении с подложкой, представлена сетью открытых каналобразующих пор щелевидной формы. Средний эквивалентный диаметр порового канала составляет 1–4 мкм, что позволяет использовать материал для микрофильтрации дисперсных систем (рис. 4).

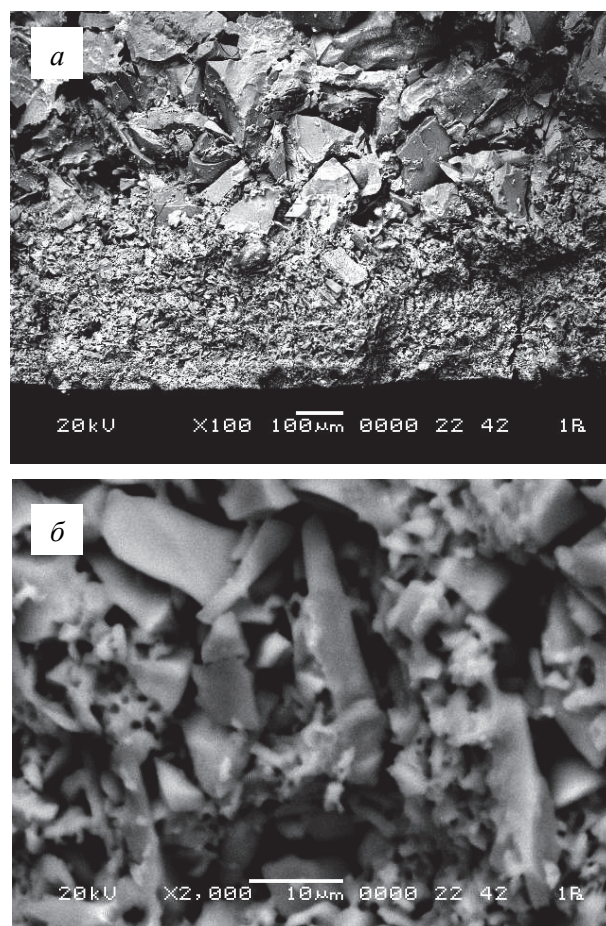


Рис. 4. Структура многослойного микрофильтрующего материала (а) и мембранного покрытия (б)

На базе лаборатории клеточных технологий НАН Беларуси выполнены исследования возможности использования двухслойных пористых проницаемых материалов для фракционирования субпопуляций опухолевых клеток головного мозга. Исследования проводились на образцах двухслойных микрофильтрующих материалов диаметром 25 мм, толщиной 1,5 мм. Материалы синтезированы методом пленочного литья на подложки оптимального состава, толщина микрофильтрующего покрытия составляла 150–200 мкм, размер пор – 4–8 мкм.

На экспериментальной модели глиобластомы человека (клеточная линия глиомы крысы С6)

результаты исследований показали, что пропускание клеток через пористые проницаемые материалы на основе кварцевой керамики не вызывает их гибели по сравнению с контролем. Фракционирование клеток глиомы крысы С6 на субпопуляции проводили поэтапно: 1-й этап – исходную гетерогенную популяцию клеток С6 пропускали через пористую проницаемую подложку с диаметром пор 10–40 мкм (первая фракция клеток); 2-й этап – первую фракцию клеток пропускали через двухслойный материал с диаметром пор 4–8 мкм (вторая фракция). На рис. 5 показаны насадка на шприц и многослойный микрофильтрующий материал, предназначенный для фракционирования компонентов крови.

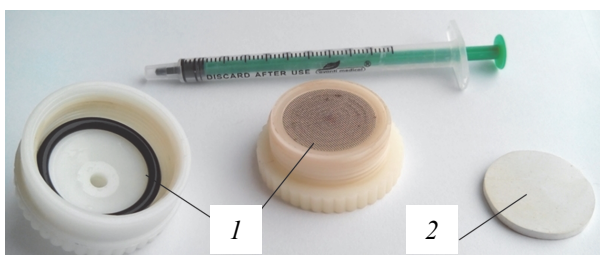


Рис. 5. Насадка на шприц (1) и мембранный фильтр (2) для фракционирования субпопуляций опухолевых клеток, циркулирующих в крови, с целью ранней диагностики злокачественных новообразований

Выявлено, что субпопуляции клеток во фракциях различаются не только морфологией клеток (протоплазматические и волокнистые астроциты, оледендрциты), но и пролиферацией. Первая фракция протоплазматических астроцитов с размером в диапазоне 10–40 мкм характеризуется высоким индексом пролиферации по сравнению с контролем ($2,80 \pm 0,1$ и $2,16 \pm 0,06$ соответственно, $p < 0,05$). Пролиферация волокнистых (фиброзных) астроцитов и оледендрцитов во второй фракции (4–8 мкм) незначительно ниже контрольного уровня исходной гетерогенной популяции С6 ($1,53 \pm 0,05$, $p < 0,05$).

Проведенные исследования позволили установить, что разработанные материалы не оказывают цитотоксического действия на клетки и позволяют дифференцировать опухолевые клетки по размерам.

Заключение. Механизм спекания кварцевой керамики с использованием полифенилсилоксановой смолы заключается в цементации каркасообразующих частиц по зонам контакта аморфным оксидом кремния, образующимся

при пиролизе полифенилсилоксановой смолы. При термическом разложении полифенилсилоксановой смолы оксид кремния переходит из молекулярно-дисперсного в конденсированное состояние. Его осаждение происходит в зоне контакта частиц на вогнутых поверхностях, характеризующихся низким давлением пара над поверхностью, а также отрицательным капиллярным давлением.

Пары воды, формирующиеся при пиролизе полифенилсилоксана, могут взаимодействовать с оксидом кремния SiO_2 , образуя неассоциированные гидроксильные ОН-группы в структуре материала. Структурная вода в кварцевом стекле может препятствовать развитию индукционного периода кристаллизации, что замедляет нежелательную кристаллизацию кристобалита при термообработке.

Фазовый состав материала оказывает значительное влияние на механическую прочность при сжатии и определяется режимом обжига. Увеличение продолжительности обжига от 0,5 до 1,0 ч приводит к росту механической прочности образцов, что обусловлено процессами спекания материала. При дальнейшем увеличении продолжительности выдержки при максимальной температуре интенсивно происходят процессы кристаллизации, протекающие с изменением объема и плотности, что вызывает снижение механической прочности в результате возникновения внутренних напряжений в материале, которые в случае превышения предела прочности материала обуславливают зарождение и рост трещин. Оптимальное сочетание между физико-химическими свойствами и степенью кристалличности кварцевой керамики обеспечивается при температуре обжига 1200°C и продолжительности обжига 1 ч.

На базе лаборатории клеточных технологий Института физиологии НАН Беларуси проведены исследования возможности использования двухслойных пористых проницаемых материалов для фракционирования опухолевых клеток, циркулирующих в крови. Установлено, что разработанные материалы не оказывают цитотоксического действия на клетки и позволяют дифференцировать опухолевые клетки по размерам.

Двухслойные микрофильтрующие материалы, полученные при 1200°C , характеризуются открытой пористостью – 27,4–30,1%, коэффициентом проницаемости – $(1,62–1,73) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$, механической прочностью при сжатии – 18–20 МПа, средним эквивалентным диаметром пор – 1–4 мкм.

Литература

1. Burggraaf A. J. Fundamentals of inorganic membrane science and technology // Elsevier science. 1996. 709 p.

2. Wang He-Yi, Fu Yi-Bei, Xing Pi-Feng. Preparation of asymmetric microporous composite ceramic membranes // Institute of Nuclear Physics and Chemistry. 2000. No. 8. P. 1015–1021.
3. Пивинский Ю. Е., Ромаши́н А. Г. Кварцевая керамика. М.: Металлургия, 1974. 264 с.
4. Алоян Р. М., Матинян С. С., Ветренко Т. Г. О процессе спекания и кристаллизации кварцевой керамики. М.: Издательский дом «Наука образования», 2011. С. 30–34.
5. Ходкевич Л. П., Лeko В. К. Кварцевое стекло в производстве электровакуумных изделий. М.: Энергоиздат, 1981. 88 с.
6. Суздальцев Е. И. Объемно-модифицированная кварцевая керамика и области ее применения // Наука и технологии ООО: Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 10. С. 2–10.
7. Бобкова Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Минск: Вышэйшая школа, 2007. 304 с.

References

1. Burggraaf A. J. Fundamentals of inorganic membrane science and technology. *Elsevier science*. 1996. 709 p.
2. Wang He-Yi, Fu Yi-Bei, Xing Pi-Feng. Preparation of asymmetric microporous composite ceramic membranes. *Institute of Nuclear Physics and Chemistry*, 2000, no. 8, pp. 1015–1021.
3. Pivinskiy Yu. E., Romashin A. G. *Kvartsevaya keramika* [Quartz ceramics]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1974. 264 p.
4. Aloyan R. M., Matinyan S. S., Vetrenko T. G. *O protsesse spekaniya i kristallizatsii kvartsevoy keramiki* [The process of sintering and crystallization of quartz ceramics]. Moscow, Izdatel'skiy dom "Nauka obrazovaniya" Publ., 2011, pp. 30–34.
5. Khodkevich L. P., Leko V. K. *Kvartsevoye steklo v proizvodstve elektrovakuumnykh izdeliy* [Quartz glass in the manufacture of electrovacuum products]. Moscow, Energoizdat Publ., 1981. 88 p.
6. Suzdal'tsev E. I. Volume-modified quartz ceramics and its applications. *Nauka i tekhnologii OOO: Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik* [Science and Technology LLC: All materials. Encyclopedic Guide], 2007, no. 10, pp. 2–10 (In Russian).
7. Bobkova N. M. *Fizicheskaya khimiya tugoplavkikh nemetallicheskiykh i silikatnykh materialov* [Physical chemistry of refractory nonmetallic and silicate materials]. Minsk, Vysheyschaya shkola Publ., 2007. 304 p.

Информация об авторах

Павлюкевич Юрий Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pauliukevich@belstu.by

Гундилович Николай Николаевич – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gundilovich@belstu.by

Николаевич Лариса Николаевна – кандидат биологических наук, заведующая лабораторией клеточных технологий. Институт физиологии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Академическая, 28, Республика Беларусь). E-mail: nikolarisa@tut.by

Information about the authors

Pavlyukevich Yuriy Gennad'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pauliukevich@belstu.by

Gundilovich Nikolay Nikolaevich – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gundilovich@belstu.by

Nikolaevich Larisa Nikolaevna – PhD (Biology), Head of the Cell Technology Laboratory. Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus (28, Akademicheskaya str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nikolarisa@tut.by

Поступила 16.05.2017

УДК 661.333.1

А. Д. Алексеев, Л. С. Ещенко, А. И. Сумич

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА МОЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ МАЛОФОСФАТНЫХ
ТЕХНИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ**

Изучено влияние неионогенного и анионного поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их смесей на моющую способность водных растворов порошкообразных технических моющих средств (ТМС), приготовленных на карбонатфосфатной основе, отличающейся низким содержанием фосфатов. Показано, что моющая способность порошков прямо пропорциональна поверхностной активности их водных растворов при содержании ПАВ в порошке до 3% и мало изменяется при дальнейшем увеличении их массовой доли в ТМС. Установлено, что совместное действие смеси неионогенного и анионного ПАВ оказывает на моющую способность ТМС более сильное влияние, чем каждого поверхностно-активного вещества в отдельности (синергизм). Методом планирования эксперимента с использованием ортогонального центрально-композиционного плана второго порядка получены математические модели, описывающие зависимость моющих свойств (моющей способности, поверхностной активности и критической концентрации мицеллообразования) малофосфатных порошков от содержания в них ПАВ. Уравнения регрессии позволяют оптимизировать содержание ПАВ в ТМС при получении порошков с заданными свойствами.

Ключевые слова: малофосфатные технические моющие средства, ПАВ, поверхностная активность, моющая способность, математическое планирование эксперимента.

A. D. Alekseev, L. S. Eshchenko, A. I. Sumich

Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF SURFACTANTS ON CAPACITY
OF LOW-PHOSPHATIC TECHNICAL DETERGENTS**

Influence of nonionic and anionic surfactants and their mixtures on washing capacity aqueous solutions of powdered technical detergents (PTD), prepared on the basis of different carbonatphosphates with low content in phosphates. Shown that detergents capacity of the powder is directly proportional to their surface activity of aqueous solutions of surfactants with powder to 3% and little change when further increasing their mass fraction in PTD. It is shown that the combined effect of a mixture of nonionic and anionic surfactants has on washing ability PTD stronger effect than each surfactant (synergy effect). Experiment planning method using orthogonal Central composition plan of the second order received mathematical models describing dependence of detergent properties (detergency, surface activity and micellization critical concentration) powders with low-phosphate mass fraction in PTD from the content in them. The regression equations allow to optimize the content of surfactants in the detergents when you receive powders with the given properties.

Key words: low-phosphatic technical detergents, surfactants, surface activity, washing ability, mathematical planning of experiments.

Введение. Обезжиривающую способность технических моющих средств (ТМС), приготовленных на малофосфатной солевой основе [1], повышают путем введения в порошок поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые усиливают смачиваемость, эмульгирование, солюбилизацию загрязнений, ускоряя и облегчая их перевод в жидкую фазу. Как правило, для этого применяют анионные и неионогенные ПАВ, причем либо по отдельности, либо в смеси друг с другом. Поскольку поверхностно-активные вещества являются самыми дорогими и экологически опасными компонентами ТМС, то задача минимизации их содержания в порошке

всегда актуальна. Однако работ, обосновывающих вид и концентрацию ПАВ в малофосфатных обезжиривающих средствах, в литературе недостаточно, что позволяет считать данную тему открытой для исследования [2].

В настоящее время веществами, обладающими высокой и регулируемой поверхностной активностью, являются полиэтиленоксиды, полипропиленоксиды, этоксилированные алкилфенолы с различной длиной углеводородного и этиленоксидного радикалов. Промышленность производит серию таких неионогенных ПАВ под марками синтанолы, неолы и др. Но основными поверхностно-активными веществами,

используемыми для производства моющих средств, являются относительно дешевые анионные ПАВ на основе алкилбензолсульфонатов, такие как АБС-Na, АБС-кислота. Целью работы на данном этапе явилось изучение совместного влияния анионного и неионогенного ПАВ на моющую способность малофосфатных ТМС для оптимизации их содержания в порошке.

Основная часть. Образцы ТМС получали путем смешения поверхностно-активных веществ с порошкообразным наполнителем, приготовленным на карбонатфосфатной основе при низком (менее 6 мас. % в пересчете на P_2O_5) содержании фосфатов [1]. Значительную часть наполнителя (~30 мас. %) составляла солевая смесь, образующаяся на ОАО «БМЗ» (г. Жлобин) в результате упаривания раствора, полученного путем обессоливания регенерационных вод методом обратного осмоса. Солевая смесь содержит хлорид, сульфат и карбонат натрия, которые часто вводят в состав моющих порошков. В качестве ПАВ использовали неонол марки АФ₉₋₁₂ и алкилбензолсульфонат натрия (АБС-Na). Приготовленные порошкообразные моющие средства испытывали по ГОСТ 22567.15-95 на способность обезжиривать металлическую поверхность и поверхностную активность. Поверхностную активность ПАВ и ТМС рассчитывали, используя изотермы поверхностного натяжения (рис. 1, а), а критическую концентрацию мицеллообразования находили в точке пересечения их анаморфоз (рис. 1, б). Поверхностное натяжение определяли по стандартной методике стагмометрическим методом [3].

Для корреляции моющей способности водных растворов ТМС с их поверхностными свойствами выбрано не поверхностное натяжение, которое для 1%-ных растворов различных ПАВ колеблется незначительно (31–35 мДж/м²), а более чувствительная характеристика – поверхностная активность, изменяющаяся в несколько раз: от 550 для ПАВ на основе растительного

масла до более 1600 мДж/(м² · %) для неионогенных ПАВ (табл. 1).

Наивысшую поверхностную активность среди неионогенных ПАВ показал неонол АФ₉₋₁₂, а среди анионных – АБС-Na, которые и были выбраны для приготовления технических моющих средств.

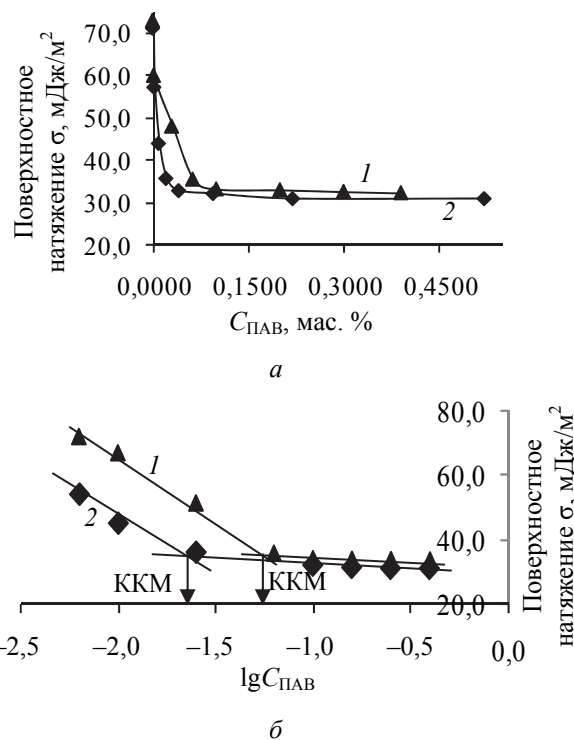


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения (а) и их анаморфозы (б) АБС-Na (кривая 1) и неонол АФ₉₋₁₂ (кривая 2)

Моющая способность ТМС, приготовленных на одинаковой неорганической основе, возрастает пропорционально поверхностной активности их 1%-ных водных растворов (рис. 2).

Поэтому, зная способность ПАВ понижать поверхностное натяжение водных растворов, можно прогнозировать их моющие свойства.

Таблица 1

Поверхностная активность торговых образцов ПАВ

Образцы ПАВ	Поверхностное натяжение 1%-ного раствора σ , мДж/м ²	Поверхностная активность g , мДж/(м ² · %)	ККМ, мас. %
Синтанол АЛМ-10	35	1620	0,04
Неонол АФ ₉₋₉	31	1670	0,09
Неонол АФ ₉₋₁₂	30	2200	0,04
АБС-Na	33	2070	0,07
АБС-кислота	31	1580	0,02
ПАВ на основе растительного масла	29	510	0,11

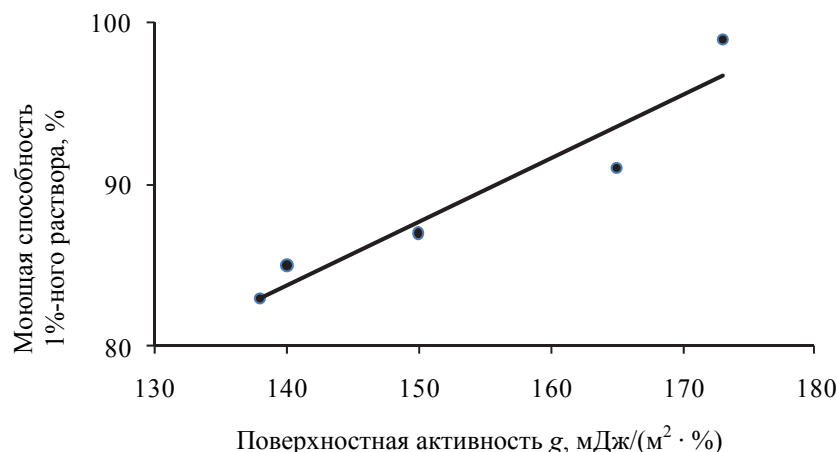


Рис. 2. Корреляция между моющей способностью порошков и их поверхностной активностью

На рис. 3 приведена зависимость поверхностного натяжения 1%-ных водных растворов моющего средства от содержания в нем ПАВ. Кривая имеет гиперболическую форму и показывает, что уже при содержании в порошке 2–3% ПАВ поверхностное натяжение 1%-ных водных растворов ТМС стабилизируется. Поскольку дальнейшее увеличение массовой доли ПАВ в порошке уменьшает поверхностное натяжение незначительно, то верхний уровень содержания ПАВ в ТМС был ограничен 2%.

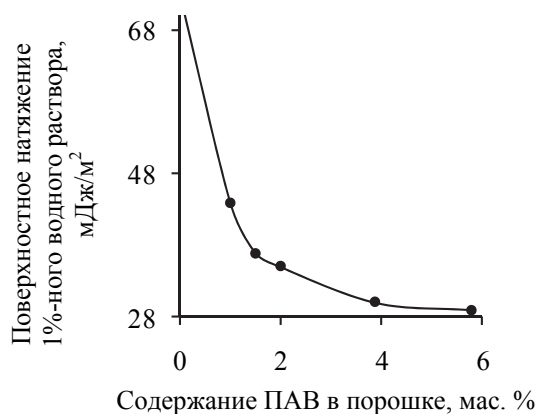


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения 1%-ных водных растворов порошков от содержания в них ПАВ

Для количественной оценки влияния смеси ПАВ на моющие свойства ТМС использован метод планирования эксперимента, который позволяет получить информацию о вкладе различных поверхностно-активных веществ в понижение поверхностного натяжения и увеличение моющей способности водных растворов ТМС, выразив это математической моделью в виде уравнений регрессии. В свою очередь, математические модели могут быть использованы для оптимизации состава ТМС и прогнозирования потребительских свойств порошков различного состава.

Образцы ТМС получали путем смешения порошкообразного наполнителя, приготовленного на карбонатфосфатной основе при молярном соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 5,3 : 1 : 15$, с расчетным количеством неонла АФ₉₋₁₂ (x_1) и АБС-Na (x_2). Содержание x_1 и x_2 варьировали от 0 до 2 мас. % с шагом, равным 1%. Совместное влияние нейтрального и анионного ПАВ на моющую способность и поверхностные свойства водных растворов порошков изучали с использованием ортогонального центрально-композиционного плана второго порядка [4], согласно которому

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2. \quad (1)$$

В табл. 2 приведены состав и свойства порошков на карбонатфосфатной основе, различающихся содержанием ПАВ. После вычисления коэффициентов получили окончательное уравнение для кодированных переменных x_1 и x_2 :

$$Y_1 = 93,4 + 10,1x_1 + 6,3x_2 - 3,2x_1x_2 - 5,4x_1^2 - 2,6x_2^2, \quad (2)$$

а для фактических величин переменных, выражаемых мас. %:

$$Y_1 = 65,8 + 24,1c_1 + 14,7c_2 - 3,2c_1c_2 - 5,4c_1^2 - 2,6c_2^2, \quad (3)$$

где c_1 и c_2 – содержание в порошке соответственно неонла и тонила, мас. %.

Уравнение (1) можно считать адекватным, так как расчетное значение критерия Фишера равно:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{ad}}{S_y^2} = \frac{22,09 / (9 - 6)}{21,54 / 2 \cdot 9}, \quad (4)$$

что меньше его табличного значения $F_{\text{табл}} [f_1 = 9, f_2 = 2] = 19,3$. Таким образом, уравнения (2) и (3) пригодны для расчета моющей способности порошков по содержанию в них неонла и тонила.

Таблица 2

Матрица планирования ортогонального центрально-композиционного плана для Y_1 (моющая способность)

Номер опыта	x						Y_1 (моющая способность)	
	x_0	x_1	x_2	$x_3 = x_1 x_2$	$x_4 = x_1^2 - 2/3$	$x_5 = x_2^2 - 2/3$	$Y_{\text{эксп}}$	$Y_{\text{расч}}$
1	+1	+1	+1	+1	1/3	1/3	98,4	98,6
2	+1	-1	-1	+1	1/3	1/3	67,5	65,8
3	+1	+1	-1	-1	1/3	1/3	93,3	92,3
4	+1	-1	+1	-1	1/3	1/3	85,3	84,8
5	+1	0	0	0	-2/3	-2/3	96,1	93,4
6	+1	-1	0	0	1/3	-2/3	76,0	78,0
7	+1	+1	0	0	1/3	-2/3	97,5	98,1
8	+1	0	-1	0	-2/3	1/3	82,0	84,5
9	+1	0	+1	0	-2/3	1/3	97,0	97,1

На рис. 4 видно, что смесь нейтрального и анионного ПАВ в изученных пределах концентраций увеличивает моющую способность порошка сильнее, чем каждое ПАВ в отдельности (синергетический эффект).

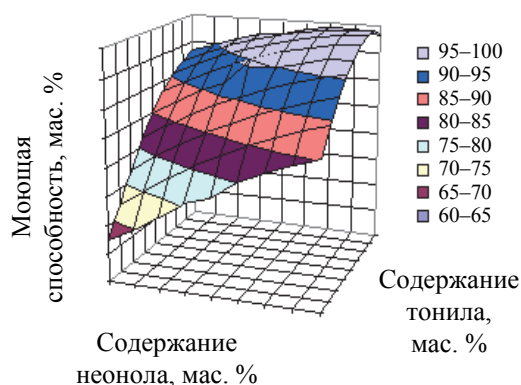


Рис. 4. Зависимость моющей способности малофосфатных технических моющих средств от совместного содержания неонала и тонила

Аналогичные измерения и расчеты для поверхностной активности водных растворов ТМС (Y_2) и критической концентрации мицеллообразования (Y_3) показали, что зависимость этих факторов от содержания ПАВ носит линейный характер и выражается уравнениями:

– для нормированных значений x_1 и x_2 , равных $-1, 0, +1$:

$$Y_2 = 78,9 + 40,6x_1 + 28,0x_2 + 8,9x_1x_2, \quad (5)$$

$$Y_3 = 0,49 - 0,05x_1 - 0,05x_2 + 0,01x_1x_2; \quad (6)$$

– для фактических величин переменных c_1 и c_2 (мас. %):

$$Y_2 = 19,2 + 31,7c_1 + 19,1c_2 + 8,9c_1c_2, \quad (7)$$

$$Y_3 = 0,60 - 0,06c_1 - 0,06c_2 + 0,01c_1c_2. \quad (8)$$

Критическая концентрация мицеллообразования (Y_3), определяющая нижний уровень концентрации ТМС в моющем растворе, как видно из уравнений (6) и (8), понижается с увеличением содержания ПАВ в порошке и находится в пределах 0,4–0,5%. Следовательно, водные растворы порошков концентрацией 5–10 г/дм³ пригодны для очистки металлических поверхностей.

Закключение. Изучено влияние нейтрального и анионного поверхностно-активных веществ и их смесей на моющую способность порошкообразных технических моющих средств, приготовленных на карбонатфосфатной основе, отличающейся низким содержанием фосфатов. Установлено, что моющая способность порошков при обезжиривании металлических поверхностей прямо пропорциональна поверхностной активности их водных растворов при содержании ПАВ в порошке до 3% и почти не изменяется при дальнейшем увеличении их массовой доли в ТМС. Показано, что совместное действие смеси нейтрального и анионного ПАВ оказывает на моющую способность ТМС более сильное влияние, чем каждого поверхностно-активного вещества в отдельности (синергизм). Методом планирования эксперимента с использованием ортогонального центрально-композиционного плана второго порядка получены математические модели, описывающие зависимость моющих свойств (моющей способности, поверхностной активности и критической концентрации мицеллообразования) малофосфатных порошков от содержания в них ПАВ. Уравнения регрессии позволяют оптимизировать содержание ПАВ в ТМС при получении порошков с заданными свойствами.

Литература

1. Разработка состава солевой композиции для малофосфатных моющих средств / Л. С. Ещенко [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 64–69.
2. Ещенко Л. С., Лис А. В., Сумич А. И. Оценка состояния производства синтетических моющих средств и их качества // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2009. Вып. XVII. С. 89–91.
3. Зимон А. Д., Лещенко И. Ф. Коллоидная химия. М.: Агар, 2003. 320 с.
4. Колесников В. Л. Математические основы компьютерного моделирования химико-технологических систем. Минск: БГТУ, 2003. 312 с.

References

1. Eshchenko L. S., Alekseev A. D., Sumich A. I., Zhuk G. M. Builder composition development for low-phosphatic detergents. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 3: Chemistry and technology of inorganic substances, pp. 64–69 (In Russian).
2. Eshchenko L. S., Lis A. V., Sumich A. I. Evaluation of the production of synthetic detergents and their quality. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and technology of inorganic substances, 2009, issue XVII, pp. 89–91 (In Russian).
3. Zimon A. D., Leshchenko I. F. *Kolloidnaya khimiya* [Colloid chemistry]. Moscow, Agar Publ., 2003. 320 p.
4. Kolesnikov V. L. *Matematicheskiye osnovy komp'yuternogo modelirovaniya khimiko-tekhnologicheskikh sistem* [Mathematical foundations of computer simulation of chemical-technological systems]. Minsk, BGTU Publ., 2003. 312 p.

Информация об авторах

Алексеев Анатолий Дмитриевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ada@belstu.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

Сумич Андрей Иванович – ассистент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sumich@belstu.by

Information about the authors

Alekseev Anatoliy Dmitrievich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ada@belstu.by

Eshchenko Lyudmila Semenovna – DSc (Engineering), Professor, 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: yeshchanko@belstu.by

Sumich Andrey Ivanovich – assistant lecturer, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sumich@belstu.by

Поступила 27.04.2017

УДК 546.39:66.081

А. С. Панасюгин¹, А. Р. Цыганов², Н. П. Машерова³, С. В. Григорьев¹, Л. М. Гузова⁴¹Белорусский национальный технический университет²Белорусский государственный технологический университет³Военная академия Республики Беларусь⁴ОДО «Карельский минерал»

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ПАРОВ ИЗОПРОПАНОЛА НА ПРИРОДНОМ И КИСЛОТНО-АКТИВИРОВАННОМ ШУНГИТЕ. МЕХАНИЗМ АКТИВАЦИИ ШУНГИТА

Избыточное содержание летучих органических веществ в атмосфере является актуальной экологической проблемой. В настоящее время очистка отходящих газов от паров органических растворителей путем адсорбции на природных сорбентах, в частности шунгитовых пород, представляется весьма перспективной.

Известно, что кислотная обработка является одним из эффективных способов модифицирования природных сорбентов. Кислотная обработка приводит к увеличению удельной поверхности, сорбционного объема, изменению кислотно-основных свойств поверхности, что в конечном итоге способствует более эффективной работе сорбента.

Целью данной статьи явилось исследование закономерностей сорбции паров изопропанола на природном и кислотном-активированном шунгите, а также установление механизма, по которому протекает процесс активации шунгита.

Объектом исследования выступал природный шунгит Зажогинского месторождения (Россия, Карелия). Активацию природного сорбента (фракция 2–3 мм) проводили 3,7 М раствором H_3PO_4 в соотношении твердая фаза : кислота = 1 : 10 при непрерывном перемешивании и температуре 95°C в течение 4 ч. Полученный образец промывали дистиллированной водой до pH 5,1 и высушивали при температуре 100°C до постоянной массы.

Кинетику сорбции паров изопропанола изучали методом прямого взвешивания на соответствующей установке. В работе использовались также методы рентгенофазового и адсорбционно-структурного анализов.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что после кислотной активации исчезает фаза мусковита.

Полученные результаты показали, что кислотная обработка шунгита приводит к увеличению удельной поверхности от 12 до 32 м²/г, сорбционного объема пор от 0,2 до 0,6 ммоль/г.

Результатом кислотной активации явилось увеличение скорости сорбции паров изопропанола в 2 раза.

Ключевые слова: сорбция, кислотная активация, шунгит, изопропанол.

A. S. Panasyugin¹, A. R. Tsyganov², N. P. Masherova³, S. V. Grigor'yev¹, L. M. Guzova⁴¹Belarusian National Technical University²Belarusian State Technological University³Military Academy of the Republic of Belarus⁴ALC "Karelian mineral"

THE KINETICS OF SORPTION OF ISOPROPANOL VAPOR ON NATURAL AND ACID ACTIVATED SHUNGITE. MECHANISM OF SHUNGITE ACTIVATION

Excess volatile organic substances in the air is a high priority environmental problem. Currently, the purification of gas emissions from vapors of organic solvents by adsorption on natural sorbents, in particular shungite, is very promising method.

It is a fact that acid treatment is an effective way of modification of natural sorbents. Acid treatment is accompanied by an increase in specific surface area, sorption volume, change acid-base properties of the surface. As a result sorbent works more effectively.

The aim of the present paper is to study the details of isopropanol sorption on the natural and acid modified shungite and establish mechanism of the acid modification of shungite.

Shungite from the Zazhoginskoye deposit (Russia, Karelia) was the object of the investigation. Acid modification was conducted as follows. Shungite 2–3 mm fraction was in contact with 3.7 M H_3PO_4 solution for 4 h at 95°C. The solid shungite : H_3PO_4 solution ratio was 1 : 10. Activated samples were washed and dried at 100°C.

The kinetics of isopropanol vapor sorption on natural and acid activated shungite was studied by weighing using appropriate installation. X-ray powder diffraction, adsorption-structural analysis were also used to study the samples obtained.

X-ray powder diffraction data show that acid activation results in disappearance of muscovite phase.

It is shown that the acid activation causes the increase in the specific surface area from 12 to 32 m²/g and the sorption volume from 0.2 to 0.6 mmole/g. The result of acid activation was an increase in isopropanol vapor sorption rate of 2-fold.

Key words: sorption, acid activation, shungite, isopropanol.

Введение. Избыточное содержание летучих органических веществ в атмосфере является актуальной экологической проблемой. В настоящее время очистка отходящих газов от паров органических растворителей путем адсорбции на природных сорбентах, в частности шунгитовых пород, представляется весьма перспективной. Это связано с наличием значительных запасов шунгитовых пород в природе [1]. Улучшения сорбционных характеристик шунгитов можно достичь в результате их предварительной обработки [2].

Как показано в работах Л. И. Бельчинской [3], Ю. И. Тарасевича [4] и других исследователей [5–7], кислотная обработка является одним из эффективных способов модифицирования природных сорбентов. В результате кислотной обработки увеличивается удельная поверхность, сорбционный объем, изменяются кислотно-основные свойства поверхности, а также отмечается различной степени деформация структуры, что приводит к изменению кинетики, избирательности и специфичности сорбции органических веществ.

При выборе направления проведения исследований определяющее значение имеет привязка к конкретным технологическим процессам, так как в настоящее время быстро развиваются производства и области использования органических веществ (химический синтез, окрасочные работы и др.).

Целью данной статьи явилось исследование закономерностей сорбции паров изопропанола на природном и активированном раствором фосфорной кислоты шунгите, а также установление механизма, по которому протекает процесс активации шунгита.

Основная часть. Объектом исследования служит природный шунгит Забогинского месторождения (Россия, Карелия).

Активацию природного сорбента (фракция 2–3 мм) проводили 3,7 М раствором H₃PO₄ в соотношении твердая фаза : кислота = 1 : 10 при непрерывном перемешивании и температуре 95°C в течение 4 ч. Полученный образец промывали дистиллированной водой до pH 5,1 и высушивали при температуре 100°C до постоянной массы.

Некоторые физико-химические характеристики природного и кислотно-активированного шунгита приведены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические характеристики природного и кислотно-активированного шунгита

Показатель	Образец	
	исходный шунгит	активированный шунгит
Содержание целевой фракции (2–3 мм), %	82,10	98,60
Прочность гранул на истирание, %	84,00	81,24
Насыпная плотность, г/см ³	1,10	1,07
pH водной вытяжки	7,20	5,10
Удельная поверхность по азоту, м ² /г	12,30	31,84

Для определения удельной поверхности образцов использовали экспресс-анализатор Micromeritics 2200.

Изучение фазового состава материалов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

Для анализа элементного состава образцов применяли сканирующий электронный микроскоп Vega II LMU с микроанализатором Inca Energy.

Для определения pH водной вытяжки использовали портативный pH/мВ/°C-метр Hanna 8314.

Взвешивание образцов производили на электронных весах OHAUS Explorer Pro.

Изотермы адсорбции снимали на установке с микровесами (весы Мак-Бена – Бахра).

Кинетику сорбции паров изопропанола изучали методом прямого взвешивания на установке, схема которой представлена на рис. 1.

Принцип действия установки следующий. В эксикатор 3, находящийся в электротермостате 2, помещают кювету с навеской исследуемого образца 7 и узел, состоящий из игольчатого крана 4, патрубка 5 и ампулы с адсорбентом 6. Потенциостатом 12 задается температура в эксикаторе, которая контролируется термпарой 8. По достижении заданной температуры ((20 ± 0,2)°C) открывают игольчатый кран, в результате чего через патрубок пространство эксикатора заполняется парами адсорбата. Изменение массы образца фиксируется через определенные интервалы времени, которые контролируются электронным таймером.

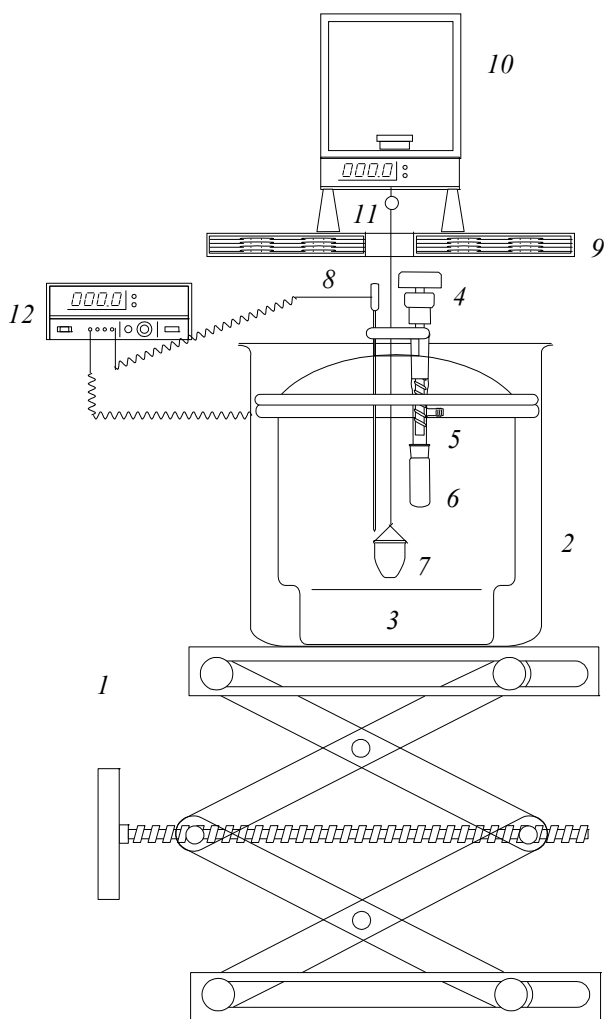


Рис. 1. Схема установки для определения кинетических параметров сорбции паров органических веществ:

1 – штатив; 2 – электротермостат; 3 – эксикатор; 4 – игольчатый кран; 5 – патрубок; 6 – ампула с адсорбентом; 7 – кювета с образцом; 8 – управляющая термopара; 9 – виброплита; 10 – электронные весы; 11 – нижний отвес весов со штоком; 12 – потенциостат

Исследования кинетики сорбции паров изопропанола на природном и активированном фосфорной кислотой шунгите проводились с целью определения лимитирующей стадии данного процесса.

Кинетические кривые сорбции изопропанола приведены на рис. 2.

Анализ данных рис. 2 показывает, что тип кинетических кривых сорбции изопропанола на природном и активированном шунгите аналогичен и описывается уравнением

$$a = a_m(1 - e^{-\beta t}),$$

где a – величина сорбции; a_m и β – постоянные величины; t – время сорбции.

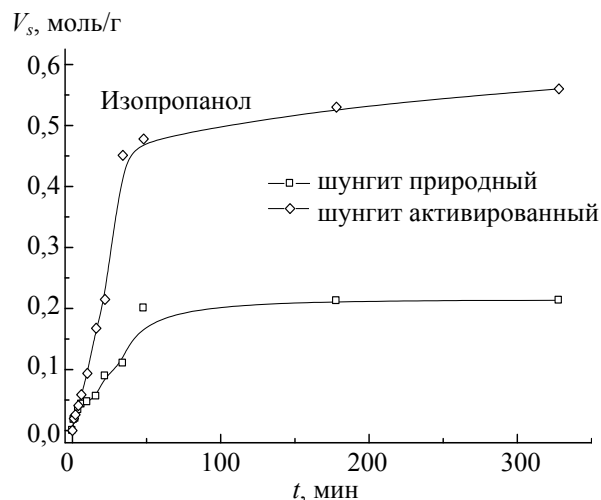


Рис. 2. Кинетика сорбции паров изопропанола на природном и кислотно-активированном шунгите

Постоянная a_m характеризует емкость сорбента при насыщении, β – крутизну подъема кривой.

Скорость адсорбции паров изопропанола как на природном, так и на активированном шунгите максимальна в течение первых 45 мин, затем, по мере насыщения сорбатом, она падает. Время достижения состояния равновесия для природного и обработанного образцов соответственно составляет 95 и 90 мин.

Величина сорбционной емкости паров изопропанола на шунгите, активированном фосфорной кислотой, более чем в 2 раза выше, чем на природном.

На рис. 3 представлена зависимость F от времени адсорбции, где $F = C_R / C_{\max}$, здесь C_R – сорбционная емкость сорбента за определенное время сорбции t ; $C_{\max}$ – максимальная сорбционная емкость сорбента.

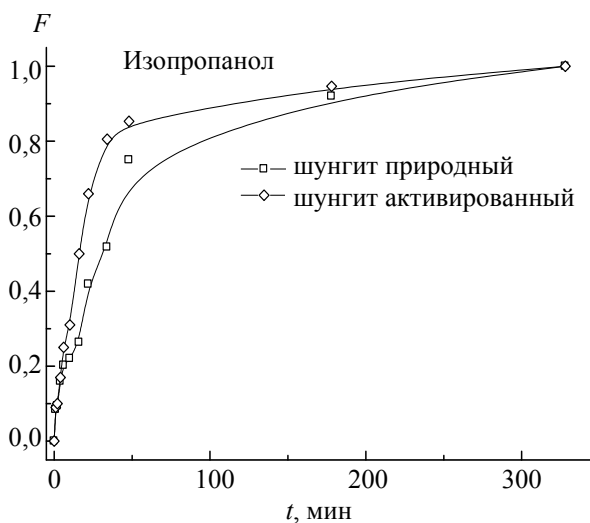


Рис. 3. Зависимость степени сорбции F от времени адсорбции паров изопропанола на природном и активированном шунгите

Как видно из рис. 3, скорость сорбции паров изопропанола на образце активированного шунгита превышает эту величину на природном образце примерно в 2 раза.

С целью выявления лимитирующей стадии сорбции проанализирована типовая зависимость $F - t^{0.5}$ (рис. 4). Поскольку при низких значениях t зависимость $F - t^{0.5}$ как для природного, так и для обработанного сорбента представляет собой прямую, можно предположить, что лимитирующей стадией адсорбционного процесса является внутренняя диффузия (рис. 4).

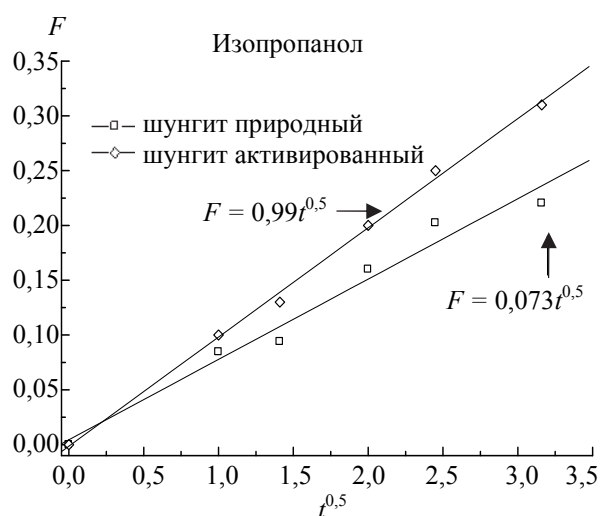


Рис. 4. Зависимость $F - t^{0.5}$ при адсорбции паров изопропанола на природном и активированном шунгите

На рис. 5 представлены изотермы адсорбции паров изопропанола.

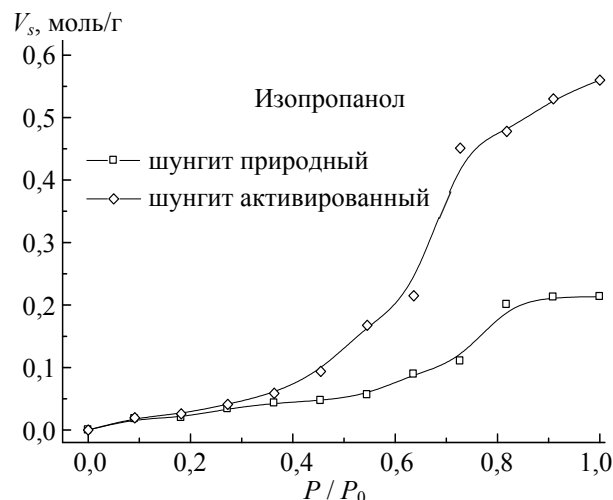


Рис. 5. Изотермы адсорбции изопропанола на природном и активированном шунгите

Исходя из вида представленных на рис. 5 изотерм адсорбции, их можно отнести к типу IV, который характерен для мезопористых адсорбентов [8].

Заключительным этапом работы явилось изучение механизма, по которому протекает кислотная активация шунгита. Были проведены анализы фазового (рис. 6) и элементного состава природного и активированного шунгита, а также сухого остатка маточного раствора, полученного после активации (табл. 2).

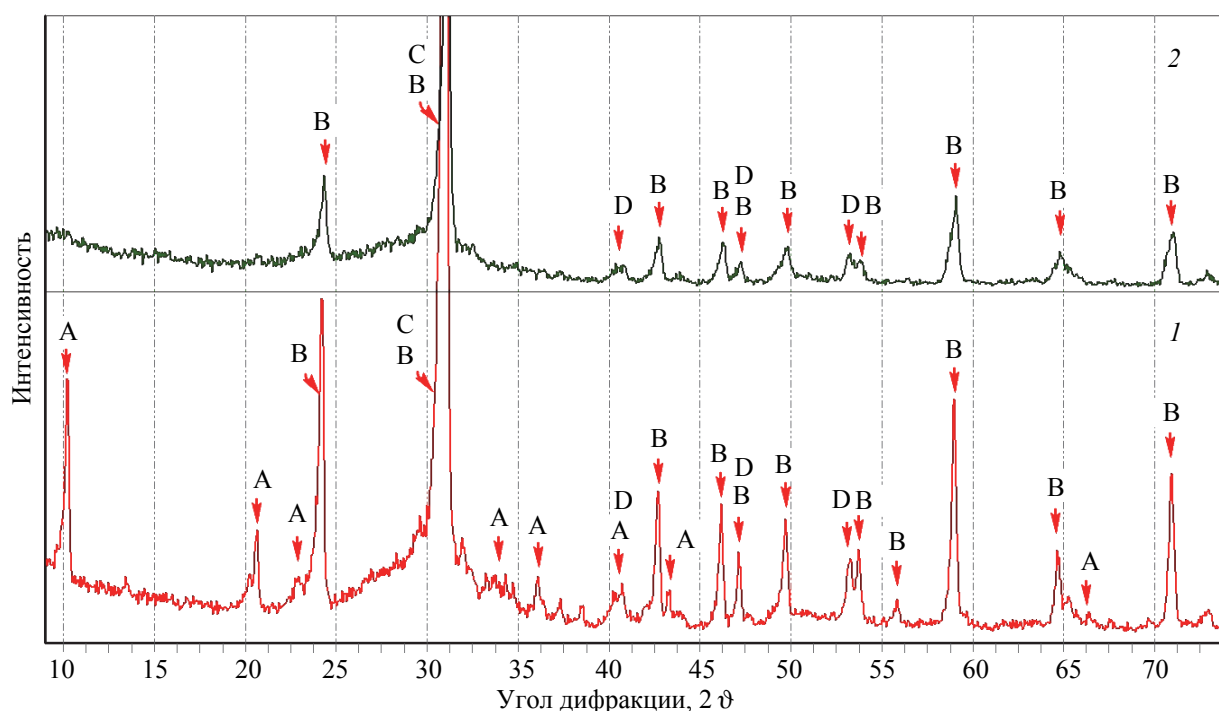


Рис. 6. Рентгеновские спектры природного (1) и кислотно-активированного шунгита (2): А — фаза мусковита; В — фаза оксида кремния; С — фаза углерода; D — фаза ферросилиция

Таблица 2

Элементный состав природного, активированного шунгита и сухого остатка маточного раствора

Образец	Элемент, мас. %									Остальные элементы*, мас. %
	C	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe	
Природный шунгит	30,46	33,87	0,43	2,67	15,50	0,10	2,27	0,06	12,21	97,57
Шунгит, активированный H_3PO_4	35,94	32,26	0,08	0,84	17,06	1,82	0,60	0,09	9,51	96,40
Сухой остаток маточного раствора после активации шунгита фосфорной кислотой	11,20	47,91	0,35	3,31	9,03	22,64	1,06	0,61	2,94	99,05

* Остальная масса образцов представлена соединениями Na, S, Cl, Ti, Ni, Cu и Zn.

Из представленных на рис. 6 данных видно, что на спектре рентгенофазового анализа активированного фосфорной кислотой шунгита отсутствует кристаллографическая фаза мусковита ($K_2(Al_{3,74}Fe_{0,26})(Si_6Al_2O_{20})(OH)_4$), наблюдаемая для природного минерала.

Анализ сухого остатка маточного раствора, полученного после активации, показал, что в сухом остатке присутствуют следующие кристаллографические фазы: $Al(H_2PO_4)_3$, $Fe(H_2PO_4)_3$ и $Mg_3(PO_4)_2$.

Заключение. Таким образом, можно констатировать, что активация шунгита фосфорной кислотой протекает за счет разложения фазы мусковита.

Результатом кислотной активации явилось увеличение скорости сорбции паров изопропанола более чем в 2 раза по сравнению с необработанным образцом.

Лимитирующей стадией адсорбционного процесса является внутренняя диффузия паров изопропанола.

Процесс кислотного активирования природного шунгита привел к увеличению удельной поверхности и сорбционного объема в 2,7 раза.

Пористая структура исходного и активированного шунгита соответствует мезопористым адсорбентам.

Литература

1. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
2. Аширов А. Ионобменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.
3. Бельчинская Л. И., Новикова Л. А., Ресснер Ф. Влияние кислотной обработки на поверхностные свойства глинистых минералов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5, вып. 6. С. 798–805.
4. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
5. Мдивнишвили О. М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси: Мецниереба, 1978. 268 с.
6. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г., Володин В. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176 с.
7. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 112 с.

References

1. Smirnov A. D. *Sorbtsionnaya ochistka vody* [Sorption purification of water]. Leningrad, Khimiya Publ., 1982. 168 p.
2. Ashirov A. *Ionoobmennaya ochistka stochnykh vod, rastvorov i gazov* [Ionexchange purification of waste, solutions and gases]. Leningrad, Khimiya Publ., 1983. 295 p.
3. Bel'chinskaya L. I., Novikova L. A., Ressner F. The influence of acid treatment on the surface properties of clay minerals. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2005, vol. 5, issue 6, pp. 798–805 (In Russian).
4. Tarasevich Yu. I., Ovcharenko F. D. *Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh* [Adsorption on clay minerals]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1975. 352 p.
5. Mdivnishvili O. M. *Kristallokhimicheskiye osnovy regulirovaniya svoystv prirodnkh sorbentov* [Crystallochemical bases of the regulatory properties of natural sorbents]. Tbilisi, Metsniereba Publ., 1978. 268 p.
6. Chelishchev N. F., Berenshteyn B. G., Volodin V. F. *Tseolity – novyy tip mineral'nogo syr'ya* [Zeolites is new type of mineral raw materials]. Moscow, Nedra Publ., 1987. 176 p.

7. Kel'tsev N. V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Bases of adsorption technics]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 592 p.

8. Greg S., Sing K. *Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost'* [Adsorption, specific surface, porosity]. Moscow, Mir Publ., 1984. 112 p.

Информация об авторах

Панасюгин Александр Семенович – кандидат химических наук, заведующий научно-исследовательской испытательной лабораторией очистки газовых выбросов «НИИЛОГАЗ». Белорусский национальный технический университет (220027, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: niilogaz@tut.by

Цыганов Александр Риммович – доктор сельскохозяйственных наук, академик Национальной академии наук Беларуси, первый проректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tzigantov@belstu.by

Машерова Наталья Павловна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры радиационной, химической, биологической защиты и экологии. Военная академия Республики Беларусь (220057, г. Минск, пр-т Независимости, 220, Республика Беларусь). E-mail: masherov.petr@mail.ru

Григорьев Сергей Владимирович – старший научный сотрудник кафедры металлургии и литейных сплавов. Белорусский национальный технический университет (220027, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: niilogaz@tut.by

Гузова Лариса Модестовна – официальный дилер ОДО «Карельский минерал» (220033, г. Минск, ул. Рыбалко, 9-38, Республика Беларусь).

Information about the authors

Panasyugin Aleksandr Semenovich – PhD (Chemistry), Head of the Research Test Laboratory for Purification of Gas Emissions “NIIOLOGAS”. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220027, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: niilogaz@tut.by

Tsyganov Aleksandr Rimmovich – DSc (Agriculture), Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, first Vice-rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tzigantov@belstu.by

Masherova Natal'ya Pavlovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Radiation, Chemical, Biological Protection and Ecology. Military Academy of the Republic of Belarus (220, Nezavisimosti Ave., 220057, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: masherov.petr@mail.ru

Grigor'yev Sergey Vladimirovich – Senior Researcher, the Department of Metallurgy and Foundry Alloys. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220027, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: niilogaz@tut.by

Guzova Larisa Modestovna – official dealer ALC “Karelian mineral” (9-38, Rybalko str., 220033, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 25.04.2017

УДК 625.861:666.973

К. Т. Жантасов¹, О. Б. Дормешкин², В. Н. Босак², К. С. Досалиев¹¹Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова²Белорусский государственный технологический университет**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ
ДЛЯ ДОРОЖНОЙ ОДЕЖДЫ КОРОБЧАТОГО ТИПА**

Активное развитие промышленности в Республике Казахстан обусловило накопление техногенных отходов, утилизация которых должна быть основана не только на соблюдении экологических критериев, но и быть экономически целесообразной. Одним из перспективных направлений использования техногенных отходов является их применение при строительстве автомобильных дорог.

В результате исследований различных видов техногенных отходов (электротермофосфорный шлак, отвалный фосфогипс, внутренние вскрышные породы угледобычи) установлено, что они могут быть использованы в качестве компонентов для дорожной одежды коробчатого типа. Разработанная дорожная одежда коробчатого типа содержит днище и боковые стенки коробки, выполненные из тонкослойного тощего бетона, в состав которого вводится 10–20 мас. % размолотого фосфорного шлака. На днище укладываются два грунтовых слоя из суглинка или супеси в смеси с вскрышными породами, отвальным фосфогипсом и песком. В рекомендуемый состав тощего бетона на 100 кг смеси входят: 11 кг цемента, 15 кг измельченного электротермофосфорного шлака, 66 кг щебня, 8 кг воды.

Ключевые слова: техногенные отходы, термофосфорный шлак, отвалный фосфогипс, внутренние вскрышные породы угледобычи, дорожная одежда коробчатого типа.

K. T. Zhantasov¹, O. B. Dormeshkin², V. N. Bosak², K. S. Dosaliev¹¹South Kazakhstan State University named after M. Ayezov²Belarusian State Technological University**USE OF TECHNOGENIC WASTES FOR BOX-TYPE ROAD SURFACING**

The active development of industry in the Republic of Kazakhstan caused the accumulation of technogenic wastes, the utilization of which should both comply with environmental criteria and be economically viable. The construction of highways is one of the promising areas for the use of technogenic wastes.

As a result of research using various kinds of technogenic wastes (electrothermophosphor slag, phosphogypsum, internal overburden rocks of coal mining), it has been established that they can be used as components for box-type road surfacing. The developed box-type road surfacing has the bottom and side walls made of thin-grained lean concrete, which contains 10–20% of ground phosphorus slag. Two soil layers made of loam or sandy loam mixed with internal overburden rocks, phosphogypsum and sand are laid on the bottom. The recommended composition of lean concrete per 100 kg of the mixture includes: 11 kg of cement, 15 kg of crushed electrothermophosphor slag, 66 kg of aggregate of crushed stone, 8 kg of water.

Key words: technogenic wastes, thermophosphoric slag, phosphogypsum, internal overburden rocks of coal mining, box-type road surfacing.

Введение. Одним из основных условий надежной эксплуатации земляного полотна и дорожной одежды автомобильной дороги является устойчивость грунта, которая в основном зависит от его плотности [1].

Снижение устойчивости грунта происходит из-за насыщения земляного полотна влагой. Земляное полотно и дорожная одежда увлажняются поверхностными водами, образующимися за счет выпадения осадков на поверхность земляного полотна, притока поверхностных вод с прилегающей к дороге местности и грунтовых вод по капиллярам, а также пленочного и

парообразного перемещения влаги. Сток воды с земляного полотна, испарение и просачивание воды из него в глубинные слои несколько снижают суммарное воздействие указанных источников увлажнения.

Сложные грунтовые, гидрогеологические и климатические условия Республики Казахстан требуют при строительстве современной автомагистрали создания земляного полотна, которое длительное время сможет сохранять несущую способность и безопасность эксплуатации [2, 3].

Широкое применение различных способов глубинного уплотнения и армирования грунтов

в дорожном строительстве имеют те или иные недостатки и ограничения, когда встает вопрос о ликвидации балластных углублений земляного полотна, характеризующегося началом оползневых сдвигов и движений основания дорожного покрытия, при снятии тепловых нагрузок температурных колебаний отрицательного и положительного значений [4–11].

Существуют несколько методов укрепления грунтов земляного полотна:

- замена грунта при проведении дорожно-строительных работ, не обладающего достаточной несущей способностью; для замены применяют грунт со стабильными свойствами: щебень, гравийно-песчаную смесь или грунт, обработанный вяжущими материалами;

- армирование геосеткой с прокладкой геотекстиля и несущего слоя из щебня. В этом случае за счет применения армированной геосетки создается эффект распределения нагрузки через «гибкую плиту», что позволяет снизить напряжения на нижележащее основание дорожного покрытия;

- стабилизация грунта вяжущими материалами, позволяющая обеспечить необходимые свойства грунтов и снижение его водонасыщения; в качестве вяжущих материалов применяют цемент, известь или различные смеси;

- пригрузка, служащая для предотвращения последующей осадки насыпи. Пригрузка проводится отсыпкой насыпи дополнительным слоем с выдерживанием грунта до завершения консолидации подстилающих слабых грунтов в течение нескольких месяцев;

- вертикальное дренирование, которое производится путем вдавливания вертикальных дренажных элементов в переувлажненный грунт. При вертикальном дренировании происходит снятие избыточного давления поровой воды, ее удаление из основания грунта, снижение продолжительности уплотнения связных грунтов и ускорение стадии осадки. Дренажными элементами служат геотекстильные ленты, геодрены или песчаные дрены;

- набивные сваи, применяемые для снятия нагрузки с насыпей при помощи щебневых колоннок с одновременным вытеснением и уплотнением слабого грунта;

- набивные колонны из монолитного бетона, которые предназначены для снятия высоких нагрузок с насыпей при помощи буронабивных свай, одновременно вытесняющих и уплотняющих слабые грунты [2–11].

В ходе проектирования земляного полотна автомобильных дорог и для усиления существующего земляного полотна необходимо учитывать как прочностные характеристики местных грунтов, так и глубину их промерзания.

Так, при высоте насыпи из глинистых грунтов более 6 м целесообразно проведение проверочных расчетов прочности и устойчивости земляного полотна [4].

В настоящее время при прокладке автомобильных дорог в Республике Казахстан используются значительные количества суглинков и глинистых материалов галечного происхождения. Это зачастую приводит к сооружению земляного полотна из грунтов с повышенной влажностью или из отдаленных карьеров, вызывая нарушение ландшафта местности и повышение стоимости земляного полотна.

В то же время в различных отраслях экономики страны накопилось значительное количество отходов фосфорной и угледобывающей промышленности, нарушающее экологическую обстановку и занимающее значительные площади под их хранение. Эти технологические отходы являются хорошим сырьем для создания дорожной одежды, позволяя улучшить водно-тепловой режим при эксплуатации автомобильной дороги.

К этим материалам для дорожного строительства можно отнести фосфогипс и фосфорный шлак, образующиеся при производстве экстракционной фосфорной кислоты и желтого фосфора, а также внутренние вскрышные породы угледобычи, содержащие в своем составе алюмосиликаты и кальцийсодержащие соединения [2, 3, 12–16]. В частности, в Республике Беларусь имеется опыт успешной эксплуатации автомобильных дорог с использованием в составе земляного полотна отвалного фосфогипса ОАО «Гомельский химический завод» (дорога Гомель – Добруш).

Целью исследований являлось изучение возможности применения отвалного фосфогипса, фосфорного шлака и отходов угледобычи для создания сборной дорожной одежды коробчатого типа.

Основная часть. Исследования по уплотнению грунтов земляного полотна и дорожного покрытия автомобильной дороги, ослабленного балластовыми углублениями, являются достаточно актуальными, требующими комплексного подхода не только в строительстве автомобильных дорог, но и в рациональном использовании строительных и материальных средств с одновременным решением экологических проблем промышленных регионов [12–16].

Одним из приоритетных направлений является совершенствование методов уплотнения земляного полотна и покрытия дорожной одежды с применением техногенных отходов различных производств, которые позволят производить проектирование и усиление эксплуатируемого инженерного сооружения за счет

стабилизации водно-теплого режима конструкции без ограничения движения, а также рационального использования природных ресурсов с сохранением ландшафта местности.

Использование техногенных отходов в дорожной одежде позволит улучшить:

1) шихтовые смеси для дорожного полотна и покрытия автомобильной трассы из техногенных отходов различных производств;

2) водно-тепловой режим и баланс за счет промерзания и пучения дорожного полотна и покрытия автомобильной трассы;

3) физико-химические свойства полотна основания дорожной одежды и прочностные характеристики дорожной одежды коробчатого типа;

4) технологию переработки техногенных отходов различных производств для создания дорожного покрытия, снижающих или исключаящих их деформацию и разрушение дорожного полотна за счет повышения прочности и морозоустойчивости дорожной одежды автомобильной трассы;

5) принципы создания структуры геотехногенных массивов и стабилизации земляного полотна нижнего слоя дорожной одежды автомобильной трассы в сложных инженерно-технических условиях [2, 3].

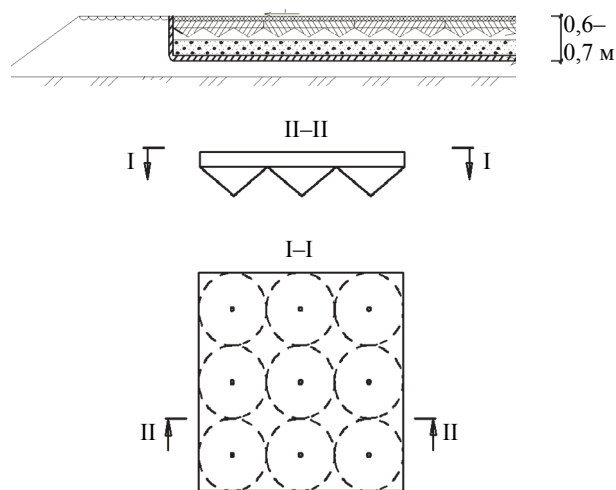
В ходе исследований проведен отбор и оценка проб внутренних вскрышных пород, образовавшихся при добыче бурых углей Ленгерского месторождения, отвального отмытого фосфогипса ТФ ТОО «Казфосфат» (Завод минеральных удобрений) и электротермофосфорного шлака (Ново-Джамбульский фосфорный завод).

Анализ химического состава техногенных отходов производства показал, что они могут быть использованы в качестве компонентов для производства дорожной одежды коробчатого типа (таблица).

**Основной химический состав
техногенных отходов производства**

Материал	Среднее содержание, мас. %		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Щебень	56,5	15,8	9,8
Шлак	40,6	3,9	0,4
Фосфогипс	–	0,1	–
Вскрышные породы	21,7	13,5	9,3
Материал	Среднее содержание, мас. %		
	CaO	MgO	SO ₃
Щебень	14,0	4,8	–
Шлак	41,6	2,9	–
Фосфогипс	54,5	31,8	54,5
Вскрышные породы	1,8	1,8	–

Дорожная одежда автомобильных дорог коробчатого типа состоит из покрытия с применением железобетонных плит и подстилающих слоев, содержит днище и боковые стенки коробки, выполненные из тонкослойного тощего бетона, в состав которого вводится 10–20 мас. % размолотого фосфорного шлака (рисунок). На днище выстилаются два грунтовых слоя из суглинка или супеси в смеси с внутренними вскрышными породами, фосфогипсом и песком. На них укладываются бетонные плиты, нижняя поверхность которых выполнена в виде остроконечных конусообразных элементов. Верхняя поверхность плит при необходимости покрывается амортизирующим слоем из асфальтобетона.



Дорожная одежда коробчатого типа

В рекомендуемый состав тощего бетона на 100 кг смеси вводят 11 кг цемента, измельченный электротермофосфорный шлак (шлак фосфорного производства) в количестве 15 кг, 66 кг заполнителя щебня и 8 кг воды.

Полученная смесь тщательно перемешивается и закладывается в опалубки боковых стенок дорожной одежды [17].

Заключение. Использование техногенных отходов производства в различных отраслях экономики следует обосновывать по экономическим и экологическим показателям.

Одним из перспективных направлений применения техногенных отходов производства является их использование при строительстве автомобильных дорог.

В результате исследований установлено, что электротермофосфорный шлак гранулированный, отвальный фосфогипс из шламохранилища и вскрышные породы угледобычи, которые являются техногенными отходами, могут быть использованы в качестве компонентов для дорожной одежды коробчатого типа.

Разработанная дорожная одежда коробчатого типа содержит днище и боковые стенки коробки, выполненные из тонкослойного тощего бетона, в состав которого добавляется 10–20 мас. % размолотого фосфорного шлака. На днище укладываются два грунтовых слоя из суглинка

или супеси в смеси с внутренними вскрышными породами, фосфогипсом и песком. В рекомендуемый состав тощего бетона на 100 кг смеси вводят 11 кг цемента, 15 кг измельченного электротермофосфорного шлака (шлак фосфорного производства), 66 кг щебня, 8 кг воды.

Литература

1. Крицкий М. Я., Шестаков В. Н. Земляное полотно автомобильных дорог: дефекты, повреждения и разрушения, их причины, методы профилактики и восстановления. Омск: СибАДИ, 2008. 56 с.
2. Мероприятия по улучшению состава дорожной насыпи для безопасности жизнедеятельности в эксплуатации / К. Т. Жантасов [и др.] // Вестник Евразийского национального университета. 2016. № 2. С. 187–190.
3. Причины, снижающие устойчивость земляного полотна автомобильной дороги / К. Т. Жантасов [и др.] // Вестник Евразийского национального университета. 2016. № 2. С. 191–194.
4. Алинова М. Ш., Прокопенко Н. В. Опыт учета физических требований к конструкциям земляного полотна // Вестник Павлодарского государственного университета. 2010. № 4. С. 93–115.
5. Богомоллов А. Н. Оценка напряженно-деформированного состояния, величины коэффициента устойчивости и сил оползневой нагрузки в однородном изотропном откосе с целью управления оползевыми процессами // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. 2008. № 10. С. 74–80.
6. Возведение земляного полотна автомобильной дороги / И. Н. Вербило [и др.]. Минск: БНТУ, 2014. 48 с.
7. Кравченко С. Е., Сериков Д. Л. Низкотемпературные напряжения как критерий влияния компонентов асфальтобетонной смеси на трещиностойкость асфальтобетонных покрытий // Автомобильные дороги и мосты. 2010. № 2. С. 70–77.
8. Кручинин И. Н., Дедюхин А. Ю. Улучшение деформационных характеристик асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог // Модернизация и научные исследования в транспортном комплексе. Пермь: ПНИПУ, 2016. С. 280–282.
9. Сериков Д. Л., Кравченко С. Е., Макаревич А. А. Определение влияния основных параметров конструктивных слоев дорожных слоев на отраженное трещинообразование асфальтобетонных покрытий // Автомобильные дороги и мосты. 2013. № 1. С. 37–41.
10. Тимофеев С. А., Кравченко С. Е. Новые требования к качеству пористых асфальтобетонов // Автомобильные дороги и мосты. 2014. № 1. С. 28–31.
11. Юшков В. С. Диагностика и оценка состояния автомобильных дорог // Молодой ученый. 2011. № 12. С. 67–69.
12. Иванов Е. В. Обзор нормативно-методических документов, касающихся использования золошлаковых отходов ТЭС в дорожном строительстве // Развитие дорожно-транспортного комплекса и строительной инфраструктуры на основе рационального природопользования. Омск: СибАДИ, 2009. С. 176–180.
13. Сиротюк В. В. Стандартизация и перспективы использования золошлаков энергетики для дорожного строительства в России // Золошлаки ТЭС: удаление, транспортировка, переработка и складирование. М.: МЭИ, 2010. С. 58–59.
14. Столбушкин А. Ю., Стороженко Г. И., Никитин А. И. Рациональное использование отходов углеобогащения Кузбасса // Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности. Кемерово: Экспо-Сибирь, 2011. С. 397–399.
15. Чудинов С. А., Кукарских Д. Н. Современные добавки для производства дорожных цементобетонных смесей // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России. Екатеринбург: УГЛУ, 2016. С. 114–117.
16. Шаров А. Ю., Чигорин С. М. Зарубежный опыт строительства асфальтобетонных покрытий // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России. Екатеринбург: УГЛУ, 2016. С. 153–155.
17. Дорожная одежда коробчатого типа: заявка на полезную модель / К. Т. Жантасов [и др.]. Астана: Национальный институт интеллектуальной собственности, 2016. 4 с.

References

1. Kritskiy M. Ya., Shestakov V. N. *Zemlyanoye polотно avtomobil'nykh dorog: defekty, povrezhdeniya i razrusheniya, ikh prichiny, metody profilaktiki i vosstanovleniya* [Roadbed of highways: defects, damages and destructions, their causes, methods of prevention and recovery]. Omsk, SibADI Publ., 2008. 56 p.

2. Zhantasov K. T., Moldabekov Sh. M., Naukenova A. S., Dosaliyev K. S., Bosak V. N. Measures to improve the road embankment composition for life safety in operation. *Vestnik Evraziyskogo natsional'nogo universiteta* [Herald of Eurasian National University], 2016, no. 2, pp. 187–190 (In Russian).
3. Zhantasov K. T., Moldabekov Sh. M., Naukenova A. S., Dosaliyev K. S., Bosak V. N. Reasons for reduction of the stability of roadbed. *Vestnik Evraziyskogo natsional'nogo universiteta* [Herald of Eurasian National University], 2016, no. 2, pp. 191–194 (In Russian).
4. Alinova M. Sh., Prokopenko N. V. Experience in incorporation of physical requirements for the construction of roadbed. *Vestnik Pavlodarskogo gosudarstvennogo universiteta* [Herald of Pavlodar State University], 2010, no. 4, pp. 93–115 (In Russian).
5. Bogomolov A. N. Estimation of the stress-strain state, the value of the stability factor and landslide pressure forces in a homogeneous isotropic slope for the purpose of controlling landslide processes. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [Herald of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering], 2008, no. 10, pp. 74–80 (In Russian).
6. Verbilo I. N., Kravchenko S. E., Kupriyanchik A. A., Derman I. V., Rakovets L. D. *Vozvedeniye zemlyanogo polotna avtomobil'noy dorogi* [Construction of the roadbed of the highway]. Minsk, BNTU Publ., 2014. 48 p.
7. Kravchenko S. E., Serikov D. L. Low-temperature stress as criterion of asphalt mix components impact on crack resistance of asphalt cover. *Avtomobil'nyye dorogi i mosty* [Roads and bridges], 2010, no. 2, pp. 70–77 (In Russian).
8. Kruchinin I. N., Dedyukhin A. Yu. Improvement of deformation characteristics of asphalt-concrete road surface coatings. *Modernizatsiya i nauchnyye issledovaniya v transportnom komplekse* [Modernization and scientific researches in transport complex]. Perm, PNIPU Publ., 2016, pp. 280–282 (In Russian).
9. Serikov D. L., Kravchenko S. E., Mararevich A. A. Determination of impact of critical parameters of structural layers of roadway covering on reflective cracking of asphalt concrete pavement. *Avtomobil'nyye dorogi i mosty* [Roads and bridges], 2013, no. 1, pp. 37–41 (In Russian).
10. Timofeev S. A., Kravchenko S. E. New requirements for the quality of porous asphalt concrete. *Avtomobil'nyye dorogi i mosty* [Roads and bridges], 2014, no. 1, pp. 28–31 (In Russian).
11. Yushkov V. S. Diagnosis and assessment of highways conditions. *Molodoy uchenyy* [The young scientist], 2011, no. 12, pp. 67–69 (In Russian).
12. Ivanov E. V. Review of normative and methodological documents related to the use of ash and slag wastes of thermal power plants in road construction. *Razvitiye dorozhno-transportnogo kompleksa i stroitel'noy infrastruktury na osnove ratsional'nogo prirodopol'zovaniya* [Development of a road transport complex and a construction infrastructure based on rational nature management]. Omsk, SibADI Publ., 2009, pp. 176–180 (In Russian).
13. Sirotyuk V. V. Standardization and perspectives of use of ash and slag energy for road construction in Russia. *Zoloshlaki TES: udaleniye, transportirovka, pererabotka i skladirovaniye* [Ash and slag of TPP: removal, transportation, processing and storage]. Moscow, MEI Publ., 2010, pp. 58–59 (In Russian).
14. Stolbushkin A. Yu., Storozhenko G. I., Nikitin A. I. Rational use of coal wastes of Kuzbass. *Energeticheskaya bezopasnost' Rossii. Novyye podkhody k razvitiyu ugol'noy promyshlennosti* [Power safety of Russia. New approaches to the coal industry development]. Kemerovo, Ekspo-Sibir' Publ., 2011, pp. 397–399 (In Russian).
15. Chudinov S. A., Kukarskikh D. N. Modern additives for the production of road cement-concrete mixtures. *Nauchnoye tvorchestvo molodezhi – lesnomu kompleksu Rossii* [Scientific creativity of youth for the forestry complex of Russia]. Ekaterinburg, UGLU Publ., 2016, pp. 114–117 (In Russian).
16. Sharov A. Yu., Chigorin S. M. Foreign experience in the construction of asphalt concrete coatings. *Nauchnoye tvorchestvo molodezhi – lesnomu kompleksu Rossii* [Scientific creativity of youth for the forestry complex of Russia]. Ekaterinburg, UGLU Publ., 2016, pp. 153–155 (In Russian).
17. Zhantasov K. T., Bosak V. N., Usenkulov Zh. A., Naukenova A. S., Dosaliyev K. S., Zhantasov M. K. *Dorozhnaya odezhda korobchatogo tipa: zayavka na poleznuyu model'* [Box-type road surfacing: application for utility model]. Astana, Natsional'nyy institut intellektual'noy sobstvennosti Publ., 2016. 4 p.

Информация об авторах

Жантасов Курманбек Тажмаханбетович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности и защиты окружающей среды. Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова (160012, г. Шымкент, пр-т Тауке хана, 5, Республика Казахстан). E-mail: K_Zhantasov@mail.ru

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

Босак Виктор Николаевич – доктор сельскохозяйственных наук, профессор, заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bosak1@tut.by

Досалиев Канат Серикович – докторант кафедры безопасности жизнедеятельности и защиты окружающей среды. Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова (160012, г. Шымкент, пр-т Тауке хана, 5, Республика Казахстан). E-mail: dosaliev_k@mail.ru

Information about the authors

Zhantasov Kurmanbek Tazhmakhanbetovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Safety of Ability to Live and Environment Protection. South Kazakhstan State University named after M. Ayezov (5, Tauke Khan Ave., 160012, Shymkent, Republic of Kazakhstan). E-mail: K_Zhantasov@mail.ru

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

Bosak Viktor Nikolaevich – DSc (Agriculture), Professor, Head of the Department of Occupational Safety. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bosak1@tut.by

Dosaliev Kanat Serikovich – post-doctoral student, the Department of Safety of Ability to Live and Environment Protection. South Kazakhstan State University named after M. Ayezov (5, Tauke Khan Ave., 160012, Shymkent, Republic of Kazakhstan). E-mail: dosaliev_k@mail.ru

Поступила 17.05.2017

УДК 666.949:666.767

Е. И. Румынская¹, М. И. Кузьменков², М. И. Кулак²¹Белорусский национальный технический университет²Белорусский государственный технологический университет**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО ОГНЕЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ ФРАКТАЛОВ**

Дано обоснование перспективности использования теории фракталов для разработки статистической теории, позволяющей с единых позиций описывать физико-технические свойства композиционного огнезащитного материала на основе магнийаммонийхромфосфатной вяжущей системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и минерального наполнителя вермикулита. Создан концептуальный подход для исследования и математического описания взаимозависимости состава, структуры и свойств разрабатываемого композиционного огнезащитного материала.

Ключевые слова: вермикулит, композиционный материал, магнийаммонийхромфосфатная вяжущая система, минеральный наполнитель, огнезащитный материал.

E. I. Rumynskaya¹, M. I. Kuz'menkov², M. I. Kulak²¹Belarusian National Technical University²Belarusian State Technological University**INVESTIGATION OF PROPERTIES OF COMPOSITE FIRE-PROOF MATERIAL USING THE THEORY OF FRACTALS**

The substantiation of perspectives of the usage of the theory of fractals for statistical theory development is given. The theory allows describing from a unified position physical and technical properties of the flame retardant composite material based on magnesium – ammonium – chrome – phosphate binder system $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ and mineral filler. A conceptual approach to the study and the mathematical description of the composition interdependence, structure and characteristics of the composite flame retardant material is given.

Key words: vermiculite, composite material, magnesium – ammonium – chrome – phosphate binder system, mineral filler, fireproof material.

Введение. Целью работы являлось создание концептуального подхода для исследования и математического описания взаимозависимости состава, структуры и свойств композиционного огнезащитного материала на основе магнийаммонийхромфосфатной вяжущей системы ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$) и минерального наполнителя (вспененного вермикулита).

Сведения относительно составов и изменения свойств данного композиционного огнезащитного материала в литературных и патентных источниках не представлены. Используя основные положения теории фракталов, разработана статистическая теория, позволяющая с единых позиций описывать физико-технические свойства огнезащитного материала. Данный подход также по аналогии можно применять для композиционных материалов различных видов. Для понимания концепции ниже приведены термины и основные теоретические подходы теории фракталов [1].

Фракталом называют математическое множество, обладающее свойством самоподобия, т. е. однородности в различных шкалах измерения,

при этом любая часть фрактала подобна всему множеству целиком. Фрактальным кластером (от англ. *cluster* – скопление) принято называть фрактальный агрегат, образовавшийся при ассоциации частиц. Фракталы, при построении которых случайным образом изменяются какие-либо параметры, называют стохастическими.

Объектом описания теории фракталов являются самоподобные множества дробной топологической размерности. Наряду с наличием дробной размерности, одним из наиболее значимых свойств фракталов является их самоподобие, т. е. локальная инвариантность относительно полугруппы. Для регулярных фракталов самоподобие – это точное свойство, для стохастических – усредненное.

В настоящей работе с использованием различных теоретических подходов, в том числе и методов теории перколяции, разработанные композиционные материалы с дисперсным наполнителем рассматривались в качестве стохастических фракталов, которые в данном случае являются наиболее подходящей и удобной модельной средой.

Использованный фрактальный подход к описанию матричной структуры композиционных материалов позволяет последовательно усложнять строение и набор рассматриваемых структур и описывать их свойства.

Математическое описание взаимозависимости состава, структуры и свойств разрабатываемого композиционного материала позволяет постоянно совершенствовать методы исследования, максимально сократить число экспериментальных измерений, разработать принципы сравнения эксплуатационных качеств материала, упростить и автоматизировать процесс обработки данных и подготовки технической документации, расширить возможности использования информации в расчетах конкретных конструкций и изделий.

Основная часть. Исследуемые композиционные огнезащитные материалы структурно можно представить взаимодействием двух матричных систем: матрицы из магнийаммонийхромфосфатного связующего (рис. 1, б) и матрицы из распределенного дисперсного наполнителя вермикулита (рис. 1, а).

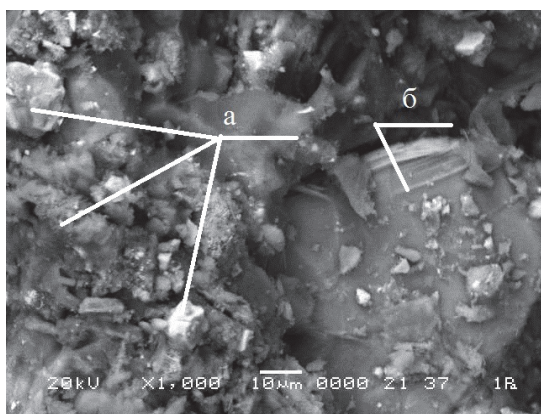


Рис. 1. Микроструктура огнезащитного покрытия:
а – кристаллическая структура связующего;
б – кристаллическая структура дисперсного наполнителя

В отношении математического моделирования изменения свойств разрабатываемых огнезащитных покрытий явлением перколяции (от лат. *percōlāre* – просачиваться, протекать) будет выступать явление перехода от случая, когда структура и свойства рассматриваемого кластера будут определяться свойством матрицы из связующего, к случаю, когда структура и свойства кластера будут определяться свойством наполнителя. Для исследуемого огнезащитного материала явление перколяции будет происходить при содержании наполнителя вермикулита 20 мас. %.

Для математического описания зависимости «свойство – степень наполнения» (например,

прочности при сжатии или адгезии и др.) осуществлялась разработка приемлемых аппроксимирующих выражений (регрессионных математических моделей). На первом этапе работы разработано линейное выражение следующего вида:

$$f(x) = \sigma(x) = a - bx_i, \quad (1)$$

где $f(x)$ – значение показателей свойств (например, прочности при сжатии связующей матрицы $\sigma(x)$), выходная измеряемая величина; a и b – постоянные коэффициенты, которые подбираются по экспериментальным данным; x_i – объемная доля наполнителя (входные переменные, так называемые факторы, значения которых удобно представлять в виде табличных данных).

Для построения регрессионной функции $f(x)$ использовался метод наименьших квадратов (МНК), в соответствии с которым сумма квадратов отклонений (разность между экспериментальными и теоретическими значениями) должна быть минимальной:

$$\sum_i^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (f_i - y_i)^2 \rightarrow \min, \quad (2)$$

где $\sum_i e_i^2$ – сумма среднеквадратичных отклонений.

Метод наименьших квадратов позволяет найти коэффициенты функции $f(x_1, x_2, \dots, x_k)$.

В случае линейной регрессии с использованием линейного выражения общего вида

$$y = b_0 + b_1 x_1 \quad (3)$$

матричная система уравнений для выражения (3) имеет вид

$$A \cdot \vec{b} = c$$

или

$$\begin{pmatrix} 1 & \bar{x} \\ \bar{x} & \bar{x}^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{y} \\ \bar{xy} \end{pmatrix}.$$

Эту же систему уравнений можно представить в следующем виде:

$$\begin{cases} b_0 n + b_1 \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i, \\ b_0 \sum_{i=1}^n x_i + b_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n y_i x_i. \end{cases} \quad (4)$$

Рассмотрим способ построения регрессионной функции $f(x)$ методом МНК на примере исследования зависимости прочности при сжатии композиционного материала (y) от содержания наполнителя вермикулита (x), результаты которого приведены в таблице.

**Зависимость прочности при сжатии
композиционного материала (y) от содержания
наполнителя вермикулита (x)**

i	1	2	3	4	5	6	7	Σ
x , мас. %	0,1	5	10	15	20	25	30	105,1
y , МПа	22,1	10,5	7	4,3	2,6	1,5	1,4	49,4
x^2	0,01	25	100	225	400	625	900	2275
xy	2,21	52,5	70	64,5	52	37,5	42	320,71

Графическое представление данных (рис. 2) позволяет заключить, что экспериментальные значения близки к некоторой прямой.

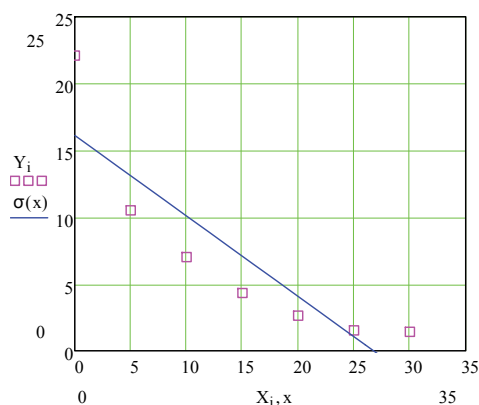


Рис. 2. Зависимость прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя

Систему (4) можно записать в виде

$$\begin{cases} 7b_0 + 105,1b_1 = 49,4, \\ 105,1b_0 + 2275b_1 = 320,71. \end{cases} \quad (5)$$

В результате решения системы уравнений (5) с помощью программного обеспечения Mathcad были определены значения коэффициентов $b_0 \approx 16,122$ и $b_1 \approx -0,604$. Таким образом, линейная регрессия зависимости прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя будет представлена функцией:

$$\sigma(x) \approx f(x) = 16,122 - 0,604x. \quad (6)$$

Как видно из рис. 2, линейная функция удовлетворительно описывает зависимость прочности от содержания наполнителя в количестве 20 мас. %. При больших значениях наполнения зависимость становится существенно нелинейной. Рассмотрим далее, как можно улучшить теорию.

В общем виде нахождение регрессионной зависимости для экспериментальных данных включает два этапа:

- 1) выбор вида аппроксимирующей функции $f(x)$;
- 2) определение значения ее коэффициентов.

В случаях, когда график однофакторной регрессии близок к прямой линии или параболе, для определения параметров рассматриваемой функции применяют МНК. Если для аппроксимации выбрана известная стандартная математическая функция (например, экспоненциальная $y = be^{ax}$, логарифмическая $y = a \lg(x + b)$ и др.), то для приведения зависимости к линейной следует провести замену координат. При этом нормальная система МНК будет иметь самый простой вид.

Для определения вида оптимально подходящей функции, кроме графического метода, используются условия постоянства соответствующих разделенных разностей:

$$x := \begin{pmatrix} 0,01 \\ 5 \\ 10 \\ 15 \\ 20 \\ 25 \\ 30 \end{pmatrix} \quad y := \begin{pmatrix} 22,1 \\ 10,5 \\ 7,0 \\ 4,3 \\ 2,6 \\ 1,5 \\ 1,4 \end{pmatrix}$$

Согласно данным условиям, для точек, лежащих на прямой, должны быть постоянны разделенные разности первого порядка:

$$\frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} = \text{const.}$$

Оценку разделенных разностей первого порядка удобно использовать после линеаризации стандартных математических функций. В данном случае проводят замену координат, соответствующих функции, которая рассматривается в качестве аппроксимирующей, и вычисляют для новых координат значения разделенных разностей.

Так, показательную функцию $y = be^{ax}$ можно прологарифмировать, получив выражение $\ln y = \ln b + ax$. Из сравнения данного уравнения с уравнением прямой $Y = B_0 + B_1X$ найдем формулы для замены координат $X = x$, $Y = \ln y$.

Для выбора наиболее подходящей функции предварительно требуется проанализировать графики исходных данных в новых системах координат и далее рассматривать лишь те из них, где точки y близки к некоторой прямой.

На следующем этапе коэффициенты линейной функции можно найти по МНК, а затем выполнить обратную замену координат.

Построение математической модели на основе экспериментальных данных, являющихся случайными величинами, не ограничивается определением коэффициентов регрессионного уравнения. Далее с использованием статистических

методов производится регрессионный и корреляционный анализ, который включает в себя следующие этапы:

- оценка качества проведения опытов;
- нахождение и проверка значимости коэффициентов уравнения регрессии;
- оценка адекватности полученного уравнения исследуемому процессу.

Ниже приведен практический пример построения математической модели изменения прочности при сжатии композиционного огнезащитного материала с различным содержанием дисперсного наполнителя, позволяющей прогнозировать вариацию данного показателя.

С помощью математического пакета Mathcad 15.0 выполнена разработка математических регрессионных моделей прочности при сжатии композиционного огнезащитного материала.

Исходя из результатов предварительно проведенного анализа графического представления данных зависимости прочности при сжатии огнезащитного покрытия от содержания наполнителя (рис. 3) выбрана экспоненциальная аппроксимирующая функция.

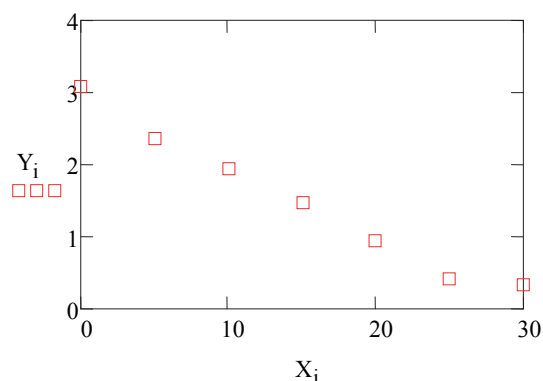


Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя, построенная после замены координат с помощью экспоненциальной аппроксимирующей функции

Осуществим замену координат:

$$X_i := x_i, \quad Y_i := \ln(y_i)$$

Расчет коэффициентов выполним в Mathcad 15.0 по МНК:

$$j := 1 \dots n - 1$$

$$k_j := \frac{Y_{j+1} - Y_j}{X_{j+1} - X_j}$$

$$A := \begin{bmatrix} n & \sum_{i=1}^n X_i \\ \sum_{i=1}^n X_i & \sum_{i=1}^n (X_i)^2 \end{bmatrix}$$

$$A := \begin{bmatrix} 7 & 105.01 \\ 105.01 & 2.275 \times 10^3 \end{bmatrix}$$

$$M := \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n Y_i \\ \sum_{i=1}^n (Y_i \cdot X_i) \end{bmatrix}$$

$$M := \begin{bmatrix} 10.549 \\ 92.467 \end{bmatrix}$$

$$B := A^{-1} \cdot M$$

$$B_1 := 2.917$$

$$B_2 := -0.094$$

$$B = \begin{pmatrix} 2.917 \\ -0.094 \end{pmatrix}$$

$$r = 0.2 \dots 50$$

$$P(r) := B_1 + B_2 \cdot r$$

Зависимость прочности при сжатии огнезащитного покрытия от содержания наполнителя, построенная на основании полученной регрессионной модели $y \approx f(x) = 2,917 - 0,094x$, приведена на рис. 4.

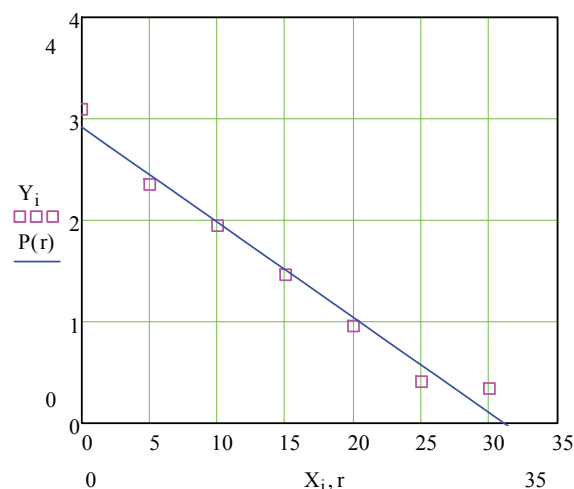


Рис. 4. Зависимость прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя, построенная на основании полученной регрессионной модели $y \approx f(x) = 2,917 - 0,094x$

Далее производим обратную замену координат:

$$\sigma(x) = \exp(2,917 - 0,094x). \quad (7)$$

Качество проведения эксперимента определяли в ходе проверки однородности дисперсии.

Зависимость прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя, построенная с использованием полученной регрессионной модели $\sigma(x) = \exp(2,917 - 0,094x)$, представлена на рис. 5.

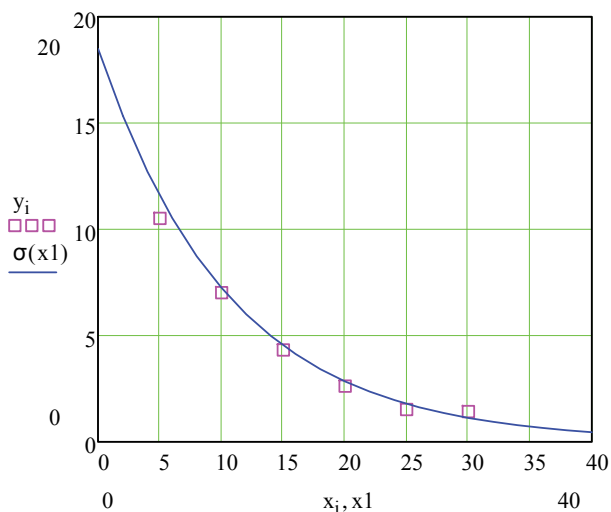


Рис. 5. Зависимость прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя, построенная с помощью полученной регрессионной модели $\sigma(x) = \exp(2,917 - 0,094x)$

Пусть y_j – результат, полученный в i -м опыте в ходе его j -й проверки (j -й параллельный опыт), тогда среднее по параллельным опытам значение i -го эксперимента равно:

$$y_s = \frac{\sum_{j=1}^n y_j}{n} \quad y_s = 7.057$$

$$Prs = \frac{\sum_{j=1}^n Pr(x_j)}{n} \quad Prs = 6.779$$

Дисперсию адекватности вычисляли по следующей формуле:

$$Sy = \frac{\sum_{j=1}^n (y_j - y_s)^2}{n} \quad Sy = 46.928$$

После этого рассчитывали среднее значение дисперсий – дисперсию воспроизводимости:

$$SPr = \frac{\sum_{j=1}^n (Pr(x_j) - Prs)^2}{n} \quad SPr = 34$$

Критерий Фишера будет определяться по выражению

$$F = \frac{D_{ад}}{D_{восп}}$$

или

$$F = \frac{S_y}{SPr}.$$

Для вычисления критерия Фишера степень свободы будет равна $v = n - 1 = 6$, тогда $F = 1,38$.

Сравниваемое табличное значение критерия Фишера $F_t = 4,28$ больше по значению F , следовательно, уравнение (7) является адекватным процессу и может использоваться для аппроксимации регрессии.

Регрессионная зависимость (7), как видно из рис. 5, хорошо описывает экспериментальные данные. Однако ее существенным недостатком является то, что это формальная математическая зависимость, поэтому физический смысл ее коэффициентов не вполне ясен.

В работе [2] предложена нелинейная зависимость для описания прочности наполненных полимеров:

$$\sigma(v) = \sigma_m - bv^\beta, \quad (8)$$

где σ_m – прочность матрицы, $\sigma_m = 22,1$ МПа (см. таблицу на с. 178); b – постоянная, подбираемая с помощью МНК по экспериментальным данным, $b = 2,550$; v – массовая доля наполнителя; β – коэффициент упаковки, учитывающий структуру материала, $\beta = 2/3$.

Достоинство (8) состоит в том, что ее параметры, за исключением b , имеют понятный физический смысл. Графический вид зависимости (8) приведен на рис. 6.

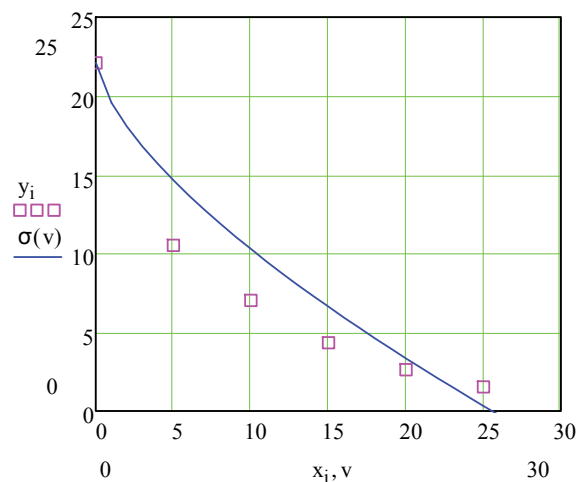


Рис. 6. Зависимость прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя, построенная с помощью модели (8)

Как видно из рис. 6, модель (8) не совсем адекватно описывает экспериментальные данные для средних степеней наполнения в диапазоне 5–15 мас. %. Данную ситуацию можно исправить, если обобщить применявшуюся в [1] модель для описания прочности наполненных

композитов с учетом фрактального характера структуры материала. В данном исследовании предлагается прочность описывать с помощью следующей зависимости:

$$\sigma(v) = \sigma_m \left[1 - \frac{E_m}{E_i} v^{d-D} \right], \quad (9)$$

где E_m – модуль упругости матрицы; E_i – модуль упругости наполнителя; d – размерность физического пространства, $d=3$; D – фрактальная размерность кластера наполнителя в материале.

Введем обозначения:

$$b = \frac{E_m}{E_i}, \quad (10)$$

$$\gamma = d - D. \quad (11)$$

С учетом данных обозначений (9) преобразуется к виду

$$\sigma(v) = \sigma_m [1 - bv^\gamma]. \quad (12)$$

Уравнение (12) содержит две неизвестные постоянные b и γ , которые подбираются с помощью МНК по экспериментальным данным. В результате выполнения этой процедуры получены следующие значения $b=0,312$, что в соответствии с (10) дает соотношение модулей упругости матрицы и наполнителя $\gamma=0,338$.

Согласно (11), полученное значение γ позволяет найти фрактальную размерность кластера наполнителя. Она равна $D=2,662$. Данное значение свидетельствует о том, что наполнитель в материале образует достаточно плотно упакованную структуру, которая относится к классу структур, соответствующих модели агрегации «частица – кластер» по классификации, принятой в теории фракталов [1].

Графический вид зависимости (9) приведен на рис. 7.

Заключение. Разработаны теоретические предпосылки для универсализации и автоматизации

процесса исследований огнезащитного материала, позволяющие прогнозировать его физико-технические свойства (такие, например, как прочность при сжатии, адгезия, водопоглощение, водопоглощение, средняя плотность и др.) в зависимости от значений определяющих параметров (например, массового или объемного содержания компонентов) в полном диапазоне их изменения.

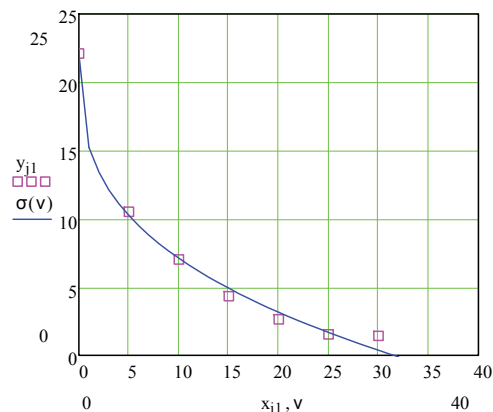


Рис. 7. Зависимость прочности при сжатии покрытия от содержания наполнителя, построенная с помощью фрактальной модели

На основе экспериментальных данных с использованием статистических методов разработан комплекс математических моделей для описания изменения прочности при сжатии огнезащитного материала. Определена фрактальная размерность кластера наполнителя в материале.

Разработанный концептуальный подход и математическое описание взаимозависимости состава, структуры и свойств исследуемого композиционного огнезащитного материала позволяют ускорить до автоматизации процесс обработки данных, подготовку технической документации, предоставляют широкие возможности их использования в расчетах конкретных конструкций и изделий в строительном комплексе Республики Беларусь.

Литература

1. Кулак М. И. Фрактальная механика материалов. Минск: Выш. шк., 2002. 304 с.
2. Nicolais L., Mashelkar R. A. The strength of polymeric composites containing spherical fillers // Journal of applied polymer science. 1976. Vol. 20, no. 2. P. 561–563.

References

1. Kulak M. I. *Fraktal'naya mekhanika materiala* [Fractal Mechanics of Materials]. Minsk, Vysheyschaya shkola Publ., 2002. 304 p.
2. Nicolais L., Mashelkar R. A. The strength of polymeric composites containing spherical fillers. *Journal of applied polymer science*, 1976, vol. 20, no. 2, pp. 561–563.

Информация об авторах

Румынская Екатерина Ивановна – аспирант. Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: rumynskaya@inbox.ru

Кузьменков Михаил Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kuzmenkov@belstu.by

Кулак Михаил Иосифович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой полиграфических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kulak@belstu.by

Information about the authors

Rumynskaya Ekaterina Ivanovna – PhD student. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rumynskaya@inbox.ru

Kuz'menkov Mikhail Ivanovich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuzmenkov@belstu.by

Kulak Mikhail Iosifovich – DSc (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department of Printing Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulak@belstu.by

Поступила 27.02.2017

УДК 621.5:519.6

А. А. Андрижиевский¹, А. Г. Трифонов², Л. С. Карпович²¹Белорусский государственный технологический университет²Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны
Национальной академии наук Беларуси**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПАРОЖИДКОСТНОГО
ПОТОКА ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ПАРА В СИСТЕМЕ
ПАССИВНОГО ОТВОДА ТЕПЛА АЭС**

В рамках формализованных шаблонов программного пакета COMSOL Multiphysics разработан модельный аналог системы пассивного отвода тепла через парогенераторы СПОТ ПГ АЭС. В качестве базовой модели в данном исследовании использовалась система уравнений сохранения, включая уравнения сохранения количества движения и массы для парокапельной смеси в допущениях модели гомогенного двухфазного потока (модель смешения). Для численной реализации модельного аналога применялся метод конечных элементов в интерпретации системы COMSOL Multiphysics. Объектом имитационного моделирования являлся трубный пучок теплообменника в контуре СПОТ ПГ.

При проведении вычислительных экспериментов получены характеристики структуры парокапельных потоков в каналах теплообменника СПОТ ПГ и, в частности, динамики образования пленки конденсата на вертикальной теплообменной поверхности при спутном течении пара и конденсата. В случае пленочной конденсации насыщенного пара и ламинарном течении пленки местный коэффициент теплоотдачи может быть приближенно определен по формуле Нуссельта при допущении, что при данных ограничениях пленка конденсата и пограничный слой совпадают. Вместе с тем принятая формализация трубного пучка секции теплообменника СПОТ ПГ в виде плоской вертикальной поверхности позволяет использовать предложенную В. Г. Левичем формулу для расчета локальной толщины ламинарного пограничного слоя при обтекании полубесконечной тонкой пластины при относительно малых числах Рейнольдса. Выполнен сравнительный анализ расчетных профилей пограничных слоев и коэффициентов теплообмена с рекомендациями ряда экспериментальных исследований, который подтвердил правомерность принятого в работе модельного подхода.

Ключевые слова: аварийные выбросы АЭС, процессы переноса, моделирование, вычислительный шаблон.

A. A. Andrizhievsky¹, A. G. Trifonov², L. S. Karpovich²¹Belarusian State Technological University²Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny
of the National Academy of Sciences of Belarus**MODELING THE STRUCTURE OF LIQUID-VAPOR STRUCTURE FLOW
WITH CONDENSATION IN PASSIVE HEAT REMOVAL SYSTEM NPP**

In the framework of formal templates software package COMSOL Multiphysics the model analogue of passive heat removal system through steam generators (PHRS SG) of nuclear power plants is developed. As the basic model in this study used a system of equations, including conservation equation of conservation of momentum and mass for vapor-droplet mixtures in the assumptions model of homogeneous two-phase flow (mixing model) were used. For numerical realization of analog model the finite element method in the interpretation system of COMSOL Multiphysics were used. Simulation object was a tube bundle heat exchanger in the PHRS SG.

At carrying out computational experiments the characteristics of structures of vapor-droplet flow in the heat exchanger of the PHRS SG channels and, in particular, the dynamics of a formation of film condensation on a vertical heat transfer surfaces during concurrent flow and condensate were obtained. In the case of film condensation of saturated vapor and laminar flow of film the local heat transfer coefficient can be approximately defined by the Nusselt number assuming that film condensation and boundary layer are the same. However, adopted by the formalization of the heat exchanger section of bunch PHRS SG as a flat vertical surface, allows to use the proposed V. G. Levich formula to calculate the local thickness of laminar boundary layer in a semi-infinite thin plate with relatively small Reynolds numbers. Contrastive analysis of calculated profiles border layers and the coefficients of heat exchange with the recommendations of a number of experiments, which validated the modeling approach.

Key words: emergency emissions of NPP, transfer processes, modeling, computing template.

Введение. В обеспечении безопасности АЭС определяющей проблемой остается надежность отвода остаточных тепловыделений. Приоритетность пассивных средств и способов защиты станций определяется их принципиальными преимуществами по сравнению с активными системами: функционирование без потребления электроэнергии, отсутствие необходимости применения управляющих сигналов от контрольно-измерительной аппаратуры и вмешательства эксплуатационного персонала.

В настоящее время в мире ведется широкий поиск новых подходов к проблеме создания пассивных систем расхолаживания реакторной установки, а также пассивных систем для преодоления последствий запроектных аварий с разгерметизацией первого контура, таких, например, как системы отвода тепла от защитной оболочки. Обычно задача решается путем использования запаса воды в емкостях. Системы работают на естественной циркуляции теплоносителя, причем энергия остаточного тепловыделения отводится путем нагрева и испарения определенного запаса воды. При этом считается, что условия возникновения и развития аварии позволяют через определенный промежуток времени (примерно 72 ч) восстановить управление, электроснабжение, подачу охлаждающей воды и т. д. [1].

Для управления запроектными авариями предусмотрены пассивные системы отвода тепла через парогенераторы и от защитной оболочки.

Система пассивного отвода тепла через парогенераторы СПОТ ПГ предназначена для длительного отвода остаточного тепла активной зоны конечному поглотителю через второй контур при запроектных авариях. Система СПОТ ПГ дублирует соответствующую активную систему отвода тепла к конечному поглотителю в случае невозможности выполнения ее проектных функций.

Схематичное изображение конструкции СПОТ ПГ представлено на рис. 1 [2].

Основная часть. В качестве объекта имитационного моделирования рассматривался трубный пучок теплообменника аварийного расхолаживания в контуре СПОТ ПГ. Принцип работы данного элемента заключается в следующем: из парогенератора насыщенный пар по трубопроводу направляется в верхний подводящий коллектор теплообменника аварийного расхолаживания. Из верхнего подводящего коллектора пар поступает в трубный пучок, где конденсируется и отдает тепло охлаждающей воде в баке аварийного отвода тепла. Начинается прогрев воды в баке аварийного отвода тепла до кипения.

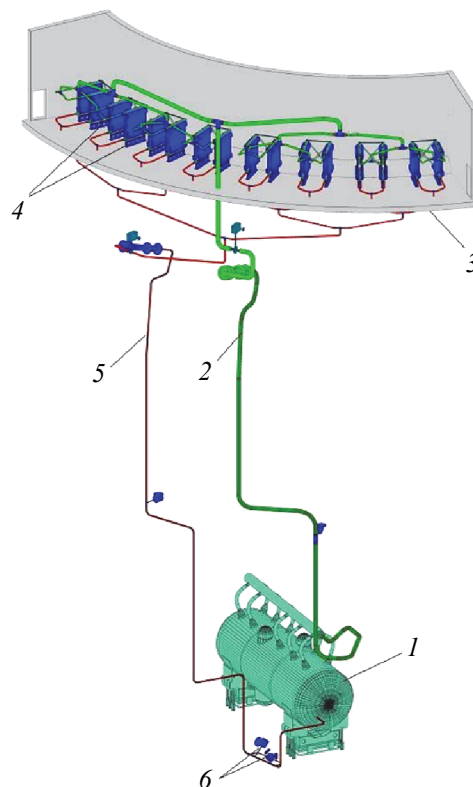


Рис. 1. Конструкция СПОТ ПГ:

1 – парогенератор; 2 – подъемный паропровод; 3 – бак запаса воды; 4 – теплообменники СПОТ; 5 – опускной трубопровод; 6 – пусковые клапаны

Конденсат из трубного пучка стекает в нижний отводящий коллектор и направляется в парогенератор.

При моделировании потоков в СПОТ ПГ в случае конденсации теплоносителя встает задача адекватного описания динамики движения двухфазного потока.

Для описания подобных парожидкостных систем используются различные модели, которые являются одной из разновидностей гетерогенных или гомогенных моделей. Гетерогенные модели требуют детального описания межфазной поверхности. При этом сама межфазная поверхность является или произвольной, или некой структурированной системой, например парокапельные и пузырьковые системы.

Такой подход требует значительных вычислительных затрат на описание межфазной поверхности и целесообразен для относительно небольших устройств или систем. Кроме того, данный подход весьма ограничен при описании парожидкостных систем в сложных каналах при постоянном изменении структуры потока. Поэтому в данной работе для описания газожидкостных потоков принята разновидность гомогенной модели, а именно, модель смешения.

Так же, как и для пузырьковых систем, модель смешения основана на двухжидкостной

Эйлер – Эйлеровой модели. Рассматривается двухфазная среда, состоящая из непрерывной и дисперсной фаз.

Модель смешения основывается на следующих предположениях:

- 1) плотность каждой фазы остается примерно постоянной;
- 2) обе фазы находятся в одном и том же поле давлений;
- 3) относительная скорость между фазами определяется из баланса между давлением, силой тяжести и вязким сопротивлением.

В модели смешения при предположении гомогенности потока, т. е. отсутствии проскальзывания фаз, уравнение движения смеси имеет вид

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \nabla)u = -\nabla p + \nabla \tau_{Gm} + \rho g, \quad (1)$$

где u , ρ – скорость и плотность смеси соответственно; p – давление; τ_{Gm} – сумма вязкостных и турбулентных напряжений; g – гравитационное ускорение.

Уравнение неразрывности среды можно записать следующим образом:

$$\rho_t + \nabla(\rho u) = 0. \quad (2)$$

Плотность смеси определяется как

$$\rho = \phi_c \rho_c + \phi_d \rho_d, \quad (3)$$

где ϕ_c и ϕ_d – объемная доля непрерывной и дисперсной фаз соответственно; ρ_c и ρ_d – плотности каждой из фаз.

Соотношение между скоростями жидкой и паровой фаз будет следующим:

$$u_d - u_c = u_{cd} = -\frac{D_{md}}{(1 - c_d)\phi_d} \nabla \phi_d, \quad (4)$$

где u_d – скорость дисперсной фазы; u_c – скорость непрерывной среды; D_{md} – коэффициент турбулентной диффузии, учитывающий внешнюю диффузию вследствие турбулентных вихрей. При не учете турбулентных эффектов D_{md} равен нулю.

Сумма вязкостных и турбулентных напряжений равна:

$$\tau_{Gm} = (\eta + \eta_T) [\nabla u + \nabla u^T] - \frac{2}{3} \rho k I, \quad (5)$$

где η_T – вязкость смеси; k – турбулентная кинетическая энергия. В моделях без учета турбулентности η_T и k равны нулю.

Уравнение переноса объемной доли дисперсной фазы имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi_d \rho_d) + \nabla(\phi_d \rho_d u_d) = -m_{dc}, \quad (6)$$

где m_{dc} – массовый поток от дисперсной фазы к непрерывной фазе, являющийся функцией поверхностной скорости конденсации W_c . В данной модели W_c или задается как средняя величина с учетом приведенной теплонапряженности поверхности теплообмена, или определяется как функция от пространственной координаты вдоль оси канала теплообменника СПОТ ПГ с учетом изменения теплового потока к внутренней поверхности теплообмена:

$$W_c = \frac{q}{r \rho_d}, \quad (7)$$

где q – тепловой поток к теплообменной поверхности; r – скрытая теплота парообразования; ρ_d – плотность дисперсной фазы.

В полном объеме используемая модель смешения представлена в работе [2].

Для численной реализации модельного аналога СПОТ ПГ использовался метод конечных элементов в интерпретации системы COMSOL Multiphysics.

С целью уменьшения большого числа расчетных ячеек теплообменный пучок секции теплообменника аварийного расхолаживания представлен в виде плоских поверхностей (рис. 2).

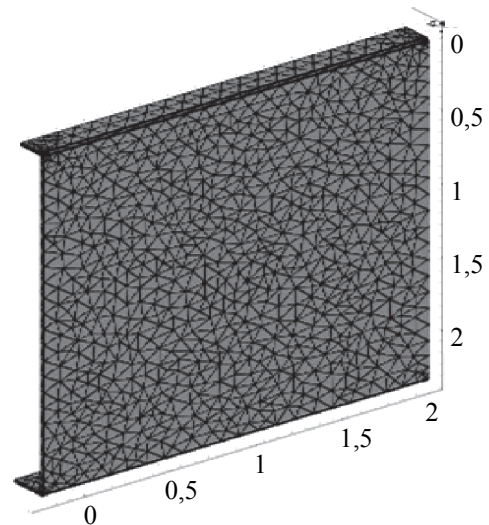


Рис. 2. Расчетная область трубного пучка теплообменника СПОТ ПГ с разбиением на расчетные ячейки по методу конечных элементов (размер расчетной области 1,95×2,24 м)

В рамках выполненных вычислительных экспериментов решалась нестационарная задача на установление.

Максимальная мощность теплообменника – 3,125 МВт. Скорость пара на входе в трубный пучок в данном режиме – ~1,79 м/с.

Средняя скорость образования дисперсной фазы – 0,0002 м/с. Давление в трубном пучке –

8,1 МПа. При $p = 8,1$ МПа температура насыщения равна $t_s = 295,9^\circ\text{C}$. Высота трубного пучка – 1,95 м. Вход пара сверху. Непрерывная фаза – поступающий пар из парогенератора, дисперсная фаза – сконденсировавшийся пар (конденсат). В начальный момент объемная доля дисперсной фазы принимается равной 0.

На рис. 3 представлена динамика объемного влагосодержания в моменты времени 1, 2, 5 и 10 с при конденсации теплоносителя в трубных пучках теплообменников аварийного расхолаживания СПОТ ПГ.

При графическом представлении ограничено число изоповерхностей объемного влагосодержания. При этом конкретное значение изоповерхности определяется из учета нормирования по максимальному влагосодержанию в моделируемом объеме.

Через верхний конец трубного пучка поступает непрерывная фаза (пар). По мере прохождения по трубному пучку (сверху вниз) расход и скорость непрерывной фазы (пара) падают, при этом на внутренней стенке трубного пучка наблюдается образование дисперсной фазы (кон-

денсата). Поскольку в вертикальном трубном пучке при движении непрерывной фазы (пара) сверху вниз силы тяжести и динамического воздействия совпадают по направлению, то дисперсная фаза (конденсат) стекает вниз трубного пучка, при этом наблюдается увеличение объемного влагосодержания по высоте трубного пучка.

На рис. 4 показано изменение объемного влагосодержания в трубном пучке теплообменника СПОТ ПГ.

Нелинейность профиля объемного влагосодержания на выходе из теплообменных каналов может быть связана с натеканием конденсата на нижележащие слои и появлением волн на поверхности пленки. Данный эффект проявляется в большей или меньшей степени с изменением скорости конденсации.

В рамках принятой модели смешения толщина приповерхностной пленки конденсата определяется величиной объемного содержания дисперсной фазы (конденсата). Соответственно, это позволяет найти значения локального коэффициента теплоотдачи по высоте трубного пучка.

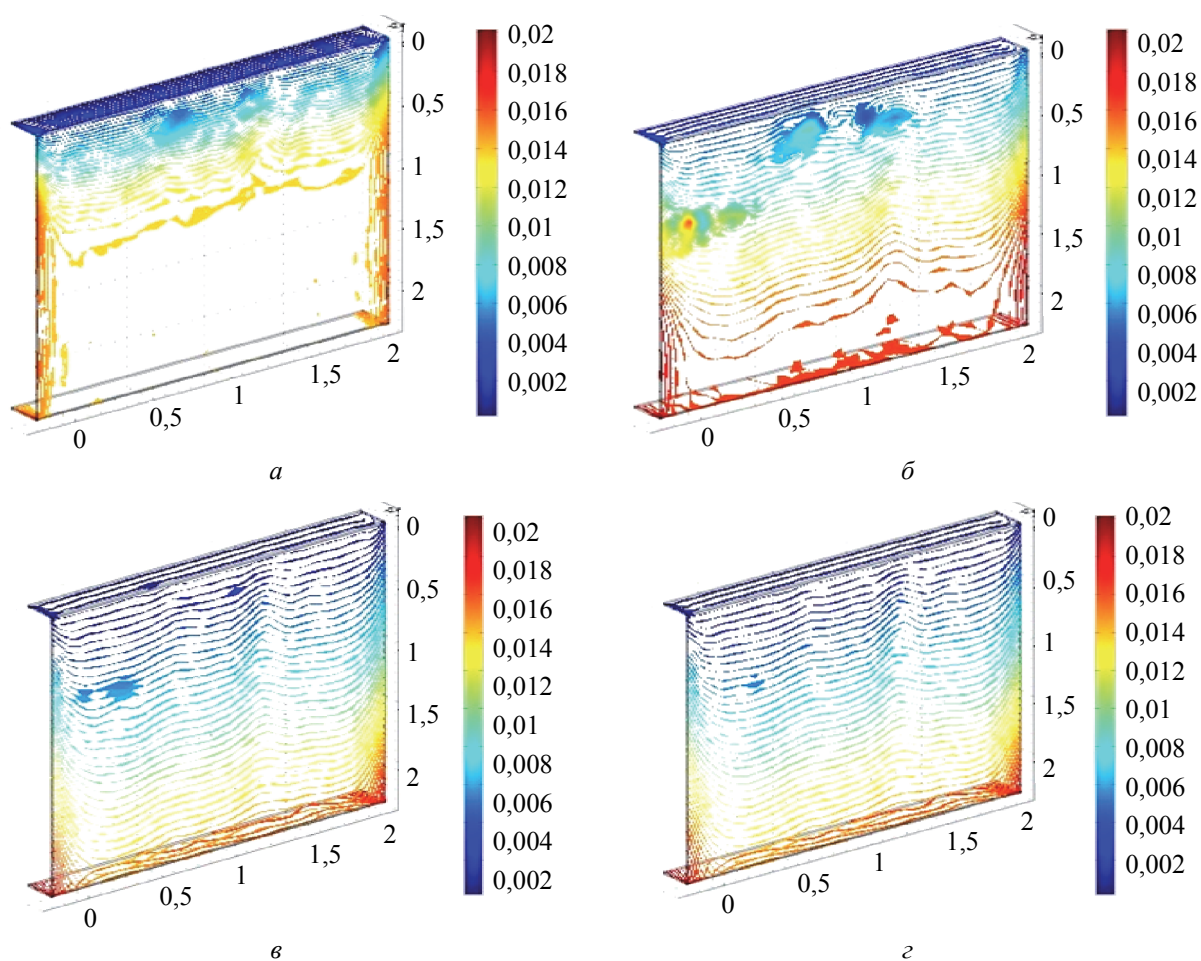


Рис. 3. Динамика объемного влагосодержания при конденсации теплоносителя в трубных пучках теплообменника СПОТ ПГ (задача на установление):

$a - t = 1$ с; $b - t = 2$ с; $v - t = 5$ с; $z - t = 10$ с

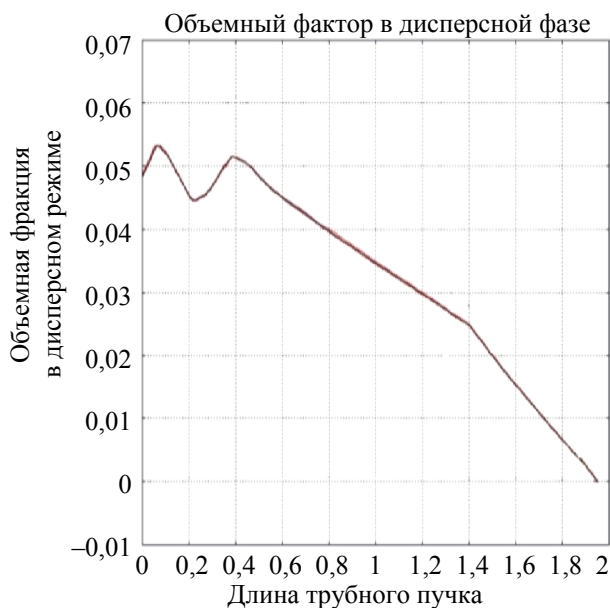


Рис. 4. Распределение объемного влагосодержания по длине трубного пучка теплообменника СПОТ ПГ («1,95» – вход пара, «0» – вход конденсата). Диапазон изменения параметров объемного влагосодержания на рисунке от 0,05 до 0 м при изменении высоты трубного пучка от 0 до 1,95 м

При пленочной конденсации насыщенного пара и ламинарном течении пленки местный коэффициент теплоотдачи может быть приближенно определен по формуле Нуссельта, т. е. если считать, что при данных ограничениях пленка конденсата и пограничный слой совпадают.

Вместе с тем в рамках принятой формализации трубного пучка секции теплообменника СПОТ ПГ (см. рис. 2 на с. 185) представляется возможным использовать предложенную В. Г. Левичем формулу для расчета локальной толщины ламинарного пограничного слоя, образующегося при обтекании полубесконечной тонкой пластины [3]:

$$\delta^* = \left(\frac{xv}{u_\infty} \right)^{0,5}, \quad (8)$$

где x – расстояние от кромки пластины; v – кинематический коэффициент вязкости; u_∞ – скорость невозмущенного набегающего потока.

Результаты расчета локальных значений приповерхностного слоя конденсата δ_x и $(\delta_x)_л$, определенные соответственно при заданной и локальных скоростях конденсации, а также толщины пограничного слоя δ_x^* и местного коэффициента теплоотдачи α_x приведены в таблице.

Дополнительно в таблице представлены значения толщины пограничного слоя $(\delta_x)^*_{см}$, рассчитанные по формуле В. Г. Левича при локальных параметрах смеси, и соответствующие коэффициенты теплообмена $(\alpha_x)^*_{см}$.

Результаты расчета локальных значений приповерхностного слоя конденсата и местного коэффициента теплоотдачи

x	0,1	0,2	0,5	1,0	1,5	1,95
δ_x	0,04	0,08	0,16	0,30	0,38	0,40
δ_x^*	0,08	0,12	0,18	0,26	0,32	0,36
$(\delta_x)_л$	0,14	0,15	0,22	0,37	0,56	0,88
$(\delta_x)^*_{см}$	0,14	0,20	0,32	0,47	0,60	0,68
α_x	8,9	4,6	3,1	2,1	1,7	1,5
$(\alpha_x)^*_{см}$	4,0	2,8	1,8	1,5	1,0	0,7

Примечание. В таблице приняты следующие размерности: x – м; δ_x , δ_x^* , $(\delta_x)_л$, $(\delta_x)^*_{см}$ – мм; α_x – кВт/(м² · °С). Величина α_x рассчитана с использованием толщины пленки конденсата δ_x .

Как видно из таблицы, имеется достаточно хорошее совпадение как характера поведения, так и значений δ_x , δ_x^* вдоль оси теплообменника СПОТ ПГ. Имеющиеся разногласия в значениях δ_x и δ_x^* связаны с использованием конечной, осредненной по длине скорости конденсации, что приводит к ее занижению и завышению соответственно на начальных и конечных участках теплообменника. При значительном превышении δ_x^* над δ_x использование формулы В. Г. Левича для определения пограничного слоя в рамках «двухслойной» (приповерхностный слой конденсата + паровое ядро) модели двухфазного потока считаем неправомерным. Это ограничение не относится к гомогенной модели смешения, что подтверждается сравнением $(\delta_x)_л$ и $(\delta_x)^*_{см}$.

В то же время авторы считают, что для рассматриваемого случая поверхностного отвода тепловой энергии с образованием поверхностной пленки конденсата на вертикальной поверхности более оправданно использование формулы В. Г. Левича при параметрах дисперсной фазы и скорости набегающего потока на входе в каналы.

На рис. 5 в рамках тестирования предлагаемого расчетного шаблона представлены результаты сравнительного анализа расчетных профилей пограничного слоя δ_x^* , $(\delta_x)^*_{см}$ и коэффициентов теплообмена α_x , $(\alpha_x)^*_{см}$ с результатами опытных исследований.

Используемые на рис. 5 осредненные величины $\bar{\delta}_{см}^*$, $\bar{\delta}_{тр}^*$ и $\bar{\alpha}_{см}^*$, $\bar{\alpha}_{тр}^*$ рассчитаны по рекомендациям ряда экспериментальных исследований (например, В. Нуссельта, В. П. Исаченко, Е. П. Ананьева, Л. Д. Бойко, Г. Н. Кружилина) при используемых в данной работе модельных параметрах.

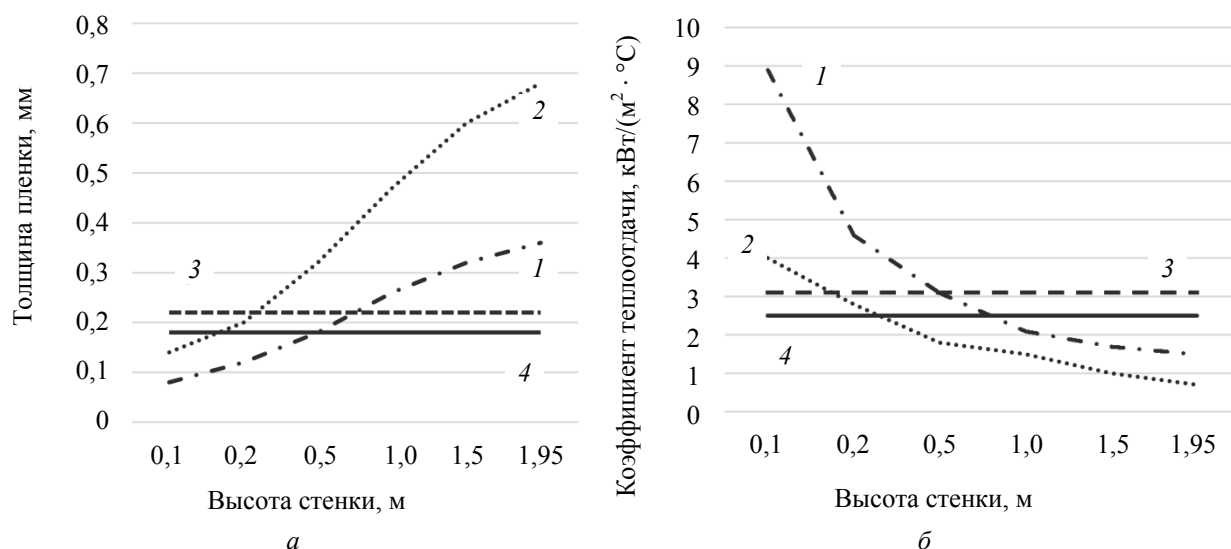


Рис. 5. Сравнительный анализ расчетных профилей пограничного слоя и коэффициентов теплообмена с результатами опытных исследований:

а – изменение толщины пленки: 1 – δ_x^* ; 2 – $(\delta_x^*)_{\text{см}}$; 3 – $\tilde{\delta}_{\text{см}}^*$; 4 – $\tilde{\delta}_{\text{пр}}^*$;

б – изменение коэффициента теплоотдачи по высоте стенки: 1 – α_x ; 2 – $(\alpha_x^*)_{\text{см}}$; 3 – $\tilde{\alpha}_{\text{см}}^*$; 4 – $\tilde{\alpha}_{\text{пр}}^*$;

δ_x^* , $(\delta_x^*)_{\text{см}}$ и α_x , $(\alpha_x^*)_{\text{см}}$ – согласно таблице; $\tilde{\delta}_{\text{см}}^*$, $\tilde{\alpha}_{\text{см}}^*$ и $\tilde{\delta}_{\text{пр}}^*$, $\tilde{\alpha}_{\text{пр}}^*$ – опытные осредненные по длине экспериментальных участков значения пограничных слоев и коэффициентов теплообмена, определенные для случаев ламинарного течения пленки конденсата при конденсации неподвижного пара на вертикальной стенке и конденсации пара в вертикальном канале соответственно (спутное течение пара и конденсата сверху вниз)

Как видно из рис. 5, опытные значения этих величин достаточно хорошо согласуются с расчетными, что позволяет сделать вывод о правомерности представленного в работе описания процессов межфазного переноса в системе пассивного отвода тепла АЭС.

Заключение. Результаты данных тестовых вычислительных экспериментов свидетельствуют об их физической непротиворечивости и согласованности с общепринятыми рекомендациями. Это в свою очередь позволяет сделать вывод:

– во-первых, об обоснованности принятой формализации теплообменной поверхности теплообменника – конденсатора СПОТ ПГ в виде плоских поверхностей;

– во-вторых, о возможности задания в рамках гидродинамической модели локального поверхностного стока теплоты с использованием расчетной толщины ламинарного пограничного слоя, определяемой, в частности, по формуле В. Г. Левича.

Дальнейшее развитие представленной модели связано с сопряженным рассмотрением процессов переноса в контуре СПОТ ПГ АЭС.

Литература

1. Свириденко И. И. Показатели надежности автономной системы пассивного отвода теплоты ВВЭР на основе двухфазных термосифонов // Сборник научных трудов СНИЯЭиП. 2005. № 14. С. 14–25.
2. Андрижиевский А. А., Трифонов А. Г., Кулик Л. С. Моделирование структуры термоконвективных потоков в системе пассивного отвода тепла АЭС // Труды БГТУ. 2016. № 3: Химия и технология неорг. в-в. С. 142–146.
3. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 700 с.

References

1. Sviridenko I. I. Reliability of passive heat dissipation system of PWR based on two-phase thermosyphons. *Sbornik trudov SNIYAEiP* [The collection of proceedings of the SNIUNEP], 2005, no. 14, pp. 14–25 (In Russian).
2. Andrizhievsky A. A., Trifonov A. G., Kulik L. S. Modeling of structure of thermal convection streams in nuclear power plant containment. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 3: Chemistry and technology of inorganic substances, pp. 142–146 (In Russian).
3. Levich V. G. *Fiziko-khimicheskaya gidrodinamika* [Physicochemical hydrodynamics]. Moscow, Fizmatgiz Publ., 1959. 700 p.

Информация об авторах

Андрижиевский Анатолий Альгертович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: aaandri@mail.ru

Трифонов Александр Георгиевич – доктор технических наук, заместитель генерального директора. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси (220109, г. Минск, ул. Академика Красина, 99, Республика Беларусь). E-mail: tral@list.ru

Карпович Лилия Сергеевна – младший научный сотрудник. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси (220109, г. Минск, ул. Академика Красина, 99, Республика Беларусь). E-mail: knopka.lija@mail.ru

Information about the authors

Andrizhievsky Anatoliy Al'gertovich – DSc (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of Energysaving, Hydraulics and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aaandri@mail.ru

Trifonov Aleksandr Georgievich – DSc (Engineering), Deputy General Director. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (99, Akademika Krasina str., 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tral@list.ru

Karpovich Liliya Sergeevna – Junior Researcher. Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (99, Akademika Krasina str., 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: knopka.lija@mail.ru

Поступила 25.04.2017

УДК 621.928.6

Д. И. Чиркун, Н. П. Саевич, А. Э. Левданский, С. В. Ярмолик
Белорусский государственный технологический университет

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КЛАССИФИКАЦИИ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ

В результате проведенных исследований смоделировано движение воздуха с твердыми частицами в новой конструкции двухступенчатого гравитационного классификатора. Установлен и изучен поперечно-поточный характер движения воздуха и твердых частиц в аппарате. Изучено влияние на сопротивление классификатора средней по отношению к поперечному сечению скорости воздуха и частоты вращения сепарирующего колеса, при аппроксимации полученных зависимостей квадратной параболой получено значение коэффициента сопротивления. Рассчитан граничный размер разделения частиц при моделировании классификации кварцевого песка и сопоставлен с результатами экспериментальных исследований. Установлена удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных значений. Разработанную модель можно использовать для расчета процесса классификации сыпучих полидисперсных материалов.

Ключевые слова: модель, гидродинамика, сепарация, аппарат, частица, конструкция.

D. I. Chirkun, N. P. Saevich, A. E. Levdanskiy, S. V. Yarmolik
Belarusian State Technological University

SIMULATION OF THE PROCESS OF CLASSIFICATION OF POLYDISPERSED MATERIALS BY METHODS OF COMPUTATIONAL HYDRODYNAMICS

As a result of researches movement of air with firm particles in a new design of the two-level gravitational qualifier is simulated. Cross-section-line character of movement of air and firm particles in the device is investigated. Influence on resistance of the qualifier of average in relation to cross-section section of speed of air and frequency of rotation of a separating wheel is investigated, at approximation of the received dependences by a square parabola value of factor of resistance is received. The boundary size of division of particles is calculated at modelling of classification of quartz sand and compared with results of experimental researches. Satisfactory convergence of settlement and experimental values is received. The developed model can be used for calculation of process of classification of loose polydisperse materials.

Key words: model, hydrodynamics, separation, apparatus, particle, structure.

Введение. Классификаторы в промышленности служат для получения порошков требуемого гранулометрического состава. Технологическая задача процесса классификации сводится к разделению исходного полидисперсного материала на два или более классов крупности.

Авторами статьи разработана, запатентована и экспериментально исследована новая конструкция воздушного гравитационного классификатора с двумя ступенями разделения: гравитационной и отбойно-вихревой [1, 2]. Эксперименты доказали высокую эффективность разработанного аппарата при классификации кварцевого песка, гипса, сильвинита. Однако отсутствие надежных методов технологического расчета аппаратов данного типа требует проведения дополнительных экспериментальных исследований для корректировки режимных параметров классификатора при изменении характеристик разделяемого материала и размеров классификатора.

Поэтому целью дальнейших исследований являлось моделирование движения воздушного

потока с полидисперсными твердыми частицами в классификаторе для получения данных о влиянии технологических, конструктивных параметров аппарата на процесс разделения в целом и граничный размер разделения в частности.

Основная часть. Среди классических методов моделирования аэродинамической классификации выделяются два основных – детерминированный и стохастический.

Стохастические модели основаны на использовании теории вероятности для расчета направления движения частиц различного размера в рабочем объеме классификатора. Наиболее существенные результаты в этом направлении получены М. Д. Барским [3] и В. Е. Мизоновым [4] при исследовании гравитационных и центробежных классификаторов.

Детерминированные модели базируются на дифференциальных уравнениях движения сыпучей среды и несущего потока.

Долгое время, до начала 90-х гг. прошлого века, детерминированные модели не находили широкого применения. Это обусловлено тем,

что в детерминированных моделях принималась масса допущений, связанных с невозможностью учета многих случайных факторов, таких как турбулентные пульсации потока, столкновения частиц между собой и элементами аппаратов. Кроме того, игнорировалось взаимное влияние потока твердой фазы и газообразной друг на друга, сложно моделировался ламинарный пограничный слой вблизи неподвижной стенки. В результате точность детерминированных моделей была относительно невысока.

В настоящее время развитие научных подходов математического описания турбулентных вихрей и пограничного слоя, совместного движения твердой, жидкой и газообразной фаз позволяет с высокой точностью численно моделировать одно- и многофазные течения. Вычислительные мощности современных компьютеров позволяют получать решение в сжатые сроки. Поэтому детерминированные модели в гидродинамике находят все большее применение, доказательством чего является использование программных комплексов Ansys Fluent, Flow Vision и т. п. такими компаниями, как Boeing, Airbus, Mercedes, BMW, DCNS и др.

Конструкция классификатора представляет собой вертикальный цилиндрический пустотелый корпус с пересыпными элементами. Осесимметрично корпусу установлен вал с распределительными дисками. В верхней части корпуса смонтировано сепарирующее колесо. Более подробно аппарат описан в статье [2].

При работе классификатора воздух поднимается в полон корпусе снизу вверх, обтекает вращающийся вал с распределительными дисками, пронизывает слои частиц, сходящих с пересыпных элементов корпуса и распределительных дисков, подхватывает мелкие и легкие частицы, проходит через вращающееся сепарирующее колесо и направляется в циклон для отделения мелкой фракции (мелкого класса). Крупные частицы под действием сил тяжести движутся вниз и попадают в крупную фракцию (крупный класс). Частицы граничного или близкого к нему размера могут некоторое время циркулировать в рабочем объеме классификатора и попадать в тот или другой класс крупности случайно. Поэтому для повышения четкости разделения в классификаторе служит сепарирующее колесо, которое при вращении препятствует попаданию в мелкий продукт крупных частиц.

В первую очередь при исследовании было смоделировано движение чистого воздуха в классификаторе. Для этого использовалось уравнение Навье – Стокса для вязких сред, которое в векторной форме записывается как

$$\rho \frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{M} - \text{grad} p + \mu \Delta \mathbf{c}, \quad (1)$$

где ρ – плотность среды, кг/м^3 ; $\mathbf{c}$ – вектор скорости; $\mathbf{M}$ – вектор массовых сил; p – давление, Па; μ – динамическая вязкость, $\text{Па} \cdot \text{с}$; Δ – оператор Лапласа.

Уравнение Навье – Стокса дополнялось уравнением неразрывности потока

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{c}) = 0 \quad (2)$$

и уравнением состояния

$$\rho = \frac{pM}{RT}, \quad (3)$$

где M – молярная масса газа, г/моль ; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К.

Поскольку прямое численное моделирование при решении уравнений (1)–(3) требует существенных временных ресурсов при расчете турбулентных течений, то воспользовались стандартной моделью турбулентности k - ε . Здесь уравнение Навье – Стокса преобразуется к виду, в котором добавлено влияние флуктуации средней скорости (в виде турбулентной кинетической энергии) и процесса уменьшения этой флуктуации за счет вязкости (диссипации) [5].

В принятой модели тензор вязких сдвиговых напряжений определяется как

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij}, \quad (4)$$

где μ – динамическая вязкость, $\text{Па} \cdot \text{с}$; u – скорость, м/с ; x – координата, м ; δ_{ij} – дельта-функция Кронекера; k – кинетическая энергия турбулентности.

Динамическая вязкость μ рассчитывается как сумма коэффициентов динамической вязкости μ_l и турбулентной вязкости μ_t .

Коэффициент турбулентной вязкости вычисляется по зависимости

$$\mu_t = f_\mu \frac{C_\mu \rho k^2}{\varepsilon}, \quad (5)$$

где f_μ , C_μ – коэффициенты; ε – диссипация энергии турбулентности.

Коэффициент C_μ рекомендуется принимать равным 0,9 [6]. Коэффициент f_μ находится по формуле

$$f_\mu = \left(1 - e^{-0,025 R_\tau} \right)^2 \left(1 + \frac{20,5}{R_\tau} \right), \quad (6)$$

где R_y, R_T – переменные, определяемые по выражениям

$$R_y = \frac{\rho \sqrt{k} y}{\mu_l}, \quad R_T = \frac{\rho k^2}{\mu_l \varepsilon}, \quad (7)$$

где y – расстояние от локального усредненного объема течения до стенки расчетной области, м.

Кинетическая энергия турбулентности k и диссипация этой энергии ε находятся при решении двух уравнений:

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k k) = \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\left(\mu_l + \frac{\mu_l}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_k} \right) + S_k, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\left(\mu_l + \frac{\mu_l}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_k} \right) + S_\varepsilon, \quad (9)$$

где S_k, S_ε – характеристики пульсаций кинетической энергии и диссипации этой энергии, вычисляемые по выражениям

$$S_k = \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \rho \varepsilon - \mu_l \left(\frac{g_i \partial \rho}{\sigma_B \rho \partial x_i} \right), \quad (10)$$

$$S_\varepsilon = C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \left(f_1 \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \mu_l C_B \left(\frac{g_i \partial \rho}{\sigma_B \rho \partial x_i} \right) \right) - C_{\varepsilon 2} f_2 \frac{\rho \varepsilon^2}{k}, \quad (11)$$

где $C_{\varepsilon 1} = 1,44, C_{\varepsilon 2} = 1,92, \sigma_\varepsilon = 1,3, \sigma_k = 1$ – эмпирические коэффициенты; f_1, f_2 – переменные, зависящие от коэффициентов динамической и турбулентной вязкости, определяемые по следующим формулам:

$$f_1 = 1 + \left(\frac{0,05}{f_\mu} \right)^3, \quad f_2 = 1 - e^{-R_T^2}. \quad (12)$$

Использование вышеприведенных уравнений позволило смоделировать течение воздуха в классификаторе, получить распределение скоростей и проанализировать механизм обтекания воздухом вращающегося вала с дисками и пересыпных конусов. Одна из характерных картин течения воздуха представлена на рис. 1.

Моделирование показало, что в классификаторе присутствуют устойчивые контуры циркуляции потока над вращающимися дисками и пересыпными элементами. Воздух движется зигзагообразно, следовательно, происходит многократная поперечно-поточная классификация.

Статистическая обработка профилей полного давления при различных расходах воздуха позволила получить график гидравлического сопротивления классификатора и рассчитать коэффициент сопротивления $\zeta = 290$ (рис. 2).

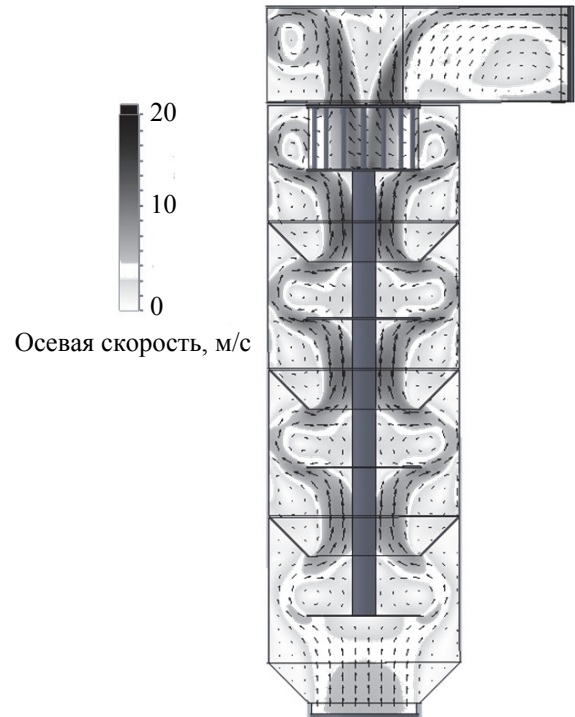


Рис. 1. Профиль осевых скоростей в классификаторе при средней скорости на сечение 2 м/с

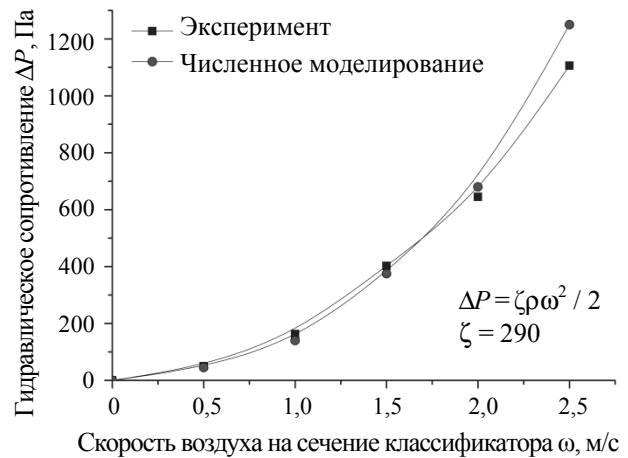


Рис. 2. Гидравлическое сопротивление

Результаты моделирования имеют высокую сходимость с экспериментом. Однако с увеличением скорости наблюдается растущее расхождение. Это объясняется недостатком модели турбулентности k - ε , которая некорректно рассчитывает потоки с большой анизотропностью турбулентности.

Также было установлено, что изменение частоты вращения сепарирующего колеса в пределах от 200 до 1500 об/мин на гидравлическое сопротивление классификатора существенного влияния не оказывает.

Для оценки процесса классификации формулы (1)–(12) были дополнены уравнением движения твердых частиц в потоке [7]:

$$\frac{du_p}{dt} = C_D A \frac{(u - u_p)^2 \rho}{2} + g \frac{\rho_p - \rho}{\rho_p} + F_x, \quad (13)$$

где u_p – скорость частицы, м/с; C_D – коэффициент сопротивления; A – миделево сечение частицы, м²; ρ_p – плотность частицы, кг/м³; F_x – силы, обусловленные полем давлений на поверхности частицы, Н.

Коэффициент сопротивления определялся по формуле Хендерсона [8]:

$$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{4,12}{1 + 0,03Re + 0,48\sqrt{Re}} + 0,38, \quad (14)$$

где Re – число Рейнольдса при обтекании частицы.

Взаимодействие частиц с элементами классификатора и друг с другом учитывалось как упругий удар. Коэффициент восстановления при моделировании классификации кварцевого песка был принят равным 0,5.

Граничный размер разделения при моделировании определялся следующим образом. В расчетный объем через загрузочный патрубок вводился материал с частицами различного размера. На выходах из классификатора фиксировались размер и количество проходящих через контрольное сечение частиц. Если количество частиц в мелком и крупном классе совпадало, то их размер являлся граничным для текущих параметров классификации. На рис. 3 представлены результаты расчета граничного размера в сопоставлении с экспериментальными данными при классификации песка.

Из графиков (рис. 3) видно, что результаты моделирования согласуются с экспериментальными данными с небольшой, не превышающей 5–10% погрешностью, особенно при небольших скоростях воздуха в классификаторе. Увеличение скорости воздуха приводит к росту погрешности моделирования. Как уже отмечалось выше, это связано с ограниченными возможностями применяемой модели турбулентности. Но так как исследуемый классификатор

работает в основном при средних скоростях воздуха 1–3 м/с, то данный недостаток не имеет серьезного значения и можно признать результаты моделирования удовлетворительными.

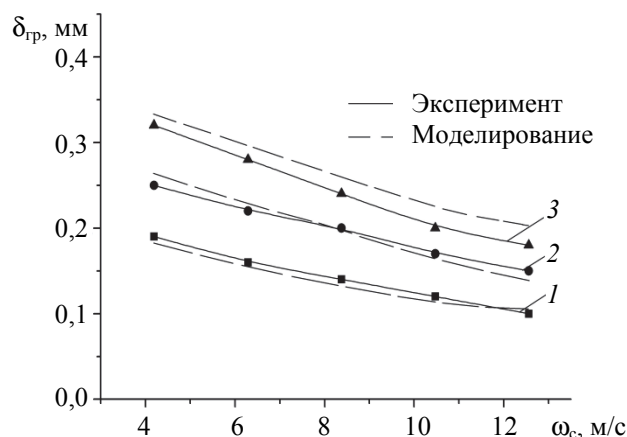


Рис. 3. Зависимость граничного размера разделения $\delta_{гр}$ от линейной скорости стержней ω_c колеса при средней скорости воздуха: 1 – 0,8 м/с; 2 – 1,6 м/с; 3 – 2,2 м/с

Заключение. В результате проведенных исследований смоделировано движение воздушного потока с полидисперсными твердыми частицами в классификаторе. Установлен и изучен поперечно-поточный характер движения воздуха и твердых частиц в аппарате. Изучено влияние на сопротивление классификатора средней по отношению к поперечному сечению скорости воздуха и частоты вращения сепарирующего колеса, при аппроксимации полученных зависимостей квадратной параболой получено значение коэффициента сопротивления. Рассчитан граничный размер разделения частиц при моделировании классификации кварцевого песка и сопоставлен с результатами экспериментальных исследований. Установлена удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных значений. Разработанную модель можно использовать для расчета процесса классификации сыпучих материалов.

Литература

1. Классификатор: пат. 14620 Респ. Беларусь, МПК7 В 07В 4/00 / С. В. Ярмолик, А. Э. Левданский, Д. И. Чиркун, Э. И. Левданский, Е. В. Опимах; заявитель С. В. Ярмолик. № а 20090857; заявл. 11.06.2009; опубл. 28.02.2011 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2011. № 1. С. 67.
2. Влияние отбойно-вихревой ступени разделения на эффективность гравитационного классификатора / Д. И. Чиркун [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорг. в-в. 2009. Вып. XVII. С. 179–181.
3. Барский М. Д., Ревнивцев В. И., Соколкин Ю. В. Гравитационная классификация зернистых материалов. М.: Недра, 1974. 232 с.
4. Мизонов В. Е., Ушаков С. Г. Аэродинамическая классификация порошков. М.: Химия, 1989. 158 с.
5. Авраменко М. И. О k - ϵ модели турбулентности. Снежинск: Изд-во РФЯЦ – ВНИИТФ, 2005. 76 с.

6. Алямовский А. А. Solid Works 2007/2008. Компьютерное моделирование в инженерной практике. СПб.: БХВ-Петербург, 2008. 1040 с.
7. White F. M. Fluid Mechanics. New York: McGraw-Hill, 1994. 560 p.
8. Henderson C. B. Drag Coefficients of Spheres in Continuum and Rarefied Flows // AIAA Journal. 1976. Vol. 14, no. 6. P. 103–112.

References

1. Yarmolik S. V., Levdanskiy A. E., Chirkun D. I., Levdanskiy E. I., Opimakh E. V. *Klassifikator* [Classifier]. Patent BY, no. 14620, 2011.
2. Chirkun D. I., Levdanskiy A. E., Yarmolik S. V., Levdanskiy E. I. Influence of the vortex-vortex separation stage on the effectiveness of the gravitational classifier. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and technology of inorganic substances, 2009, issue XVII, pp. 179–181 (In Russian).
3. Barskiy M. D., Revnivitsev V. I., Sokolkin Yu. V. *Gravitatsionnaya klassifikatsiya zernistyykh materialov* [Gravitation classification of granular materials]. Moscow, Nedra Publ., 1974. 232 p.
4. Mizonov V. E., Ushakov S. G. *Aerodinamicheskaya klassifikatsiya poroshkov* [Aerodynamic classification of powders]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 158 p.
5. Avramenko M. I. *O k-ε modeli turbulentnosti* [On the k-ε model of turbulence]. Snezhinsk, Izdatel'stvo RFYaTs – VNIITF Publ., 2005. 76 p.
6. Alyamovskiy A. A. *Solid Works 2007/2008. Komp'yuternoye modelirovaniye v inzhenernoy praktike* [Solid Works 2007/2008. Computer modeling in engineering practice]. St. Petersburg, BKhV-Peterburg Publ., 2008. 1040 p.
7. White F. M. Fluid Mechanics. New York, McGraw-Hill, 1994. 560 p.
8. Henderson C. B. Drag Coefficients of Spheres in Continuum and Rarefied Flows. *AIAA Journal*, 1976, vol. 14, no. 6, pp. 103–112.

Информация об авторах

Чиркун Дмитрий Иванович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chirkund@belstu.by

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

Левданский Александр Эдуардович – доктор технических наук, доцент, доцент кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alex_levdansky@belstu.by

Ярмолик Сергей Васильевич – ассистент кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yarmolik@belstu.by

Information about the authors

Chirkun Dmitriy Ivanovich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chirkund@belstu.by

Saevich Nikolay Petrovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: saevichm@belstu.by

Levdanskiy Aleksandr Eduardovich – DSc (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alex_levdansky@belstu.by

Yarmolik Sergey Vasil'yevich – assistant lecturer, the Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yarmolik@belstu.by

Поступила 02.05.2017

УДК 536.24

В. И. Володин

Белорусский государственный технологический университет

**ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ КОНДЕНСАЦИИ
В ПУЧКЕ ВЕРТИКАЛЬНЫХ ТРУБ
ПРИ НЕРАВНОМЕРНОМ ОХЛАЖДЕНИИ ВОЗДУХОМ**

Разработана квазидвухмерная математическая модель расчета воздушного конденсатора с вертикальными трубами при двухмерной неравномерности потока охлаждающего воздуха. Модель базируется на одномерном подходе расслоенного течения пленки конденсата и перегретого потока пара, который в теплообменниках с системой каналов позволяет получить распределение режимных параметров по объему аппарата. Связь между каналами осуществляется через общие пространственные зоны рабочих потоков, разделенных стенкой, которые включают скорость и температуру воздуха, расход и перепад давления рабочей среды.

На основании вычислительного эксперимента, проведенного с помощью локального метода расчета воздушного конденсатора при двухмерной неравномерности потока охлаждающего воздуха, которая изменялась до 75%, было получено, что при конденсации в вертикальных трубах определяющее влияние на тепловую эффективность оказывает неравномерность потока воздуха по длине труб. При этом, если при неравномерном распределении потока по высоте труб локальная скорость воздуха в начале координат выше средней, то в рассмотренных случаях наблюдается повышение тепловой эффективности конденсатора до 15%, а если ниже средней, то эффективность снижается до 35%. Во всех приведенных примерах гидравлическая эффективность уменьшается и потери давления возрастают до 30%.

Ключевые слова: математическая модель, воздушный конденсатор, неравномерное распределение потока воздуха, тепловая эффективность, гидравлическая эффективность.

V. I. Volodin

Belarusian State Technological University

**NUMERICAL ANALYSIS OF CONDENSATION IN THE BUNDLE
OF VERTICAL PIPES UNDER NON-UNIFORM AIR COOLING**

A quasi-two-dimensional mathematical model of the calculation of an air condenser with vertical pipes is developed for a two-dimensional non-uniformity of the flow of cooling air. The model is based on the one-dimensional approach of the stratified flow of the condensate film and the superheated steam flow, which in heat exchangers with the channel system allows obtaining the distribution of the regime parameters by the volume of the apparatus. Communication between channels is carried out through common spatial zones of working streams separated by a wall, which include air speed and temperature, flow and pressure drop of the working medium.

On the basis of a computational experiment carried out using the local method of calculating the air condenser for a two-dimensional non-uniformity of the cooling air flow, which was changed to 75%, it was found that when condensation in vertical pipes, the unevenness of the air flow along the pipe length determines the thermal efficiency. In this case, if the local air velocity at the origin is higher than the average with an uneven distribution of the flow along the pipe height, then in the cases considered, an increase in the thermal efficiency of the capacitor is observed to 15%, and if lower than the average, the efficiency decreases to 35%. In all the cases considered, hydraulic efficiency decreases and pressure losses increase to 30%.

Key words: mathematical model, air condenser, non-uniform distribution of air flow, thermal efficiency, hydraulic efficiency.

Введение. В реальных теплообменных аппаратах рабочие среды, как правило, по поверхности теплообмена распределены неравномерно, что приводит к снижению их тепловой эффективности. Однако экспериментальные исследования показали, что может наблюдаться увеличение теплоотдачи в пучке стержней наф-

талина при неравномерном обтекании потоком воздуха [1]. Промышленные испытания аппаратов воздушного охлаждения также подтвердили, что изменение локальных коэффициентов теплоотдачи при конденсации и со стороны воздуха также может приводить к росту плотности теплового потока в одноходовых

конденсаторах [2]. Однако при исследовании и проектировании теплообменников воздушного охлаждения данному вопросу должно уделяться [3].

До настоящего времени проблема пленочной конденсации в пучке вертикальных труб при неравномерном воздушном охлаждении остается малоизученной. В данной работе методом вычислительного эксперимента проводится комплексный анализ влияния неравномерного распределения скорости охлаждающего воздуха на тепловую и гидравлическую эффективность конденсатора.

Основная часть. Объектом исследования является одноходовой конденсатор. Схема течения рабочих сред (однократный перекрестный ток) показана на рис. 1.

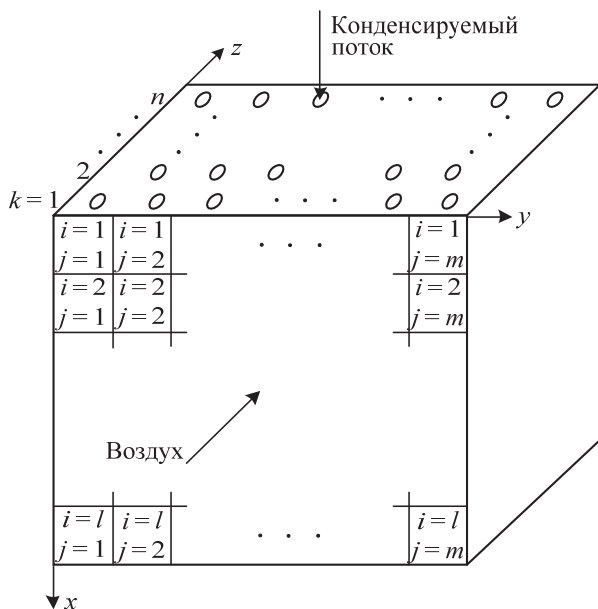


Рис. 1. Схема расчетного блока конденсатора

Исследование проводится на основе разработанной локальной математической модели конденсации в системе параллельных каналов, реализованной в виде вычислительной программы.

Стационарная математическая модель строится на следующих основных допущениях: течение со стороны воздуха расслоенное, в двухфазном потоке при пленочной конденсации сохраняется осевая симметрия. Исходными данными являются входные режимные параметры: температуры, давления и расходы (скорости) потоков и тип поверхности теплообмена с основными размерами. Процесс пленочной конденсации рассчитывается на основе одномерной методики, учитывающей ламинарный, ламинарно-волновой и турбулентный режимы течения пленки конденсата и перегрев конденса-

руемого потока. Связь между каналами определяется, с одной стороны, через нагрев охлаждающего воздуха при поперечном обтекании пучка ребристых труб, расположенных в шахматном порядке, а с другой – перераспределением конденсируемого потока по взаимосвязанным каналам.

В общем случае перенос тепла в jk -й трубе аппарата при течении расслоенного газожидкостного потока описывается следующими одномерными уравнениями:

$$G_{rk} c_{pg} \frac{dT_{rk}}{dA} = -\alpha'_{rk} (T_{\delta} - T_r)_k, \quad (1)$$

$$G_{jk} c_{pj} \frac{dT_{jk}}{dA} = -\alpha'_{jk} (T_w - T_{\delta})_k, \quad (2)$$

$$G_{ak} \frac{dT_{aj}}{dA} = \alpha'_{ak} (T_w - T_a)_k, \quad (3)$$

где G – массовый расход; c_p – теплоемкость при постоянном давлении p ; T – температура; A – площадь поверхности теплообмена; α_r , α_j и α_a – коэффициенты теплоотдачи потоков, отнесенные к одной поверхности с учетом термических сопротивлений стенки, контакта биметаллических поверхностей и загрязнений. Индексы: r – конденсируемый поток пара; j – жидкая пленка; a – воздух; w – стенка; δ – граница раздела пар – жидкость.

Для двухфазного потока с фазовым переходом дополнительно решается уравнение, учитывающее изменение массового расхода газа по длине канала:

$$\frac{dG_r (1-x)}{dA} = \frac{q_k}{h_{fg}}, \quad (4)$$

$$G_{rk,i} + G_{jk,i} = \text{const}, \quad (5)$$

где x – массовое расходное паросодержание; q – плотность теплового потока; h_{fg} – теплота конденсации.

Теплоотдача по ходу течения конденсируемого потока рассчитывается с учетом режимов течения фаз.

Продольный градиент давления, обусловленный трением, находится из уравнения

$$\frac{dp_f}{dx} = \frac{c_{fk}}{D_k} \frac{\rho w^2}{2}, \quad (6)$$

где D – внутренний диаметр труб.

При расчете процессов переноса в многоходовой теплообменной матрице перепад давления Δp между двумя последовательными узлами разветвления, кроме потерь на трение Δp_{fk} , включает и местные сопротивления.

Связь между n рядами труб устанавливается через температуру охлаждающего воздуха на каждом шаге интегрирования i , расход и перепад давления рабочего потока:

$$T_{1a,(i,k+1)} = T_{2a,(i,k)}, \quad (7)$$

$$\sum_{k=1}^N G_{r,k} - G_r = 0, \quad (8)$$

$$\Delta p_k = \text{const}, \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (9)$$

В случае конденсации чистых паров процесс заканчивается на всей длине труб [4], а при конденсации парогазовых смесей – с учетом распределения давления по рядам [5]. Это позволяет учесть влияние состава смеси на входе и накопление неконденсируемых компонентов для определения границы сдвухи.

В реальных аппаратах воздух, поступающий от вентилятора, распределяется неравномерно по фронту. Влияние неравномерного распределения скорости воздуха на гидравлическую и тепловую эффективность проявляется через коэффициенты теплоотдачи и сопротивления трения, входящие в уравнения (3) и (6):

$$c_{fa(i,k)} = A_a w_{a(i,k)}^n, \quad (10)$$

$$\alpha_{fa(i,k)} = B_a w_{a(i,k)}^m, \quad (11)$$

где A_a , B_a , n и m зависят от геометрических параметров каналов, их размещения в пучке, режима течения и теплофизических свойств потока.

Распределение рабочего вещества по каналам аппарата находится, как и при $w_a = \text{const}$, из условий (7)–(9).

В данной работе взяты профили скорости, характерные для теплообменников с фронтальной и коллекторной подачей воздуха на трубный пучок: линейный, параболический, синусоидальный. Аналитические зависимости для определения локальной скорости по координате x или y (путем замены x на y) помещены в таблице. Там же приведены зависимости для нахождения средней скорости, которая вычисляется как интегральная по длине L :

$$\bar{w} = \frac{1}{L} \int_0^L w dx. \quad (12)$$

На входе может задаваться произвольный закон изменения скорости охлаждающего воздуха в виде одно- или двухмерной матрицы. Для исследования взяты достаточно плавные профили скорости, характерные для теплообменников с фронтальной и коллекторной подачей воздуха на трубный пучок конденсатора. Поэтому степень неравномерности определя-

ется по отклонению минимальной скорости воздуха от средней:

$$\Delta w = \left(1 - \frac{w_{\min}}{\bar{w}} \right) \cdot 100\%. \quad (13)$$

Влияние неравномерного охлаждения на тепловую эффективность конденсатора на каждом шаге интегрирования проявляется через граничные условия 3-го рода, так как коэффициенты теплоотдачи со стороны воздуха непосредственно связаны с локальной скоростью потока.

Коэффициенты a и b , входящие в выражение для локальной и средней скорости (таблица), находились из решения системы двух линейных уравнений:

$$C_1 a + C_2 b = w_{\min}, \quad (14)$$

$$C_3 a + C_4 b = \bar{w}, \quad (15)$$

где C_1 , C_2 , C_3 , C_4 и $w_{\min}$ вычисляются предварительно по заданным значениям $\bar{w}$, dw и L .

Тепловая эффективность конденсатора оценивается по отклонению плотности теплового потока q , полученной при средней скорости, от плотности теплового потока q_n , полученной при неравномерном распределении скорости воздуха:

$$\epsilon_q = \frac{q - q_n}{q} \cdot 100\%. \quad (16)$$

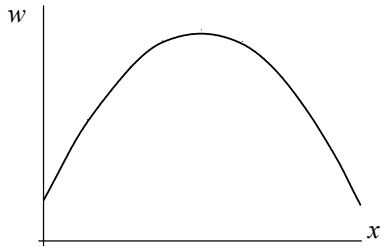
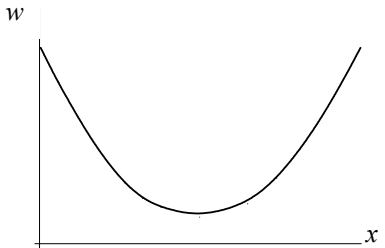
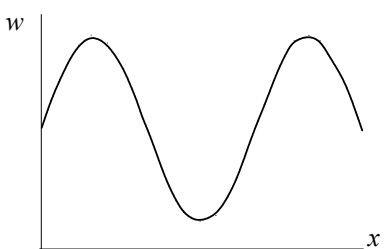
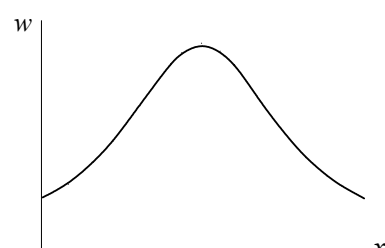
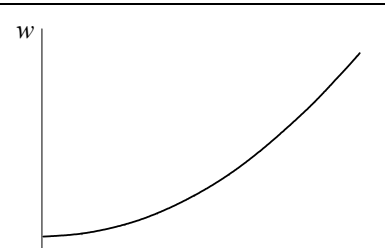
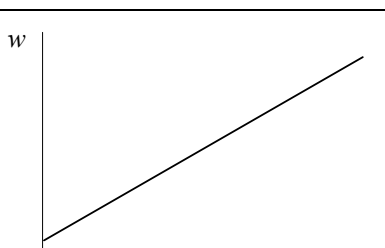
Гидравлическая эффективность аппарата оценивалась аналогично по отклонению перепада давления Δp , соответствующего средней скорости воздуха:

$$\epsilon_{\Delta p} = \frac{\Delta p - \Delta p_n}{\Delta p} \cdot 100\%. \quad (17)$$

Система уравнений дополняется расчетом коэффициентов переноса. В качестве замыкающих соотношений для расчета коэффициента теплоотдачи и сопротивления со стороны атмосферного воздуха в оребренных и гладких пучках труб на разных этапах моделирования использовались нормативные данные [6] или данные работ [3, 7], которые считаются наиболее достоверными. Коэффициенты теплоотдачи при конденсации и для однофазных вынужденных потоков определяются по зависимостям, представленным в [6, 8–13]. Коэффициенты сопротивления трения и местных потерь находятся по данным, приведенным в [2, 6, 10, 13, 14].

Замкнутая система уравнений решается методом вложенных итераций. Расчет завершается определением теплового потока с распределением локальных режимных параметров по объему аппарата.

Профили скорости воздуха на входе в теплообменный аппарат

Номер профиля скорости	Локальная скорость	Средняя скорость	Профиль скорости
1	$w = -a \left(x - \frac{L}{2} \right)^2 + b$	$\bar{w} = -\frac{aL^2}{12} + b$	
2	$w = a \left(x - \frac{L}{2} \right)^2 + b$	$\bar{w} = \frac{aL^2}{12} + b$	
3	$w = a \sin \left(\frac{3\pi}{L} x \right) + b$	$\bar{w} = \frac{2}{3} \frac{a}{\pi} + b$	
4	$w = \frac{a^3}{b^2 \left(x - \frac{L}{2} \right)^2 + a^2}$	$\bar{w} = \frac{2a^2}{bL} \operatorname{arctg} \frac{bL}{2a}$	
5, 5*	$w = ax^2 + b$	$\bar{w} = \frac{aL^3}{3} + b$	
6, 6*	$w = ax + b$	$\bar{w} = \frac{aL}{2} + b$	

*При максимальном значении скорости в начале координат проводится замена переменной x на $(L - x)$.

Вычислительный эксперимент проводился в два этапа. Первый этап включал исследование влияния неравномерности раздачи потока воздуха в одном из направлений: по высоте труб x , или по длине фронта конденсатора y (см. рис. 1 на с. 196). Второй – исследование при одновременном изменении скорости воздуха как по длине, так и по фронту конденсатора.

Проведен вычислительный эксперимент на шестирядном трубном пучке, набранном из биметаллических ребристых труб с коэффициентом оребрения 14,6. Высота труб в пучке и длина фронта конденсатора в основном варианте равны 4 м. Внутри труб конденсируется равновесная перегретая смесь диоксида азота при давлении 1 МПа и температуре 387 К на входе в конденсатор. Близкими физическими свойствами обладает хладагент R22. Температура и средняя скорость воздуха на входе в пучок соответственно равны 300 К и 4,5 м/с.

На рис. 2 показано изменение тепловой эффективности при неравномерной раздаче потока воздуха по высоте труб конденсатора. Такой случай характерен для охлаждающего устройства с применением центростремительного вентилятора.

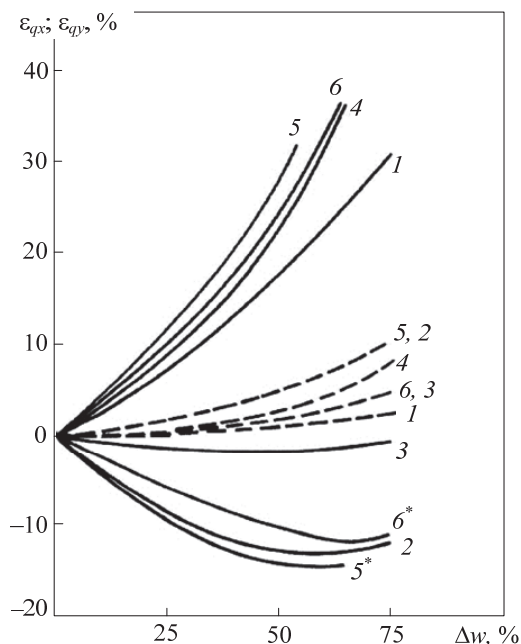


Рис. 2. Изменение тепловой эффективности воздушного аппарата (номера кривых 1–6, 5* и 6* соответствуют профилям скорости таблицы)

Видно, что тепловая эффективность конденсатора в разных вариантах может снижаться (ϵ_{qx} имеет положительное значение) или увеличиваться. Тепловая эффективность конденсатора уменьшается в том случае, если скорость воздуха в начале координат ниже

средней, и увеличивается, если она выше средней. Причем симметрия для идентичных профилей 5 и 5*, 6 и 6* не наблюдается (см. таблицу). Увеличение тепловой эффективности для профилей скорости 2, 3, 5* и 6* имеет предельную величину при $\Delta w_x = 50\text{--}70\%$, после которой ϵ_{qx} понижается.

В то же время наблюдается монотонное уменьшение тепловой эффективности для остальных профилей скорости. Такое поведение ϵ_{qx} связано с собственно процессом конденсации перегретого потока пара внутри труб. Вначале идет охлаждение паровой фазы, где теплоотдача составляет небольшую величину и является определяющей. После начала конденсации она резко увеличивается. Поэтому поток воздуха по высоте труб должен быть перераспределен таким образом, чтобы малым значениям локальной теплоотдачи пара на входе соответствовала пониженная степень теплообмена со стороны воздуха.

В конечном итоге предыстория развития процесса конденсации по длине канала играет определяющую роль на формирование средней плотности теплового потока. В нашем случае максимальное ухудшение теплоотдачи составляет более 30%, а увеличение – менее 15% для рассмотренных профилей скорости при $\Delta w_x > 50\%$.

На рис. 2 (штриховые линии) также показано изменение тепловой эффективности конденсатора при неравномерной раздаче потока воздуха по фронту в направлении y . Поскольку локальная скорость по высоте труб остается постоянной, то влияние профилей скорости 5 и 5* или 6 и 6* будет идентичным. Видно, что тепловая эффективность все время уменьшается независимо от характера распределения скорости воздуха. Однако по сравнению с неравномерностью потока воздуха по высоте труб влияние ее по фронту на ϵ_{qy} в 5–10 раз меньше. В отличие от ранее рассмотренного случая неравномерности потока по высоте труб, в данном случае определяющую роль играют условия охлаждения. Максимальное снижение тепловой эффективности равно 10% и соответствует $\Delta w_y = 75\%$ при параболическом распределении скорости с профилями 2 и 5.

Изменение потерь давления при прохождении воздуха через пучок можно проследить по рис. 3. Если поток воздуха набегаает на трубный пучок по нормали, то результаты справедливы для неравномерного распределения потока как по высоте труб, так и по фронту конденсатора. Во всех рассмотренных случаях с увеличением $\Delta w_{x,y}$ гидравлическая эффективность уменьшается и потери давления растут, что согласуется с результатами других исследований.

При неравномерности потока в 50% гидравлическая эффективность для рассмотренных профилей скорости воздуха снижается до 13%, а при $\Delta w_{x,y} = 75\%$ уменьшается до 30%. Качественно $\varepsilon_{\Delta p}^{x,y}$ соответствует ε_{qv} при неравномерном распределении потока по фронту (рис. 2 и 3), что следует из аналогии переноса импульса и тепла.

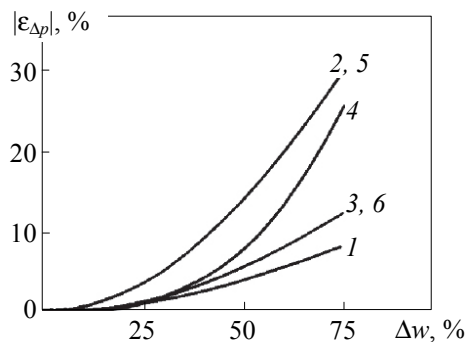


Рис. 3. Изменение гидравлической эффективности воздушного аппарата (номера кривых 1–6 соответствуют профилям скорости таблицы)

Несмотря на уменьшение гидравлического сопротивления при неравномерной подаче воздуха на вход конденсатора, в определенных случаях наблюдается положительный эффект. Например, необходимо увеличить тепловую эффективность конденсатора на 15% только за счет роста скорости воздуха. Для рассматриваемого конденсатора получено, что при равномерной раздаче скорость воздуха увеличивается с 4,5 до 5,85 м/с, гидравлическое сопротивление – с 412 до 653 Па. В случае неравномерного распределения воздуха (см. таблицу на с. 198, профиль 5*) и повышения эффективности на ту же величину гидравлическое сопротивление будет меньше и равно 564 Па. При этом в первом случае мощность на прокачку воздуха возрастает в 2 раза, а во втором – лишь в 1,4 раза. Таким образом, показано, что путем организованного неравномерного распределения скорости охлаждающего воздуха по длине труб конденсатора в определенных случаях энергетические затраты на прокачку воздуха могут снижаться.

Вычислительный эксперимент проводился также для двухмерного случая, когда на входе была неравномерность как по высоте труб конденсатора, так и по фронту. Рассмотрим метод построения двухмерного поля скорости w_{ij} . Вначале задаем необходимую степень неравномерности по координате y и получаем одномерный профиль скорости по фронту конденсатора. Например, возьмем профиль скорости 3 с $\Delta w_y = 25\%$ (см. таблицу). Далее задаем степень неравномерности по координате x и относи-

тельно локальной скорости w_j получаем необходимое распределение w_i . Для дальнейшего анализа возьмем профиль скорости 4 с $\Delta w_x = 25\%$. Тогда мы будем иметь двухмерное распределение скорости по фронту аппарата.

В общем случае, когда скорость воздуха распределена неравномерно по высоте труб x и по фронту y , выполняется закон аддитивности:

$$\Delta w = \Delta w_x + \Delta w_y. \quad (18)$$

Проверка данного закона проводилась путем транспонирования матрицы скорости. С целью проверки последовательность построения двухмерного профиля была изменена. Вначале строился одномерный профиль w_i , а затем – двухмерный w_{ij} . Результаты получились тождественными.

Для двухмерного профиля скорости (рис. 4) были проведены теплогидравлические расчеты воздушного конденсатора. Получено, что тепловая эффективность уменьшается на 8,6%, а гидравлическая – на 2,5%. Если матрицу скорости транспонировать, то в направлении x будем иметь профиль скорости 3, а в направлении y – профиль 4. При этом тепловая эффективность увеличивается на 1,1%, а гидравлическая уменьшается на 2,5%.

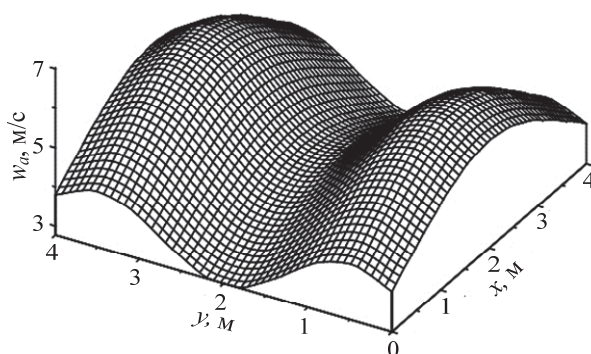


Рис. 4. Двухмерный профиль фронтальной скорости воздуха ($\bar{w}_a = 4$ м/с, $\Delta w_x = 25\%$, $\Delta w_y = 50\%$)

Сравнивая результаты с первоначальным распределением скорости, видим, что на тепловую эффективность определяющее влияние оказывает неравномерность потока воздуха по длине труб, а гидравлическая эффективность не зависит от изменения направления профиля скорости.

Во всех рассмотренных случаях с увеличением Δw гидравлическая эффективность уменьшается и потери давления растут, что согласуется с результатами других исследований.

В пределах точности численного анализа показатели тепловой и гидравлической неравномерности также подчиняются закону аддитивности:

$$\varepsilon_q = \varepsilon_{qx} + \varepsilon_{qy}, \quad (19)$$

$$\varepsilon_{\Delta p} = \varepsilon_{\Delta px} + \varepsilon_{\Delta py}. \quad (20)$$

Кроме конденсатора с длиной труб и фронта 4 м, были проведены расчеты для квадратного входа с размерами 1, 2 и 3 м. Вычислительный эксперимент показал что в случае подобия одномерных и двумерных профилей скорости максимальное изменение тепловой эффективности составило 1,5%, что связано с особенностями процесса конденсации внутри труб. Гидравлическая эффективность при изменении размеров трубного пучка практически не меняется, так как определяется внешними условиями работы конденсатора.

Заключение. Разработана локальная математическая модель, которая позволяет учитывать распределение охлаждающего потока воз-

духа, падающего на трубный пучок однофазового конденсатора с конденсацией в вертикальных трубах, и может быть использована при проектировании и для обработки экспериментальных данных. На основании вычислительного эксперимента при двумерной неравномерности потока охлаждающего воздуха до 75% получено, что основное влияние на тепловую эффективность конденсатора оказывает неравномерность потока воздуха по длине труб конденсатора. При этом, если при неравномерном распределении потока по высоте труб локальная скорость воздуха в начале координат выше средней, то в рассмотренных случаях наблюдается увеличение тепловой эффективности конденсатора до 15%, а если ниже средней, то эффективность уменьшается до 35%.

Литература

1. Спэрроу Е., Руиц Р. Влияние вызванного загромождением неравномерного распределения потоков на теплообмен и падения давления в трубном пучке // Теплопередача. 1982. № 4. С. 104–114.
2. Крюков Н. П. Аппараты воздушного охлаждения. М.: Химия, 1983. 168 с.
3. Основы расчета и проектирования теплообменников воздушного охлаждения: справочник / А. Н. Бессонный [и др.]; под общ. ред. В. Б. Кунтыша, А. Н. Бессонного. СПб.: Недра, 1996. 512 с.
4. Прохоров И. А. Теплообмен при конденсации равновесной системы $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ в пучке параллельных каналов // Весці АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук. 1985. № 4. С. 69–72.
5. Экспериментальное исследование теплообмена при конденсации N_2O_4 в секциях с воздушным охлаждением / Т. М. Батищева [и др.] // Весці АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук. 1979. № 4. С. 52–59.
6. Тепловой и гидравлический расчет теплообменного оборудования АЭС. Методические указания: РД 24.035.05–89. Л.: НПО ЦКТИ, 1991. 211 с.
7. Письменный Е. Н. Теплообмен и аэродинамика пакетов поперечно-оребранных труб. Киев: Альтерпресс, 2004. 243 с.
8. Ройзен Л. И., Дулькин И. Н. Тепловой расчет оребренных поверхностей. М.: Энергия, 1977. 254 с.
9. Справочник по теплообменникам. В 2 т. Т. 1. М.: Энергоатомиздат, 1987. 560 с.
10. Кириллов П. Л., Юрьев Ю. С., Бобков В. П. Справочник по теплогидравлическим расчетам (Ядерные реакторы, теплообменники, парогенераторы). М.: Энергоатомиздат, 1990. 360 с.
11. Методика расчета гидродинамических и тепловых характеристик элементов ядерных энергетических установок. Руководящий технический материал: РТМ 1604.003–86. Обнинск: ФЭИ, 1988. 377 с.
12. Конвективный тепло- и массоперенос / В. Каст [и др.]. М.: Энергия, 1980. 49 с.
13. Володин В. И., Михалевич А. А., Синкевич А. Е. Определение коэффициентов переноса при конденсации в вертикальной трубе на основе расчетов по двумерной модели // Весці АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук. 1983. № 4. С. 57–61.
14. Кутателадзе С. С. Тепломассоперенос и гидродинамическое сопротивление. М.: Энергоатомиздат, 1990. 367 с.

References

1. Sperrou E., Ruits R. The effect of clutter caused by uneven flow distribution on heat transfer and pressure drop in the tube bundle. *Teploperedacha* [Heat transfer], 1982, no. 4, pp. 104–114 (In Russian).
2. Kryukov N. P. *Apparaty vozdušnogo okhlazhdeniya* [Apparatus for air cooling]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 168 p.
3. Bessonny A. N., Dreytser G. A., Kuntyshev V. B. *Osnovy rascheta i proektirovaniya teploobmennikov vozdušnogo okhlazhdeniya: spravochnik* [Basics of calculating and designing air-cooled heat exchangers: handbook]. St. Petersburg, Nedra Publ., 1996. 512 p.

4. Prokhorov I. A. Heat transfer during the condensation of the $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ equilibrium system in a beam of parallel channels. *Vestsi AN BSSR* [News Academy of Sciences of BSSR], Series of physical and energy sciences, 1985, no. 4, pp. 69–72 (In Russian).
5. Batishcheva T. M., Kolykhan L. I., Nekrashevich V. A., Yushko V. A. Experimental study of heat transfer during condensation of N_2O_4 in the sections with air cooling. *Vestsi AN BSSR* [News Academy of Sciences of BSSR], Series of physical and energy sciences, 1979, no. 4, pp. 52–59 (In Russian).
6. GD 24.035.05–89. Thermal and hydraulic calculation of heat-exchange equipment of nuclear power plants. Methodical instruction. Leningrad, NPO TSKTI Publ., 1991. 211 p. (In Russian).
7. Pis'mennyy E. N. *Teploobmen i aerodinamika paketov poperechno-orebrennykh trub* [Heat transfer and aerodynamics packages transversely-finned tubes]. Kiev, Al'terpress Publ., 2004. 243 p.
8. Royzen L. I., Dul'kin I. N. *Teplovoy raschet orebrennykh poverkhnostey* [Thermal design of finned surfaces]. Moscow, Energiya Publ., 1977. 254 p.
9. *Spravochnik po teploobmennikam. V 2 tomakh. Tom 1* [Handbook for heat exchangers. In 2 vol. Vol. 1]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1987. 560 p.
10. Kirillov P. L., Yur'yev Yu. S., Bobkov V. P. *Spravochnik po teplogidravlicheskim raschetam (Yadernyye reaktory, teploobmenniki, parogeneratory)* [Handbook on thermal-hydraulic calculations (Nuclear reactors, heat exchangers, steam generators)]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1990. 360 p.
11. GM 1604.003–86. The method of calculating hydrodynamic and thermal characteristics of components of nuclear power plants. Steering technical material. Obninsk, FEI Publ., 1988. 377 p. (In Russian).
12. Kast V., Krisher O., Raynike G., Vintermintel' K. *Konvektivnyy teplo- i massoperenos* [Convective heat and mass transfer]. Moscow, Energiya Publ., 1980. 49 p.
13. Volodin V. I., Mikhalevich A. A., Sinkevich A. E. The definition of the transfer coefficients during condensation in a vertical tube based on the calculations for the two-dimensional model. *Vestsi AN BSSR* [News Academy of Sciences of BSSR], Series of physical and energy sciences, 1983, no. 4, pp. 57–61 (In Russian).
14. Kutateladze S. S. *Teplomassoperenos i gidrodinamicheskoye soprotivleniye* [Heat and mass transfer and hydrodynamic resistance]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1990. 367 p.

Информация об авторе

Володин Виктор Иванович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры энергосбережения, гидравлики и теплотехники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: volvic@mail.ru

Information about the author

Volodin Viktor Ivanovich – DSc (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of Energy Saving, Hydraulic and Heat Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: volvic@mail.ru

Поступила 28.04.2017

УДК 621.926

П. Е. Вайтехович

Белорусский государственный технологический университет

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РОЛИКОМАЯТНИКОВЫХ МЕЛЬНИЦ

В данной работе проведен анализ использования тарельчато-валковых мельниц в промышленности Беларуси. Отмечены их преимущества и приведен существенный недостаток, заключающийся в больших нагрузках на вращающуюся тарелку, приводной вал, опорные подшипники. Указано, что этого недостатка лишены роlikомаятниковые мельницы, которые к тому же более просты в устройстве и эксплуатации. Намечены направления использования таких мельниц для тонкого помола материалов средней прочности и твердости с производительностью до 100 т/ч.

Проведена оценка методов расчета основных параметров роlikомаятниковых мельниц. По величине угла захвата определены размеры зоны разрушения материала между катком и неподвижным кольцом и получена зависимость для расчета максимального размера куска, который можно загружать в мельницу. Уточнена методика расчета частоты вращения рабочего органа, которая определяется в основном двумя факторами: обязательным попаданием загружаемого материала хотя бы под один ролик и разрушением его под воздействием инерционной силы. Установлен характер изменения оптимальной частоты вращения при увеличении габаритных размеров роlikомаятниковых мельниц. Указано, что для определения рациональных технологических и конструктивных параметров этих агрегатов потребуются дальнейшие исследования по измельчению различных материалов.

Ключевые слова: мельница, ролик, маятник, размольное кольцо, помол, производительность, угол захвата, частота вращения, инерционная сила.

P. E. Vaytekovich

Belarusian State Technological University

THE MAIN TRENDS AND PROSPECTS OF USE ROLLROCKING MILLS

In this work we analyze the use of disc-roller mills industry in Belarus. Noted their strengths and given the significant disadvantage in high loads on the rotating plate, drive shaft, support bearings. Provided that these shortcomings are spared the rollrocking mill, which, moreover, is more simple in construction and operation. The identified areas of use of such mills for the fine grinding of materials of medium strength and hardness with capacity up to 100 t/h. Evaluation of methods for calculating the main parameters of the rollrocking mills. The magnitude of the angle defined by the size of the zone of destruction of material between the roller and the fixed ring and the dependence for the calculation of the maximum size piece that can be loaded into the mill. The elaborated methods of the calculation of the rotation frequency of the working body, which is determined mainly by two factors: mandatory contact with the feed material at least one roller and its destruction under the influence of inertial forces. The nature of changes in the optimum frequency of rotation by increasing the overall dimensions of rollrocking mills. It is indicated that for determining the rational technological and design parameters of these units will require further study on the grinding of various materials.

Key words: mill, roller, pendulum, grinding ring, grinding, performance, angle, speed, inertia force.

Введение. В последнее время на предприятиях нашей страны начали применяться валковые среднеходные мельницы, в первую очередь на новых цементных заводах. Они используются как для помола угля, так и сырьевых компонентов. Их производительность в первом случае составляет 150 т/ч, во втором – 450 т/ч. Это мельницы исключительно сухого помола с максимальной влажностью измельчаемого материала до 20% и с замкнутым циклом работы. Преимущественным способом разрушающего воздействия в валковых мельницах является раздавливание. В комплексе с замкнутым циклом такое измельчение максимально прибли-

жено к «свободному дроблению» как наименее энергозатратному способу дезинтеграции материалов [1].

В конструктивном исполнении валковые среднеходные мельницы представлены сериями различных типоразмеров машин фирм Loesche («Лёше»), Pfeiffer («Пфайфер»), Smidth («Смидт») [2]. Все они предназначены для тонкого помола материалов средней прочности с твердостью до 6 единиц по шкале Мооса. Производительность некоторых из них может достигать 2000 т/ч. При этом такие мельницы характеризуются низкими удельными энергозатратами и абразивным износом рабочих органов [3].

Основными рабочими органами указанных выше мельниц являются вращающийся стол (тарелка) и прижатые к нему размольные валки, создающие разрушающее усилие. Естественно, что это усилие испытывают тарелка и ее приводные элементы. Огромные нагрузки на тарелку, приводной вал, его опоры, на редуктор представляются основным недостатком валково-тарельчатых мельниц. Данного недостатка лишены роlikомаятниковые мельницы, также относящиеся к классу среднеходных валковых.

Основная часть. Размольным органом роlikомаятниковых мельниц (рис. 1), как и тарельчатых, являются валки (роliки). Они установлены на маятниках, шарнирно подвешенных к крестовине. При вращении приводного вала маятники под воздействием инерционной центробежной силы отклоняются от центра к периферии, обеспечивая прижатие роliков к размольному кольцу. Между ними вводится исходный материал, который разрушается перекатываемыми роliками преимущественно за счет раздавливания. Неизмельченный при однократном воздействии материал падает вниз. Снизу под валками на специальных кронштейнах, соединенных с крестовиной, укреплены наклонные скребки. Они подхватывают материал и направляют его вверх на кольцо под следующий валок. Очевидно, что обязательным условием движения материала по наклонной лопасти будет угол его установки $\alpha \leq \varphi$, где φ – угол трения. Так, в результате многократного воздействия материал измельчается до требуемого размера. Удаление измельченного продукта из зоны разрушения обеспечивается пневмотранспортом за счет воздуха, нагнетаемого вентилятором в кольцевой тангенциальный коллектор. Такая форма коллектора позволяет равномерно распределить его по всей зоне измельчения. Мелкие частицы выносятся воздухом в классификатор, где разделяются на готовый продукт и крупку, возвращаемую на домол. Вместо воздуха в коллектор могут подаваться топочные газы, обеспечивающие одновременно подсушку материала.

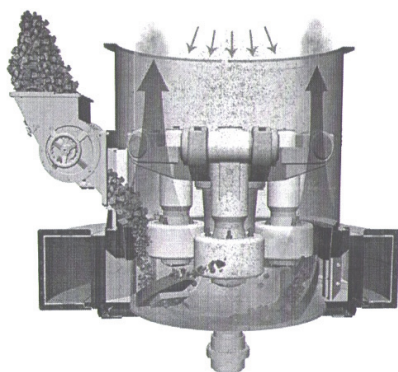


Рис. 1. Роlikомаятниковая мельница

Таким образом, в роlikомаятниковой мельнице основные динамические нагрузки воспринимаются статическим размольным кольцом, которое никак не связано с элементами привода, и что является основным ее преимуществом по сравнению с тарельчатыми. Более того, здесь обеспечивается многократное разрушающее воздействие на измельчаемый материал и значительно лучшие условия удаления готового продукта за счет непосредственной продувки воздуха через слой падающих вниз частиц.

Указанные преимущества стали импульсом для интенсивной разработки и последующего изготовления роlikомаятниковых мельниц. Их выпускают две известные фирмы Verdes и Manfredini&Schianchi. Эти мельницы рекомендуется использовать для помола материалов средней и низкой прочности с твердостью до 6 единиц по шкале Мооса. Это такие довольно прочные материалы, как известняк, полевые шпаты, доломит, и менее прочные бокситы, клинкер, уголь, шлак, нефтяной кокс, фосфаты, глина, каолин, активированный уголь, комплексные минеральные удобрения, гипс, графит, фосфат, тальк. Размер исходного продукта в среднем составляет 20–30 мм и обычно не должен превышать 50 мм. При этом интервал изменения дисперсности готового продукта варьирует в пределах 30–200 мкм, что соответствует тонкому помолу. При соответствующих условиях можно получить порошки со средним размером 15 мкм.

Указанные фирмы выпускают широкую номенклатуру роlikомаятниковых мельниц производительностью от 0,3 до 87 т/ч. Естественно, что производительность, как и удельные энергозатраты, зависят от прочностных характеристик измельчаемого материала и требуемой тонины помола. Но в любом случае удельные энергозатраты не превышают 20 кВт · ч/т и в среднем составляют 10–15 кВт · ч/т, что характерно для всех среднеходных мельниц.

При всех одинаковых условиях повышение производительности мельниц достигается за счет увеличения габаритных размеров. Анализ геометрических соотношений выпускаемых образцов показал, что диаметр размольного кольца изменяется в пределах 900–1600 мм, по спецзаказу он может быть выполнен до 6000 мм. В качестве размольных органов в мельницах используется от 3 до 6 роliков. Их диаметр обычно выбирается из соотношения $D_k / D_p = 3-4$. Высота роliков меньше их диаметра примерно в 1,5 раза.

При известных геометрических соотношениях важное значение имеет информация о максимальном размере кусков материала, которые можно подать в мельницу. Как и у всех измельчителей раздавливающего действия, этот размер определяется из условий затягивания материала между роliком и кольцом (рис. 2).

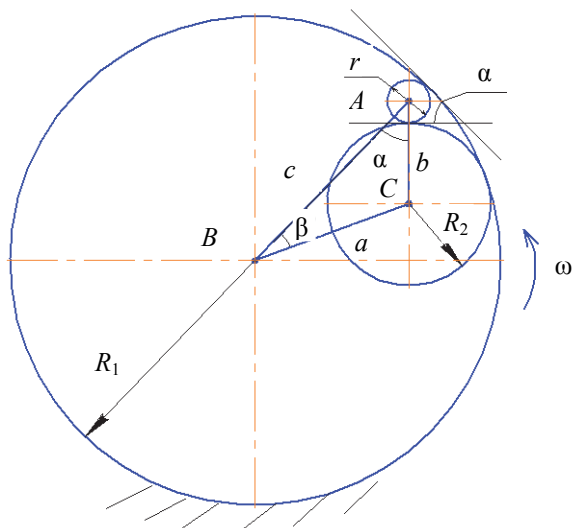


Рис. 2. Схема для определения угла захвата

Это условие записывается в виде [4]

$$\operatorname{tg} \varphi \geq \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}, \quad (1)$$

где φ — угол трения; α — угол захвата.

Зона измельчения в роликомаятниковой мельнице представляет собой клиноподобную камеру, образованную двумя дугами от окружностей ролика и кольца. Поэтому угол захвата определяется между касательными, проведенными в точке соприкосновения частицы материала с этими окружностями.

В свою очередь угол трения находится по формуле

$$\varphi = \operatorname{arctg} f, \quad (2)$$

где f — коэффициент трения материала по металлу.

Из-за небольшого значения угла захвата обычно соотношения тангенсов (1) заменяют соотношением углов и получают:

$$\alpha \leq 2\varphi. \quad (3)$$

Из тригонометрии [5] известно, что для треугольника ΔABC

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = \sqrt{\frac{(\Pi - b)(\Pi - c)}{\Pi(\Pi - a)}}, \quad (4)$$

где Π — полупериметр, м, равный

$$\Pi = \frac{a + b + c}{2}. \quad (5)$$

С учетом того, что

$$\begin{aligned} BC = a &= R_1 - R_2, & AC = b &= R_2 - r, \\ AB = c &= R_1 - r \end{aligned}$$

и

$$\Pi = (R_1 - R_2) + (R_2 + r) + (R_1 - r) = 2R_1, \quad (6)$$

получаем:

$$\operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2} = f^2 = \frac{r(R_1 - R_2 - r)}{R_1 R_2}, \quad (7)$$

где R_1 — радиус кольца, м; R_2 — радиус ролика, м; r — радиус куска материала, м.

Выражение (7) можно переписать в виде уравнения

$$r^2 - r(R_2 - R_1) - f^2 R_1 R_2 = 0 \quad (8)$$

и, решив его, получить сразу два значения максимального размера куска r , который можно измельчить роликом соответствующего диаметра.

Известный специалист в области измельчения Сиденко [6] провел анализ формулы (7) и получил упрощенное выражение для определения допустимого размера куска:

$$r = \frac{R_2(R_1 - R_2)}{R_1 + R_2}. \quad (9)$$

Возвращаясь к углу захвата α , можно отметить, что при коэффициенте трения $f = 0,3$ удвоенный угол трения $2\varphi = 33^\circ$. Но для надежного затягивания материала угол захвата обычно принимается $\alpha = 18-20^\circ$.

В дальнейшем возникнет необходимость использовать угол β , ограничивающий сектор контакта измельчаемого материала с размольным кольцом. Его можно определить по теореме синусов:

$$\sin \beta = \frac{b \sin \alpha}{a} \quad (10)$$

или

$$\beta = \arcsin \frac{(R_2 + r) \sin \alpha}{R_1 - R_2}. \quad (11)$$

Важным параметром роликомаятниковых мельниц является инерционная центробежная сила, возникающая при вращении роликов. Именно от ее величины зависят условия разрушения и разрушающее усилие, а оно, прежде всего, определяется частотой вращения рабочего органа.

Минимальная частота вращения рассчитывается из условия попадания материала при его загрузке хотя бы под один ролик. Выполнение указанного условия возможно тогда, когда за время перемещения ролика из точки 1 в точку 2 (рис. 3) материал под воздействием силы тяжести пройдет расстояние, не превышающее высоту ролика.

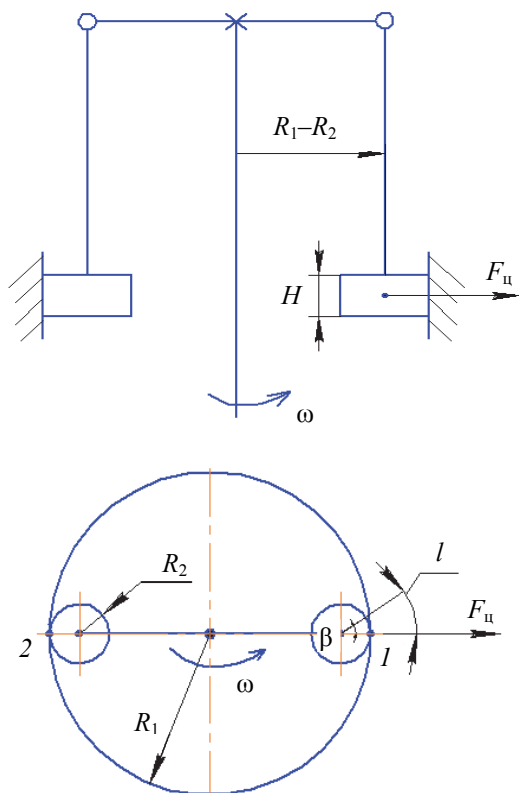


Рис. 3. Схема для определения частоты вращения

При этом

$$H = \frac{gt^2}{2}, \quad t = \sqrt{\frac{2H}{g}}. \quad (12)$$

Одновременно это время

$$t = \frac{1}{nz}, \quad (13)$$

где n – частота вращения крестовины, c^{-1} ; z – количество роликов на ней.

Тогда

$$\frac{1}{nz} = \sqrt{\frac{2H}{g}}, \quad n = \frac{1}{z} \sqrt{\frac{g}{2H}}. \quad (14)$$

С другой стороны, инерционная центробежная сила должна быть больше силы разрушения. Эта сила рассчитывается с помощью следующей формулы:

$$F_p = \mu \sigma S, \quad (15)$$

где μ – коэффициент разрыхления материала; σ – его предел прочности, Па; S – площадь воздействия ролика на материал, m^2 .

Площадь воздействия ограничивается дугой l сектора с углом β (рис. 3) и $l = R_2 \beta$, когда β задается в радианах. Тогда

$$S = R_2 \beta H. \quad (16)$$

С учетом этого разрушающее усилие находится из уравнения

$$F_p = \mu \sigma H R_2 \beta. \quad (17)$$

Инерционная центробежная сила, действующая на каждый ролик, вычисляется по формуле

$$F_{ц} = m \omega^2 (R_1 - R_2). \quad (18)$$

Причем

$$\omega = 2\pi n, \quad \omega^2 = 4\pi^2 n^2. \quad (19)$$

Масса ролика рассчитывается по следующему выражению:

$$m = \rho V = \rho \pi R_2^2 H. \quad (20)$$

С учетом (19) и (20) центробежная сила находится по формуле

$$F_{ц} = 4\pi^3 R_2^2 H \rho n^2 (R_1 - R_2). \quad (21)$$

Для разрушения материала должно выполняться условие $F_{ц} \geq F_p$. Согласно выражениям (17) и (21), проводя подстановку и сокращения, получим:

$$4\pi^3 R_2^2 h_2 \rho n^2 (R_1 - R_2) \geq \mu \sigma \beta. \quad (22)$$

Отсюда можно определить частоту вращения, достаточную для разрушения материала между роликом и кольцом:

$$n \geq \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\mu \sigma \beta}{\pi R_2 \rho (R_1 - R_2)}}. \quad (23)$$

С использованием выражений (14) для минимальной частоты вращения рабочего органа, обеспечивающей гарантированное воздействие ролика на материал, и (23) для частоты начала его разрушения можно оценить диапазон оптимальных частот, при которых достигается эффективное измельчение. Из этих же выражений видно, что каждая из частот зависит от геометрических размеров мельницы.

Для анализа этого изменения условно обозначим частоты из выражений (14) и (23) – n_1 и n_2 соответственно.

Как указывалось ранее, геометрические размеры всех элементов мельницы связаны определенными соотношениями с радиусом размольного кольца. Поэтому для расчета примем $R_2 = 0,3R_1$, $H = 0,2R_1$. Количество роликов можно принять $z = 3$, плотность материала, из которого они изготовлены, $\rho = 7800 \text{ кг/м}^3$, предел прочности измельчаемого материала $\sigma = 10 \text{ МПа}$. Коэффициент разрыхления при плотной упаковке частиц (кусков) разного диаметра может достигать $\mu = 0,9$ [7].

Результаты расчетов (рис. 4) представлены в виде зависимостей $n_1 = f(R_1)$ и $n_2 = f(R_1)$.

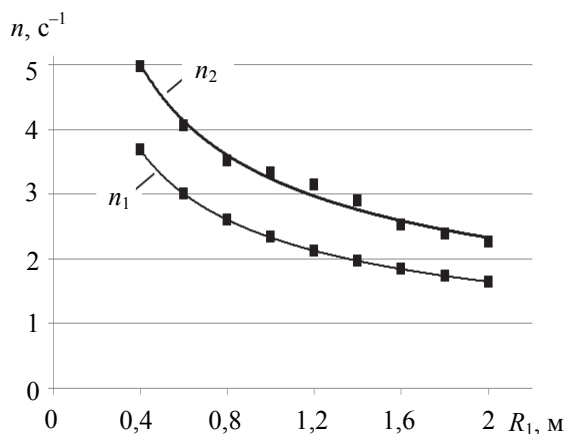


Рис. 4. Зависимость изменения частоты вращения от габаритов мельницы

Из них видно, что частоты вращения, при которых обеспечивается контакт роликов с материалом (n_1) и его разрушение (n_2), уменьшаются с увеличением габаритных размеров мельниц. Причем вторая частота примерно в 1,5 раза выше первой. Это говорит о том, что при ней и надо работать. В данном случае будет обеспечено гарантированное воздействие роликов на материал и его разрушение. Диапазон изменения частот 120–300 об/мин не очень высок, характе-

рен для среднеходных мельниц и близок к значениям, указанным фирмами-изготовителями.

Заключение. В результате анализа конструктивных и технологических параметров роликотомильных мельниц удалось установить области и перспективы их использования. Они могут применяться в малотоннажных производствах и в технологических линиях средней мощности, когда производительность агрегатов не превышает 100 т/ч. К таковым можно отнести производства извести, гипса, минеральных удобрений, помол угля, нефтяного кокса. В роликотомильных мельницах обеспечивается эффективная дезинтеграция материалов на уровне тонкого помола при невысоких удельных энергозатратах и абразивном износе. По сравнению с традиционными шаровыми мельницами они обладают еще и значительно меньшей металлоемкостью. И даже в сравнении со среднеходными валково-тарельчатыми они более просты в изготовлении и обслуживании, имеют более высокую надежность и ремонтпригодность. Выпуск таких агрегатов можно без больших проблем наладить в нашей стране. Но для этого необходимо провести дополнительные исследования по оптимизации конструктивных и технологических параметров, по учету особенностей измельчения и классификации конкретных материалов.

Литература

1. Stairmand C. The energy efficiency of milling processes. A review of some fundamental investigations and their application to mill design // *Zerkleinern (4 Europäischen Symposium)*, Dechema Monogr. Weinheim: Chemie, 1976. Bd. 79. S. 1–17.
2. Дуда В. Цемент. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.
3. Вайтехович П. Е. Интенсификация и моделирование процессов диспергирования в поле инерционных сил. Минск: БГТУ, 2008. 220 с.
4. Андреев С. Е., Перов В. А., Зверевич В. В. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. М.: Недра, 1980. 415 с.
5. Завич Л. И., Рязановский А. Р. Геометрия в таблицах. М.: Драфа, 2002. 128 с.
6. Сиденко П. М. Измельчение в химической промышленности. М.: Химия, 1977. 368 с.
7. Боровский Д. Н., Вайтехович П. Е., Францкевич В. С. Модель упаковки мелющих тел и ее влияние на объем пустот в вертикальной центробежно-шаровой мельнице // Химическая технология и техника: тезисы 77-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 4–9 февр. 2013 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. Минск: БГТУ, 2013. С. 23.

References

1. Stairmand C. The energy efficiency of milling processes. A review of some fundamental investigations and their application to mill design. *Zerkleinern (4 Europäischen Symposium)*, Dechema Monogr. Weinheim, Chemie, 1976, bd. 79, ss. 1–17.
2. Duda V. *Tsement* [Cement]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1981. 464 p.
3. Vaytekovich P. E. *Intensifikatsiya i modelirovaniye protsessov dispergirovaniya v pole inertsionnykh sil* [Intensification and modeling of processes dispersion in the field of inertial forces]. Minsk, BGTU Publ., 2008. 220 p.

4. Andreev S. E., Perov V. A., Zverevich V. V. *Drobleniye, izmel'cheniye i grokhocheniye poleznykh iskopaemykh* [Shredding, grinding and screening of useful Fossils]. Moscow, Nedra Publ., 1980. 415 p.
5. Zvavich L. I., Ryazanovskiy A. R. *Geometriya v tablitsakh* [Geometry in tables]. Moscow, Draf Publ., 2002. 128 p.
6. Sidenko P. M. *Izmel'cheniye v khimicheskoy promyshlennosti* [Shredding in the Chemical Industry]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 368 p.
7. Borovskiy D. N., Vaytekovich P. E., Frantskevich V. S. [The model of packing of grinding bodies and its influence on volume of voids in a vertical centrifugal-ball mill]. *Khimicheskaya tekhnologiya i tekhnika: tezisy 77-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov* [Chemical technology and equipment: the theses of the 77th STC of faculty, researchers and graduate students]. Minsk, 2013, p. 23 (In Russian).

Информация об авторе

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

Information about the author

Vaytekovich Petr Evgen'yevich – DSc (Engineering), Associate Professor, Head of 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: vpe51@mail.ru

Поступила 25.04.2017

УДК 66.081.2; 66.048.3

Н. П. Саевич, Д. Г. Калишук, Д. И. Чиркун

Белорусский государственный технологический университет

**СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА
СРЕДНЕЙ ДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ МАССОПЕРЕДАЧИ ПРИ АБСОРБЦИИ**

Представлен обзор различных методов расчета средней движущей силы процесса абсорбции. Описана сущность общепринятых методов расчета средней движущей силы процесса по газовой фазе через концевые движущие силы. Указано, что данные методы не являются универсальными, так как их применение не всегда обеспечивает заданную точность вычислений в случае абсорбции хорошо растворимых газов. Сделан вывод о необходимости учитывать дополнительно значения движущей силы внутри диапазона изменения концентрации. Предложено использовать для осреднения движущей силы один из методов приближенного интегрирования – метод Симпсона.

Проведен сравнительный анализ результатов расчета средней движущей силы, выполненных различными методами. С этой целью использовались расчеты через концевые движущие силы, с применением метода Симпсона и графического интегрирования. При этом варьировались значения коэффициента распределения вещества по фазам и отношения концевых движущих сил. Эталонными приняты результаты, полученные графическим интегрированием.

Показано, что наибольшая сходимость с результатами графического интегрирования достигнута при применении метода Симпсона с делением рабочей линии на четыре участка. Отмечено, что при этом наблюдается наименьшая погрешность вычислений вне зависимости от растворимости газа.

По результатам анализа выработаны рекомендации по выбору метода определения средней движущей силы.

Ключевые слова: абсорбция, движущая сила, метод расчета, рабочая линия, равновесная линия, коэффициент распределения, газовая фаза, графическое интегрирование.

N. P. Saevich, D. G. Kalishuk, D. I. Chirkun

Belarusian State Technological University

**COMPARISON OF VARIOUS METHODS OF CALCULATING
THE MEDIUM MOVING FORCES OF MASS TRANSFER IN ABSORPTION**

An overview of various methods for calculating the average driving force of the absorption process is presented. The essence of the generally accepted methods of calculating the average motive force of the process over the gas phase through the end driving forces is described. It is indicated that these methods are not universal, since their application does not always ensure a given accuracy of calculations in the case of the absorption of highly soluble gases. It is concluded that it is necessary to take into account the values of the driving force within the range of the concentration change. It is proposed to use one of the methods of approximate integration for the averaging of the driving force, the Simpson method.

A comparative analysis of the results of calculating the average driving force performed by various methods is carried out. Calculations were used through terminal driving forces, using the Simpson method and graphical integration. At the same time, the values of the coefficient of distribution of the substance over the phases and the ratio of the final driving forces were varied. The results are obtained by graphical integration.

It is shown that the greatest convergence with the results of graphical integration is achieved when using the Simpson method with division of the work line into four sections. It is noted that in this case the smallest calculation error is observed irrespective of the solubility of the gas.

Based on the results of the analysis, recommendations were made on the choice of the method for determining the average driving force.

Key words: absorption, driving force, calculation method, working line, equilibrium line, distribution coefficient, gas phase, graphical integration.

Введение. Важнейшим параметром абсорбционного аппарата колонного типа, определяемым в результате его технологических расчетов, является высота контактной части. При использовании многих методик расчета для нахождения этой высоты требуется выполнить вычисление средней движущей силы массопередачи. При абсорбции обычно опре-

деляют среднюю движущую силу по газовой фазе $\Delta y_{\text{ср}}$. Точные расчеты $\Delta y_{\text{ср}}$ проводят по зависимости [1–3]:

$$\Delta y_{\text{ср}} = \frac{y_n - y_k}{\int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y^*}}, \quad (1)$$

где y_n и y_k – начальная и конечная молярная доля абсорбата в газовой смеси соответственно, кмоль/кмоль; y и y^* – текущие рабочая и равновесная ей молярные доли абсорбата в газовой смеси соответственно, кмоль/кмоль.

Для упрощения дальнейших записей введем следующее обозначение:

$$S_y = \int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y^*}. \quad (2)$$

Известно, что текущие значения рабочей и равновесной молярных долей абсорбата в газовой фазе описываются уравнениями рабочей и равновесной линий $y = f(x)$ и $y^* = f^*(x)$ соответственно, где x – текущая величина молярной доли абсорбата в жидкой фазе, кмоль/кмоль. При нелинейном виде хотя бы одной из функций, описывающих равновесную и рабочую линии процесса, аналитический расчет значения интеграла S_y затруднен или вообще невозможен. В таком случае S_y вычисляют методом графического интегрирования [1–3], определяя площадь криволинейной трапеции $ABCD$ и умножая ее на масштабный коэффициент (рис. 1). Указанный метод является точным, но он трудоемок, так как сопряжен с большим объемом графических построений и вычислений. Поэтому для частных случаев предлагается ряд упрощенных методик определения Δy_{cp} .

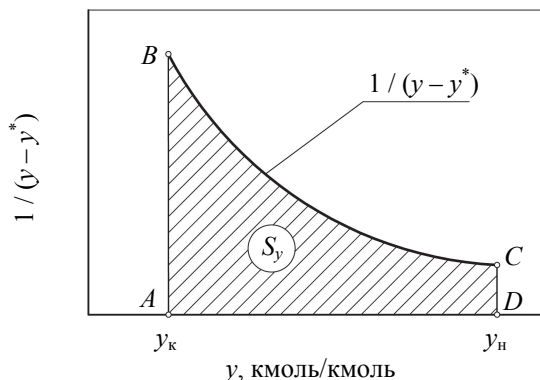


Рис. 1. К расчету S_y методом графического интегрирования

Наиболее упоминаемым в монографиях, справочной и учебной литературе и рекомендуемым к практическому использованию является метод осреднения конечных движущих сил [1, 2]. При этом на первой стадии расчетов определяются, как показано на рис. 2, движущие силы процесса на входе газовой фазы в аппарат $\Delta y_n = y_n - y_n^*$ и на выходе из него $\Delta y_k = y_k - y_k^*$. Способ осреднения конечных движущих сил выбирается в зависимости от величины их от-

ношения $\Delta y_n / \Delta y_k$. Если $0,5 < \Delta y_n / \Delta y_k < 2$, то Δy_{cp} следует рассчитывать как среднеарифметическое по формуле

$$\Delta y_{cp} = 0,5(\Delta y_n + \Delta y_k). \quad (3)$$

Если же $\Delta y_n / \Delta y_k \leq 0,5$ либо $\Delta y_n / \Delta y_k \geq 2$, то Δy_{cp} необходимо рассчитывать как среднелогарифмическую величину, а именно:

$$\Delta y_{cp} = \frac{\Delta y_n - \Delta y_k}{\ln \frac{\Delta y_n}{\Delta y_k}}. \quad (4)$$

Метод расчета Δy_{cp} через осреднение конечных движущих сил обеспечивает удовлетворительную точность при линейном или близком к линейному виду рабочей и равновесной линий процесса абсорбции. Указанное характерно для поглощения жидкостью плохо и средне растворимых газов.

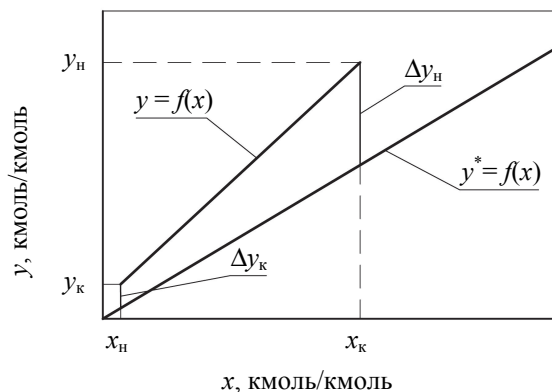


Рис. 2. К определению конечных движущих сил процесса абсорбции

В случае абсорбции хорошо растворимых газов, а также при большом содержании абсорбата в исходной газовой смеси внутри интервала от y_n до y_k может наблюдаться существенная кривизна равновесной и рабочей линий. При этом осреднение конечных движущих сил может привести к большой погрешности вычисления Δy_{cp} , и отношение $\Delta y_n / \Delta y_k$ не является критерием выбора метода расчета. В подтверждение вышесказанного приведем случай, который проиллюстрирован рис. 3. Согласно рис. 3, конечные движущие силы Δy_n и Δy_k близки по величине. Однако при этом локальные значения движущей силы, соответствующие средней части рабочей линии, меньше значений конечных движущих сил. Очевидным является то, что в данном случае реальная величина Δy_{cp} меньше, чем ее величина, вычисленная как среднее арифметическое или среднее логарифмическое от Δy_n и Δy_k .

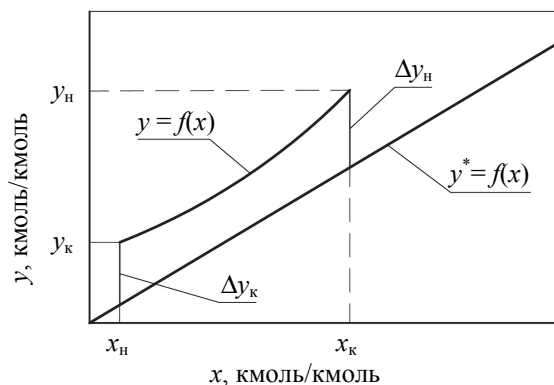


Рис. 3. Пример отображения процесса абсорбции на $x-y$ -диаграмме при существенной кривизне рабочей линии

Для вычисления значения интеграла (2) при расчетах $\Delta y_{\text{ср}}$ может быть применен метод Симпсона [3, 4]. В таком случае в диапазоне от y_k до y_n дополнительно к конечным значениям движущей силы процесса определяются и учитываются ее промежуточные значения Δy_i . При этом также сравнивают величины Δy_n и Δy_k . Если $0,167 < \Delta y_n / \Delta y_k < 6$, то отрезок от y_k до y_n делят на два равных участка и дополнительно определяют $\Delta y_1 = y_1 - y_1^*$, как показано на рис. 4. Значение $\Delta y_{\text{ср}}$ при выполнении упомянутого выше условия рассчитывают по формуле [3]:

$$\Delta y_{\text{ср}} = \frac{6}{\frac{1}{\Delta y_n} + \frac{4}{\Delta y_1} + \frac{1}{\Delta y_k}}. \quad (5)$$

Если же $\Delta y_n / \Delta y_k \leq 0,167$ либо $\Delta y_n / \Delta y_k \geq 6$, то отрезок от y_k до y_n делят на четыре равных участка и дополнительно к Δy_1 определяют $\Delta y_2 = y_2 - y_2^*$ и $\Delta y_3 = y_3 - y_3^*$ (см. рис. 4). Значение $\Delta y_{\text{ср}}$ при этом вычисляют по формуле [3]:

$$\Delta y_{\text{ср}} = \frac{12}{\frac{1}{\Delta y_n} + 4\left(\frac{1}{\Delta y_2} + \frac{1}{\Delta y_3}\right) + \frac{2}{\Delta y_1} + \frac{1}{\Delta y_k}}. \quad (6)$$

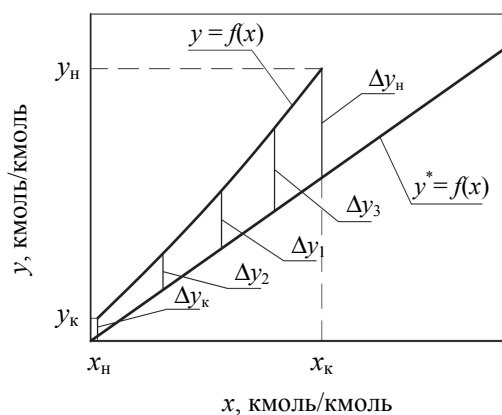


Рис. 4. К расчету $\Delta y_{\text{ср}}$ по методу Симпсона

Назовем в дальнейшем методы определения $\Delta y_{\text{ср}}$: по формуле (5) – метод Симпсона с делением рабочей линии на два участка; по формуле (6) – метод Симпсона с делением рабочей линии на четыре участка.

Основная часть. Для выработки рекомендаций по выбору рационального алгоритма определения $\Delta y_{\text{ср}}$ нами были проведены ее сравнительные расчеты различными методами. При этом варьировались значения коэффициента распределения вещества по фазам m от 0,05 до 20 и отношения конечных движущих сил $\Delta y_n / \Delta y_k$ от 0,25 до 10. Это позволяло в значительной мере изменять кривизну рабочей линии процесса абсорбции.

Расчеты $\Delta y_{\text{ср}}$ проводились следующими ранее упомянутыми методами:

- 1) определения среднего арифметического конечных движущих сил;
- 2) определения среднего логарифмического конечных движущих сил;
- 3) Симпсона с делением рабочей линии на два участка;
- 4) Симпсона с делением рабочей линии на четыре участка;
- 5) графического интегрирования.

При проведении графических построений, необходимых для расчета $\Delta y_{\text{ср}}$, принимались следующие допущения:

- коэффициент распределения m в уравнении линии равновесия $y^* = mx$ во всем диапазоне изменения x и y принимался постоянным;
- расходы жидкого поглотителя и газа – носителя по высоте абсорбционного аппарата принимались неизменными.

Результаты расчетов средней движущей силы абсорбции, полученные при применении методов по п. 1–4 перечисления, сравнивались с наиболее точными, а именно с результатами вычислений методом графического интегрирования. Итоговым действием являлось определение относительного отклонения:

$$\epsilon_i = \frac{\Delta y_{\text{ср.}i} - \Delta y_{\text{ср.инт}}}{\Delta y_{\text{ср.инт}}} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где $\Delta y_{\text{ср.}i}$ – средняя движущая сила абсорбции, рассчитанная при применении i -го метода; $\Delta y_{\text{ср.инт}}$ – средняя движущая сила абсорбции, определенная при использовании графического интегрирования.

Относительные отклонения величины средней движущей силы ϵ_i , полученные в результате применения различных методов ее расчета, представлены в табл. 1–7 (см. на с. 212–213). Для удобства анализа результатов расчетов также были построены графические зависимости $\epsilon_i = f(\Delta y_n / \Delta y_k)$ при различных m (см. рис. 5–8).

В таблицах и на рисунках приняты следующие обозначения относительных отклонений: ε_1 – при определении среднего арифметического конечных движущих сил; ε_2 – при определении среднего логарифмического конечных движущих сил; ε_3 – при использовании метода Симпсона с делением рабочей линии на два участка; ε_4 – при использовании метода Симпсона с делением рабочей линии на четыре участка.

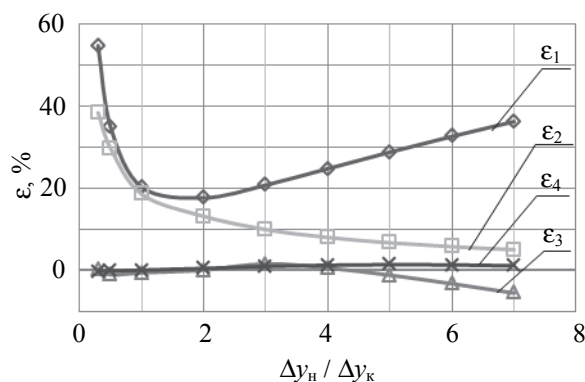


Рис. 5. Относительное отклонение результатов расчетов при $m = 0,05$

Анализ полученных результатов позволил выявить определенные закономерности при использовании указанных ранее методов вычисления $\Delta y_{\text{ср}}$.

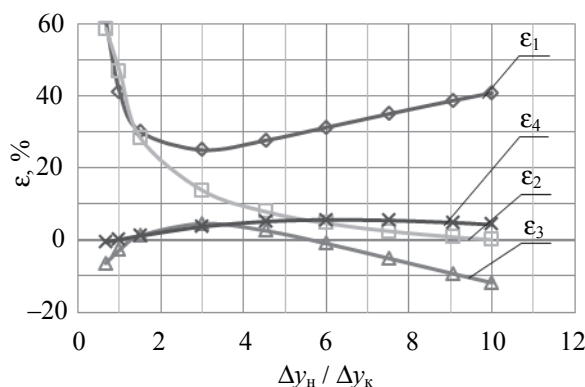


Рис. 6. Относительное отклонение результатов расчетов при $m = 0,5$

Методы осреднения конечных движущих сил Δy_n и Δy_k по формулам (3) или (4), в пределах их применимости по отношению $\Delta y_n / \Delta y_k$, характеризуются относительно низкой погрешностью (не более $\pm 20\%$) в случае абсорбции средне и плохо растворимых газов ($m > 1$).

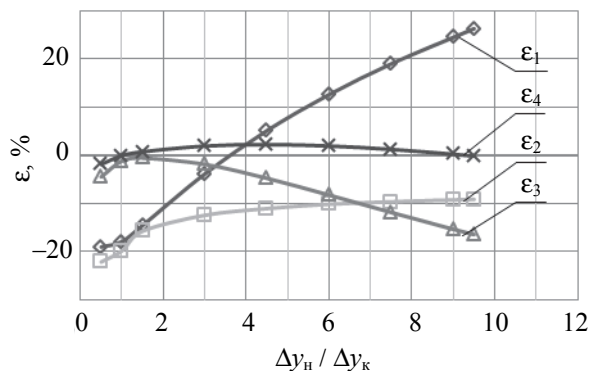


Рис. 7. Относительное отклонение результатов расчетов при $m = 5$

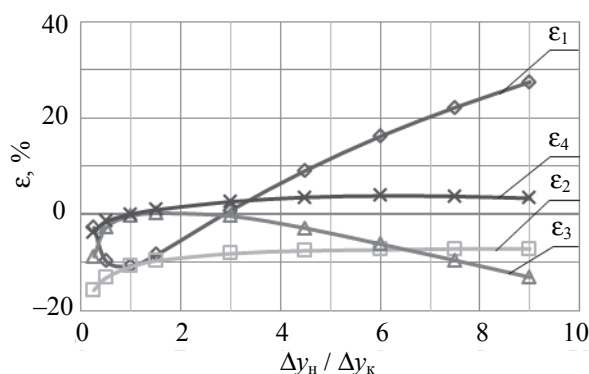


Рис. 8. Относительное отклонение результатов расчетов при $m = 20$

При абсорбции хорошо растворимых газов ($m < 1$) расчеты $\Delta y_{\text{ср}}$ с использованием методов осреднения конечных движущих сил (по п. 1 и 2 перечисления) не обеспечивают приемлемой точности. В отдельных случаях, даже при выполнении условий применимости формул (3) и (4) по отношению $\Delta y_n / \Delta y_k$, погрешность вычисления $\Delta y_{\text{ср}}$ может значительно превышать $\pm 50\%$.

Таблица 1

Значения ε_i при использовании различных методик расчета $\Delta y_{\text{ср}}$ ($m = 0,05$)

$\varepsilon_i, \%$	$\Delta y_n / \Delta y_k$								
	0,3	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
ε_1	54,6	34,9	20,2	17,6	20,7	24,7	28,7	32,6	36,2
ε_2	38,3	29,7	18,5	13,1	9,9	7,9	6,6	5,7	5,0
ε_3	0,3	-1,1	-0,7	1,0	1,5	0,5	-1,2	-3,3	-5,6
ε_4	-0,3	-0,2	0,0	0,4	0,9	1,2	1,3	1,3	1,0

Таблица 2

Значения ε_i при применении различных методик расчета Δy_{cp} ($m = 0,1$)

$\varepsilon_i, \%$	$\Delta y_H / \Delta y_K$								
	0,3	1,0	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	8,0	9,0
ε_1	56,5	20,3	17,2	20,2	26,1	31,9	37,1	38,8	41,9
ε_2	39,9	-6,1	15,6	9,4	6,8	5,2	4,1	3,8	3,3
ε_3	0,6	-0,8	0,4	1,4	-0,4	-3,5	-6,9	-8,1	-10,5
ε_4	-0,5	0,0	0,3	1,0	1,5	1,4	1,0	0,9	0,4

Таблица 3

Значения ε_i при использовании различных методик расчета Δy_{cp} ($m = 0,2$)

$\varepsilon_i, \%$	$\Delta y_H / \Delta y_K$								
	0,3	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0	9,5	10,0
ε_1	156,2	35,0	30,2	33,1	37,2	41,4	45,3	46,6	47,8
ε_2	129,2	33,2	18,5	12,7	9,4	7,3	5,8	5,4	5,0
ε_3	-5,4	0,0	3,5	2,0	-1,2	-4,9	-8,7	-10,0	-11,2
ε_4	-1,5	0,4	1,7	2,6	2,8	2,5	1,9	1,6	1,3

Таблица 4

Значения ε_i при применении различных методик расчета Δy_{cp} ($m = 0,5$)

$\varepsilon_i, \%$	$\Delta y_H / \Delta y_K$								
	0,33	0,67	1,0	1,5	3,0	4,53	6,0	7,53	9,07
ε_1	136,1	60,9	41,0	30,1	25,0	27,7	31,3	35,1	38,7
ε_2	110,8	58,7	46,9	28,4	13,8	7,9	4,7	2,4	0,9
ε_3	-8,5	-6,5	-2,7	1,2	4,6	2,6	-1,0	-5,1	-9,3
ε_4	-2,6	-0,6	0,2	1,2	3,7	5,2	5,6	5,5	4,8

Таблица 5

Значения ε_i при использовании различных методик расчета Δy_{cp} ($m = 1,0$)

$\varepsilon_i, \%$	$\Delta y_H / \Delta y_K$								
	0,5	1,0	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0	10,0
ε_1	5,0	-0,2	0,6	7,8	15,3	21,9	27,6	32,7	35,8
ε_2	0,9	-2,5	-0,8	-1,8	-2,4	-2,8	-3,1	-3,4	-3,5
ε_3	-1,1	0,0	0,6	0,2	-2,3	-5,6	-9,2	-12,8	-15,2
ε_4	-1,0	0,0	0,7	1,9	2,3	2,1	1,6	0,7	0,0

Таблица 6

Значения ε_i при применении различных методик расчета Δy_{cp} ($m = 5,0$)

$\varepsilon_i, \%$	$\Delta y_H / \Delta y_K$								
	0,5	1,0	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0	9,5
ε_1	-19,1	-18,0	-14,6	-3,9	5,1	12,6	19,0	24,5	26,3
ε_2	-22,2	-19,9	-15,8	-12,5	-11,1	-10,2	-9,7	-9,3	-9,2
ε_3	-4,5	-1,2	-0,6	-1,9	-4,8	-8,3	-11,9	-15,4	-16,5
ε_4	-1,9	-0,1	0,7	1,9	2,2	1,9	1,2	0,2	-0,2

Таблица 7

Значения ε_i при использовании различных методик расчета Δy_{cp} ($m = 20,0$)

$\varepsilon_i, \%$	$\Delta y_H / \Delta y_K$								
	0,25	0,5	1,0	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0
ε_1	-2,8	-9,8	-10,8	-8,5	0,8	9,1	16,2	22,2	27,5
ε_2	-15,8	-13,2	-10,9	-9,7	-8,2	-7,6	-7,4	-7,2	-7,2
ε_3	-8,8	-2,7	-0,4	0,2	-0,4	-2,9	-6,2	-9,6	-13,1
ε_4	-3,7	-1,5	-0,0	0,9	2,6	3,5	3,8	3,7	3,3

Метод Симпсона с делением рабочей линии на два участка обеспечивает погрешность расчетов $\Delta u_{\text{ср}}$, не превышающую в среднем $\pm 10\%$ для всего исследованного диапазона изменения m и $\Delta u_{\text{н}} / \Delta u_{\text{к}}$.

Метод Симпсона с делением рабочей линии на четыре участка является наиболее точным из рассмотренных. Его применение позволяет рассчитывать $\Delta u_{\text{ср}}$ с погрешностью в среднем не более $\pm 5\%$ вне зависимости от растворимости газа.

Заключение. На основании приведенного анализа рекомендуется использовать:

1) наименее трудоемкий метод осреднения концевых движущих сил $\Delta u_{\text{н}}$ и $\Delta u_{\text{к}}$ по формулам (2) или (3) в случае абсорбции средне и плохо растворимых газов ($m > 1$);

2) метод Симпсона с делением рабочей линии на два участка, если поглощается хорошо растворимый газ ($m < 1$).

При необходимости проведения расчетов с наименьшей погрешностью трудоемкий метод графического интегрирования (1) можно заменить менее трудоемким методом Симпсона с делением рабочей линии на четыре участка.

Литература

1. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Альянс, 2004. 751 с.
2. Айнштейн В. Г., Захаров М. К., Носов Г. А. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. В 2 кн. Кн. 1. М.: Логос: Высшая школа, 2002. 912 с.
3. Рамм В. М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976. 656 с.
4. Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. Л.: Химия, 1971. 824 с.

References

1. Kasatkin A. G. *Osnovnyye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Basic processes and apparatuses of chemical technology]. Moscow, Al'yans Publ., 2004. 751 p.
2. Aynshteyn V. G., Zakharov M. K., Nosov G. A. *Obshchiy kurs protsessov i apparatov khimicheskoy tekhnologii. V 2 knigakh. Kn. 1* [General course of processes and devices of chemical technology. In 2 vol. Vol. 1]. Moscow, Logos, Vysshaya shkola Publ., 2002. 912 p.
3. Ramm V. M. *Absorbtsiya gazov* [Absorption of gases]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 656 p.
4. Batuner L. M., Pozin M. E. *Matematicheskiye metody v khimicheskoy tekhnike* [Mathematical methods in chemical engineering]. Leningrad, Khimiya Publ., 1971. 824 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

Чиркун Дмитрий Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chirkund@belstu.by

Information about the authors

Saevich 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 Dmitriy Grigor'yevich – 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

Chirkun Dmitriy Ivanovich – 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: chirkund@belstu.by

Поступила 02.05.2017

УДК 621.926

В. С. Францкевич¹, А. С. Дорогокупец²¹Белорусский государственный технологический университет²РУП «Белмедпрепараты»**ИССЛЕДОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
РАДИАЛЬНОГО ВЕНТИЛЯТОРА**

С помощью численного моделирования проведено исследование акустических характеристик оптимизированного радиального вентилятора с целью определения источников аэродинамических шумов и их снижения до допустимых значений. Было установлено, что источник монополярных шумов расположен на верхней кромке лопатки крыльчатки, а инициатором дипольных шумов выступают внутренние поверхности лопаток, расположенные далее входного патрубка. Зона образования квадрупольного источника шума расположена частично на входе в вентилятор, а основная часть – между торцевой поверхностью крыльчатки и улитки. Согласно теории Праудмана, рассчитаны и представлены зоны – источники широкополосной звуковой мощности. Отмечено, что одним из методов снижения шума вращения является применение лопаток рабочего колеса с искривленной осью совмещения профилей. А снижения широкополосного шума можно достигнуть путем эксплуатации вентилятора на минимально возможной частоте вращения, согласно его расходно-напорной характеристике.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, аэродинамика, акустические характеристики, аэродинамические шумы, монополярные, дипольные, квадрупольные источники шумов, снижение широкополосного шума.

V. S. Frantskevich¹, A. S. Dorogokupets²¹Belarusian State Technological University²RUE “Belmedpreparaty”**RESEARCH OF ACOUSTIC CHARACTERISTICS RADIAL FAN**

With the help of numerical simulation, the acoustic characteristics of an optimized radial fan were studied in order to determine the sources of aerodynamic noise and reduce them to acceptable values. It was found that the source of monopole noise is located on the upper edge of the impeller blade, and the initiator of the dipole noise is the internal surface of the blades, located further than the inlet branch pipe. The zone of formation of the quadrupole noise source is located partially at the entrance to the fan and the main part between the end surface of the impeller and the cochlea. According to the theory of Proudman, the zones-sources of broadband sound power are calculated and presented. It is noted that one of their methods of reducing the noise of rotation is the use of impeller blades with a curved axis of alignment of profiles. A reduction in wide-field noise can be achieved by operating the fan at the lowest possible speed, according to its flow-pressure characteristics.

Key words: computer simulation, aerodynamics, acoustic characteristics, aerodynamic noise, monopole, dipole, quadrupole noise sources, reduction of broadband noise.

Введение. При всестороннем анализе работы помольно-классифицирующего комплекса, работающего на РУП «Белмедпрепараты», авторами были установлены причины снижения несущей способности газового потока, создаваемой радиальным вентилятором по мере засорения рукавного фильтра. Это привело к снижению производительности установки и увеличению удельных энергозатрат. С целью уменьшения удельных энергозатрат и улучшения расходно-напорных характеристик установленного вентилятора произведена оптимизация геометрии его проточной части. В качестве инструмента для реализации поставленной задачи был выбран универсальный газодинамический программный комплекс. Модель радиального вентилятора была сформирована в CAD программе, затем сгенерирована в

газодинамический программный комплекс. Лопаточная часть была сформирована с параметризацией ее основных углов. Была получена расходно-напорная характеристика используемого вентилятора, показавшая диапазон с неустойчивым давлением при расходах от 1,1 до 1,2 кг/с. Далее была создана матрица эксперимента, где переменной величиной выступали углы наклона лопаток. Генерация матрицы осуществлялась в зависимости от выбранного диапазона вариаций в пределах существующих углов лопаток. Определены оптимальные значения геометрических параметров лопаток для достижения максимальных значений напора и расхода, реализация которых позволила увеличить напор вентилятора на 50% при повышении потребляемой мощности на 29% [1].

Основная часть. При проектировании аэродинамических машин, работающих в условиях, где существуют ограничения по шуму, важной является акустическая характеристика. Акустические свойства вентилятора определяются его акустической (шумовой) характеристикой [2]. Шумовой характеристикой вентилятора называют зависимость суммарного уровня звуковой мощности $L_{p\Sigma}$ (дБ), излучаемого вентилятором раздельно со стороны всасывания, нагнетания и вокруг вентилятора, от его производительности Q , а также спектры уровней L_{pi} (дБ) звуковой мощности шума, распространяющегося по воздуху, в октавных полосах со среднегеометрическими частотами $f = 63, 125, 250, 500, 1000, 2000, 4000, 8000$ Гц при постоянной частоте вращения, соответствующей отдельным режимам работы вентилятора.

Полученные с помощью моделирования уровни звуковой мощности и звукового давления оптимизированного вентилятора в зависимости от частот гармоник представлены на рис. 1 и 2.

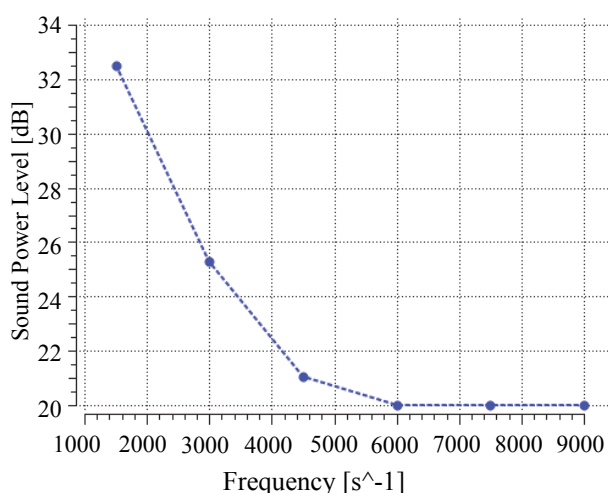


Рис. 1. Уровень звуковой мощности

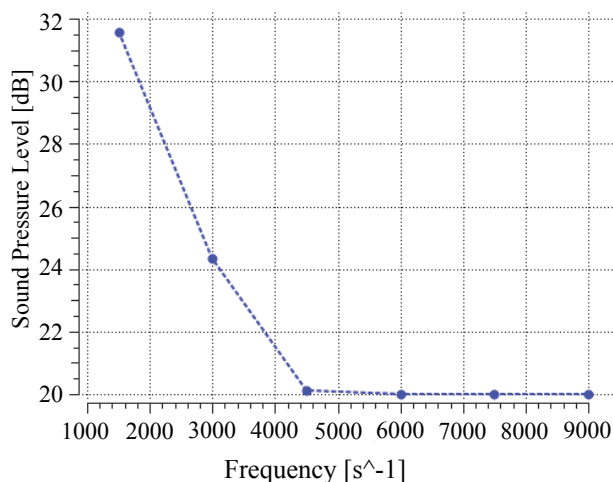


Рис. 2. Уровень звукового давления

Согласно Санитарным нормам, правилам и гигиеническим нормативам «Шум на рабочих местах, в транспортных средствах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки» (СанПиН от 16.11.2011 № 115), минимальный допустимый уровень звукового давления для постоянных рабочих мест и рабочих зон в производственных помещениях и на территории предприятия при октановой частоте 8000 Гц составляет 74 дБ [3]. Оптимизированный вентилятор работает при уровне звукового давления 35 дБ (расчетное значение). Допустимый уровень звуковой мощности составляет 80 дБ. Таким образом, акустические характеристики звуковых мощности и давления находятся в пределах допустимых значений в соответствии с актуальной нормативно-технической документацией.

В результате полученных данных был спроектирован и изготовлен оптимизированный радиальный вентилятор. Но во время апробации было выявлено превышение шума, который составил порядка 95 дБ. Дело в том, что центробежные вентиляторы имеют сплошной спектр уровней звуковой мощности с ярко выраженными дискретными составляющими, соответствующими основной частоте следования лопаток (первая гармоника) [2]:

$$f = \frac{nz}{60}, \quad (1)$$

где n – частота вращения крыльчатки, мин⁻¹; z – число лопаток крыльчатки.

Аэродинамические шумы могут быть вызваны различными типами источников (монопольными, дипольными, квадрупольными). Эти источники имеют разное происхождение, но их можно разделить на две большие подгруппы: источники, вызывающие широкополосный шум (в котором все частоты равно представлены), и источники, вызывающие дискретный (тональный) шум (излучение сосредоточено только на некоторых частотах) [4]. К источникам, вызывающим широкополосный шум вентилятора, относятся шум турбулентного пограничного слоя на лопатках; вихревой шум, связанный со следами за лопатками. Источниками дискретного шума являются шум вращения (шум нагрузки и вытеснения), обусловленный вращением лопаток рабочего колеса; шум взаимодействия, связанный с взаимодействием рабочего колеса с неподвижными элементами проточной части. Большую долю в шуме вентилятора может составлять шум, вызванный дисбалансом рабочего колеса.

Снижение турбулентного и вихревого шума является весьма сложной задачей ввиду того, что шум этого типа связан с обтеканием лопаток рабочего колеса.

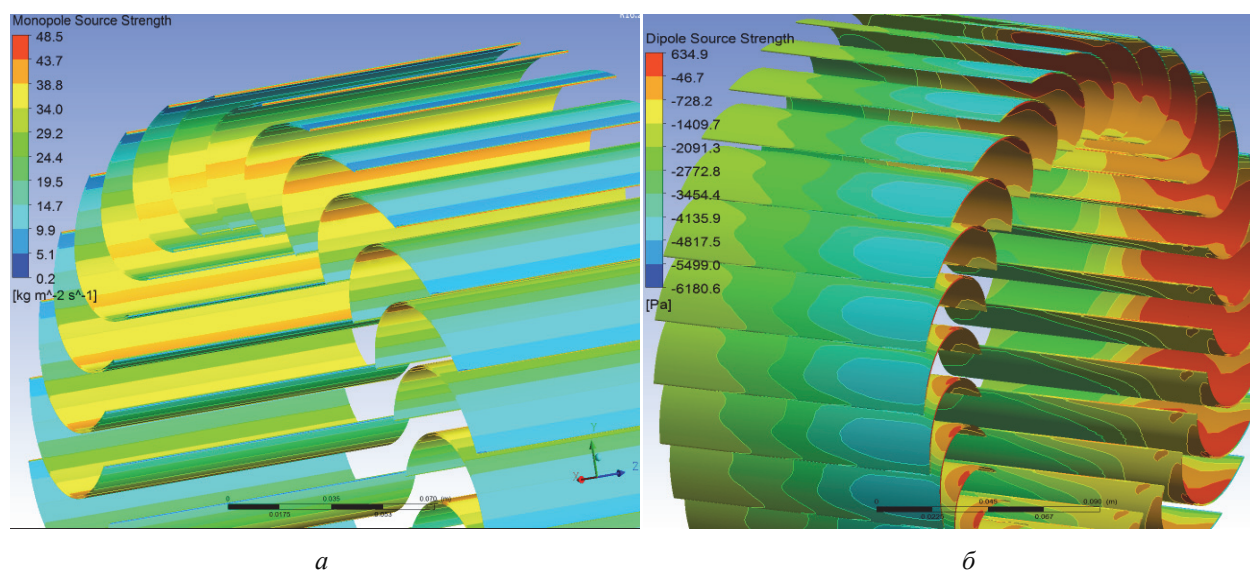


Рис. 3. Поверхности-источники:
а – монопольного шума; б – дипольного шума

Для его снижения необходима оптимизация формы лопаток рабочего колеса с целью обеспечения безотрывного обтекания по всей длине лопатки. Однако таким образом можно достичь снижения шума в той или иной мере, главным образом на расчетном режиме вентилятора.

Поэтому дополнительно были проведены исследования акустических характеристик оптимизированного вентилятора с целью определения источников шумов.

Поверхности лопаток крыльчатки радиального вентилятора, являющиеся источниками монопольного и дипольного шумов, представлены на рис. 3.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что максимальное давление от монопольного источника составляет 48,5 Па, сам источник находится на верхней кромке лопатки крыльчатки. Инициатором дипольных шумов выступают внутренние поверхности лопаток, расположенные далее входного патрубка. Максимальное давление составляет 634,9 Па.

Одной из акустических характеристик шумов является, как было указано ранее, квадрупольный шум. Визуализация областей его образования приведена на рис. 4.

Максимальное давление квадрупольного источника шума достигает 3300,4 Па. Зона его образования расположена частично на входе в вентилятор, а основная часть – между торцевой поверхностью крыльчатки и улитки. В связи с этим можно сказать, что улитка и крыльчатка должны быть доработаны до синхронизации геометрий во избежание образования турбулентных шумовых зон.

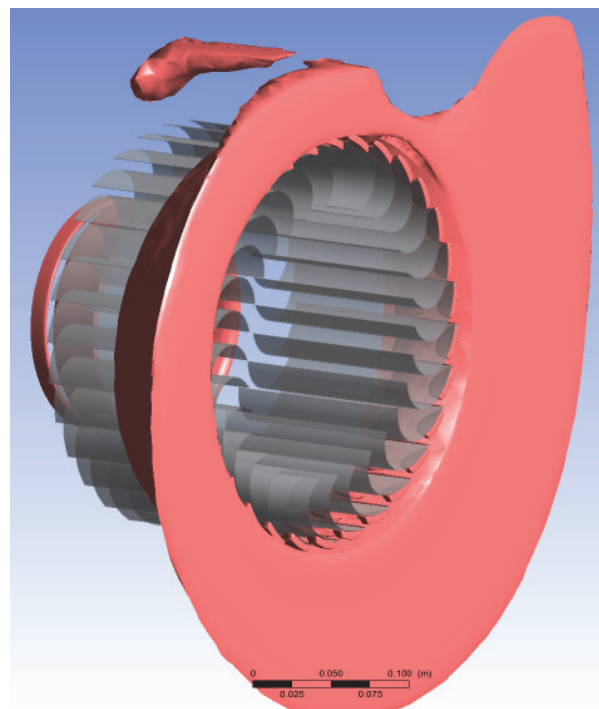


Рис. 4. Области образования квадрупольных шумов

Одним из критериев оценки шумовых характеристик также является расчет изотропической турбулентности без среднего потока широкополосного шума по формуле Праудмана:

$$P_A = \alpha \rho_0 \frac{u^3}{l} \frac{u^5}{a_0}, \quad (2)$$

где α – константа; ρ_0 – плотность газа, кг/м³; u – скорость турбулентного потока, м/с; l – пройденное расстояние, м; a_0 – скорость звука, м/с.

По результатам расчета максимальная величина широкополосной звуковой мощности составляет 106,7 дБ, среднее значение – 66,4 дБ.

На рис. 5 и 6 представлены зоны – источники широкополосной звуковой мощности на крыльчатке и улитке соответственно, рассчитанной по теории Праудмана.

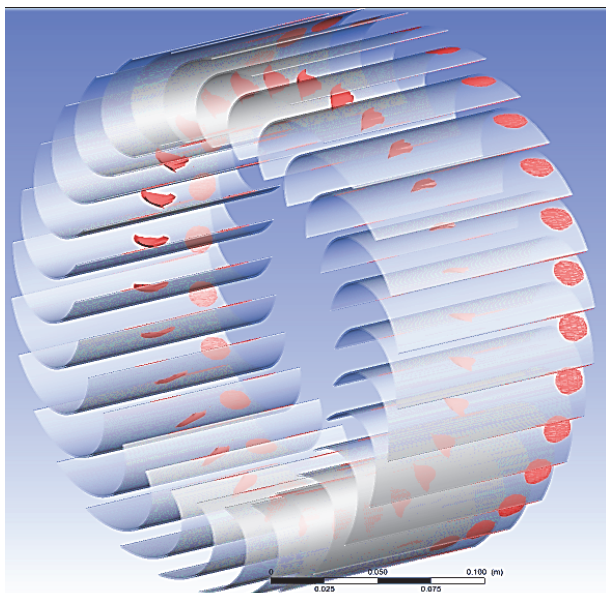


Рис. 5. Зоны – источники широкополосной звуковой мощности на поверхности лопаток

Необходимо также подчеркнуть, что в вентиляторах с входным направляющим аппаратом имеет место шум взаимодействия, который возникает при взаимодействии следов или других элементов проточной части, стоящих перед колесом, с вращающимися лопатками рабочего колеса. Стоит отметить, что наблюдается также и обратное воздействие, т. е. рабочее колесо влияет на входной направляющий аппарат, аналогично и спрямляющий аппарат влияет на рабочее колесо, поскольку такого рода взаимодействия распространяются вверх по потоку.

Большое значение имеет соотношение между числом лопаток во входном направляющем аппарате или спрямляющем аппарате и колесом. Для минимизации шума взаимодействия на определенных гармониках при различных частотах вращения в соответствии с [5] должно соблюдаться условие

$$\frac{k_m m}{iz_k} > \left(\frac{M_u}{\sqrt{1 - M_{ca}^2}} \right)_{\max}, \quad (3)$$

где k_m – волновой параметр; i – номер гармоники; z_k – осевая координата; $M_u = \frac{u_k}{c_0}$ – коэф-

фициент; u_k – окружная скорость концов лопаток; c_0 – полная скорость; $M_{ca} = \frac{c_a}{c_0}$ – коэффициент; c_a – осевая скорость.

Необходимо также отметить, что конструктивные элементы вентилятора: стойки крепления двигателя, сам электродвигатель и др. также оказывают сильное влияние на шумообразование. Так же, как и входной направляющий аппарат или спрямляющий аппарат, они создают вихревые следы и турбулизируют поток до или после рабочего колеса, что может привести к увеличению уровня шума. На уровень шума влияют расположение конструктивных элементов относительно колеса, соотношение стоек крепления и числа лопаток, расстояние до лопаток колеса и т. д.

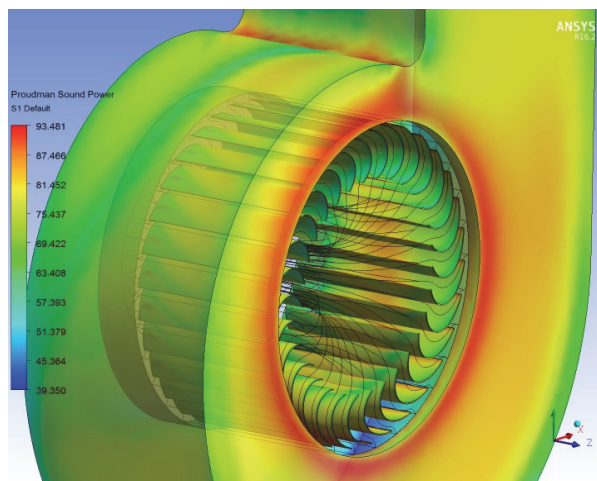


Рис. 6. Зоны – источники широкополосной звуковой мощности на поверхности улитки

Заключение. Одним из методов снижения широкополосного шума может быть проектирование вентилятора на минимально возможную частоту вращения. Известно, что турбулентный шум является источником квадрупольного типа, и его звуковая мощность пропорциональна $\sim u^8$, а вихревой шум считается источником дипольного типа, и его звуковая мощность пропорциональна $\sim u^6$ (где u – окружная скорость). При уменьшении частоты вращения также снижается и шум вращения, который имеет дипольную (шум нагрузки) и монопольную (шум вытеснения) природу, и их звуковая мощность пропорциональна $\sim u^6$ и $\sim u^4$ соответственно. Кроме того, важным направлением по снижению шума вращения, интенсивно развивающимся в настоящее время, является применение лопаток рабочего колеса с искривленной осью совмещения профилей. Это позволяет минимизировать широкополосные шумы, не ухудшая расходно-напорную характери-

стику, но влечет за собой технологические сложности изготовления таких лопаток.

В заключение хотелось бы обратить внимание, как на конкретном производственном примере с использованием современных средств

компьютерного моделирования показана возможность исследования проектируемого агрегата или повышения эффективности работы промышленного оборудования путем оптимизации его конструктивных и технологических параметров.

Литература

1. Францкевич В. С., Дорогокупец А. С. Оптимизация конструктивных элементов тягодутьевой машины помольно-классифицирующего агрегата // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2017. № 1. С. 87–92.
2. Соломахова Т. С., Чебышева К. В. Центробежные вентиляторы. Аэродинамические схемы и характеристики: справочник. М.: Машиностроение, 1980. 176 с.
3. Об утверждении Санитарных норм, правил и гигиенических нормативов «Шум на рабочих местах, в транспортных средствах, помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки» и признании утратившими силу некоторых постановлений и отдельных структурных элементов постановления Главного государственного санитарного врача Республики Беларусь: постановление М-ва здравоохранения Респ. Беларусь, 16 нояб. 2011 г., № 115 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. 2011. № 143. 8/24521.
4. Караджи С. В., Московко Ю. Г. Способы снижения шума осевых вентиляторов // Вентиляция, отопление, кондиционирование воздуха, теплоснабжение и строительная теплофизика. 2013. № 1. С. 46–50.
5. Bamberberger K., Carolus T. Optimization of axial fans with highly swept blades with respect to losses and noise reduction // Fan 2012, Senlis (France), 18–20 April 2012. 12 p.

References

1. Frantskevich V. S., Dorogokupets A. S. Optimization design elements forced draft machine-grinding is classified unit. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical engineering, biotechnology, geoecology, 2017, no. 1, pp. 87–92 (In Russian).
2. Solomakhova T. S., Chebysheva K. V. *Tsentrobezhnyye ventilyatory. Aerodinamicheskiye skhemy i kharakteristiki: spravochnik* [Centrifugal fans. Aerodynamic schemes and characteristics: a guide]. Moscow, Mashinostroeniye Publ., 1980. 176 p.
3. On the Approval of Sanitary Norms, Regulations and Hygienic Norms “Noise in workplaces, vehicles, residential, public buildings and residential buildings” and the recognition of some decrees and certain structural elements of the decision of the Chief State Sanitary Doctor of the Republic of Belarus as invalid. *Natsional’nyy reestr pravovykh aktov Respubliki Belarus’* [National register of legal acts of the Republic of Belarus], 2011, no. 143, 8/24521.
4. Karadzhi S. V., Moskovko Yu. G. Methods for reducing the noise of axial fans. *Ventilyatsiya, otopleniye, konditsionirovaniye vozdukha, teplosnabzheniye i stroitel’naya teplofizika* [Ventilation, heating, air conditioning, heat supply and construction thermal physics], 2013, no. 1, pp. 46–50 (In Russian).
5. Bamberberger K., Carolus T. Optimization of axial fans with highly swept blades with respect to losses and noise reduction. *Fan 2012*, Senlis (France), 18–20 April 2012. 12 p.

Информация об авторах

Францкевич Виталий Станиславович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: fvs2@tut.by

Дорогокупец Алексей Сергеевич – магистр технических наук, заместитель главного механика РУП «Белмедпрепараты» (220007, г. Минск, ул. Фабрициуса, 30, Республика Беларусь). E-mail: doralex1985@gmail.com

Information about the authors

Frantskevich Vitaliy Stanislavovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, 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: fvs2@tut.by

Dorogokupets Aleksey Sergeevich – Master of Engineering, deputy chief engineer of RUE “Belmedpreparaty” (30, Fabritsiusa str., 220007, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: doralex1985@gmail.com

Поступила 20.04.2017

УДК 678.06:678.027

Г. Н. Кравченя, Е. И. Кордикова, А. В. Спиглазов
Белорусский государственный технологический университет

НАПРАВЛЕНИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

В работе систематизированы известные методы и технологии по утилизации отходов кожевенных предприятий, применяемые в мире. Определены основные направления использования отходов: с сохранением волокнистой структуры, с сохранением молекул коллагена и полное или частичное разложение коллагена различными методами. Показано, что перечисленные методы могут быть применены как для недубленых, так и для дубленых отходов кожи.

Наряду с методами переработки определены области использования продуктов, получаемых в результате технологических процессов. Показано, что применение высокотехнологичных процессов с глубокой интеграцией в структуру материала требует больших энергетических затрат, однако данные процессы могут быть реализованы на самих предприятиях кожевенной промышленности. Менее энергоемкие процессы, включающие измельчение продукта и использование его как наполнителя в различных изделиях, таких как «прессованная кожа», строительные материалы, кожеподобные материалы, являются наиболее приемлемыми вариантами для реализации на территории Республики Беларусь.

Ключевые слова: кожевенное производство, отходы, хромсодержащие отходы, композиционный материал.

H. N. Kravchenya, E. I. Kordikova, A. V. Spiglazov
Belarusian State Technological University

DIRECTIONS AND OPPORTUNITIES FOR PROCESSING WASTES OF LEATHER PRODUCTION

In the work, known methods and technologies for the utilization of tannery waste used in the world are systematized. The main directions of waste use are determined: with preservation of fibrous structure, with preservation of collagen molecules and complete or partial decomposition of collagen by various methods. It is shown that the listed methods can be applied both for non-grooved and for tanned skin wastes.

Along with the methods of processing, the areas of application of the products of the resulting technological processes are defined. It is shown that the use of high-tech processes with deep integration into the structure of the material requires large energy costs, but can be realized at the enterprises of the leather industry themselves. Less energy-intensive processes, including grinding the product and using it as a filler in various products, such as “pressed leather”, construction materials, leather-like materials, are the most acceptable options for implementation in the territory of the Republic of Belarus.

Key words: leather production, waste, chrome-containing waste, composite material.

Введение. Большая часть органических отходов кожевенного производства еще не нашла применения и вывозится на свалки, что, помимо материальных потерь, ведет к загрязнению окружающей среды (главным образом почвенных вод) продуктами гниения белка, а также хромсодержащими соединениями [1].

С целью снижения негативного воздействия отходов кожевенного производства на окружающую среду большую их часть стремятся вовлечь в переработку для получения конечной продукции.

Основная часть. В процессе производства натуральной кожи на всех стадиях технологического процесса производства (обрядка, мездрение, двоение, строгание, шлифование) вследствие неравномерной толщины и неправильной

конфигурации кожевенного сырья 30–50% его массы попадает в отходы [2–4]. Вид образующихся отходов и их количество зависят от вида исходного сырья, применяемой технологии, стадии обработки, назначения конечного продукта и т. д. [4–7].

При переработке недубленых отходов с сохранением молекул коллагена получают материалы для медицины [8] (коллагеновая нетканая основа, коллагеновые пленки для трансплантатов, кровеостанавливающие повязки на раны различного происхождения) и косметики [2, 5].

В Японии отработаны методы производства прочных коллагеновых мембран из отходов спилка. Коллагеновые мембраны используют как упаковочный материал для пищевых продуктов [9] и в других целях.

Примером *частичного гидролиза* коллагенсодержащих отходов является получение из них клея и желатина (пищевого, фотографического и технического). При этом применяют несколько вариантов обработки коллагенсодержащего сырья: продолжительное зольение при высоких концентрациях гидроксида кальция (классический способ); щелочно-солевая или кислотнo-солевая обработка (т. е. воздействие веществ, не вызывающих набухания коллагена); обработка так называемыми лиотропными веществами, например раствором мочевины; обработка ферментами. Подготовленное по одному из этих вариантов коллагенсодержащее сырье подвергают гидротермическому воздействию, при котором происходит выплавление желатина или клея [4].

При *полном гидролизе* при повышенной температуре с разложением коллагена до состава аминокислот можно получить кормовую муку, являющуюся полноценным заменителем мясокостной муки в пищевом рационе животных. При термической обработке наряду с гидролизом белка происходит разложение токсичных сульфидов, а также вытапливание жира с последующим его отделением [4, 10]. Этот метод переработки недубленых отходов давно и успешно вошел в практику многих стран. Например, в Чехии, Германии, Японии и Польше кормовую муку производят из мездры по различным технологиям в промышленном масштабе [11].

Более сложной задачей является переработка дубленых отходов, так как они содержат токсичные химические материалы и имеют структурные образования [3]. Процесс дубления происходит с применением большого количества реагентов, самым опасным соединением в которых является соединение хрома (III), который при определенных условиях (повышение температуры выше 300°C) может переходить из стабильной формы хром (III) в хром (VI), который является канцерогеном. Содержание Cr_2O_3 в стружке хромового дубления составляет 3,2% [1]. Высокая гидротермическая устойчивость и особенности структуры препятствуют извлечению хрома из дубленой кожи и рациональному использованию белка.

За рубежом переработку дубленых отходов кожи (хромовая стружка, обрезь) чаще всего проводят путем их *сжигания* при температуре 800°C. При этом решаются две основные задачи – перевод соединений хрома в относительно биостабильную форму и получение дополнительной энергии за счет сжигания органических отходов [5].

Отходы дубленых кож также могут быть использованы для производства *активированного угля*, который применяют в медицине, при

очистке и обесцвечивании растворов в фильтровальных установках и т. д. Активированный уголь из дубленых отходов кож вследствие хорошего разделения волокон обладает большей абсорбирующей поверхностью, чем древесный активированный уголь.

Но, как правило, во многих странах к вопросу переработки дубленых отходов стараются подходить более рационально, т. е. с сохранением коллагена.

Часть коллагенсодержащих отходов подвергают раздубливанию и последующему гидролизу под давлением и при повышенной температуре.

Из кожевенной стружки после раздубливания и дальнейшего гидролиза производят *клей и желатин*. Но на практике эта технология не получила распространения, так как является очень трудоемкой и дорогостоящей. Также не нашел своего практического применения метод переработки дубленых коллагенсодержащих отходов на кормовые добавки из-за того, что получаемый продукт не должен содержать соединений хрома (III), так как данные соединения активно влияют на живой организм, образуя устойчивые комплексы с нуклеиновыми и рибонуклеиновыми кислотами.

При получении *наполнителей для кож* отходы раздубливают раствором щелочи, отделяют от солей хрома, промывают, при нагревании с водой переводят в раствор, а затем полимеризуют совместно с виниловыми мономерами. Технологический процесс многостадийен и громоздок [12].

Разработан метод утилизации хромовой стружки посредством кислотного гидролиза с последующим структурированием белка в присутствии модифицирующей добавки. Полученный таким образом *гидролизат* является исходным материалом для изготовления синтетического дубителя. Одним из преимуществ этого направления переработки хромсодержащих отходов считается возможность применения гидролизатов без предварительной очистки от соединений хрома. Присутствие дубителя в целевом продукте способствует повышению термостойкости полуфабриката, а наличие белковых компонентов – эффекту наполнения без снижения ценных гигиенических свойств кожи [13].

Твердые коллагенсодержащие отходы кожевенного производства предлагается использовать в качестве компонента *шлихтующих составов*. Положительные результаты были достигнуты при использовании белкового гидролизата из отходов шкур при шлихтовании шерстяной и хлопчатобумажной пряжи [14].

Простым и достаточно эффективным является применение хромсодержащих кожевенных

отходов для получения *плит*, используемых в *строительстве*. Для этого отходы измельчают, смешивают с термопластичным полимером, добавляют связующее вещество, расплавляют и прессуют. Содержание полимера в смеси составляет 40–70% [15].

Опробована технология получения *кожеподобного материала*, который можно использовать в качестве декоративного для широкого применения (транспорт, упаковка, полиграфия и т. д.) [16]. По химическому составу полученный кожеподобный материал не отличается от натуральной кожи и имитирует ее по внешнему виду и органолептическим свойствам. Пористая волокнистая структура обуславливает его гигиеничность и высокие тепло- и звукоизоляционные свойства, а также хорошую влаго- и газопроницаемость, не поддерживает процесс горения и не выделяет токсичных веществ в окружающую среду при воздействии высоких температур. Особенности технологического процесса позволяют широко варьировать параметры материала (толщину, пористость, гибкость и др.), окрашивать материал всеми видами красителей, используемых в кожевенном производстве, и наносить полимерные покрытия, придающие ему потребительские качества, а также создавать уникальный не повторяющийся узор на поверхности материала [16].

Учитывая достаточно низкую плотность кожевенной стружки как при естественной влажности, так и в воздушно-сухом состоянии, предпринята попытка получения серии *теплоизоляционных и декоративно-акустических материалов* [17]. Отличительной стороной тепло- и шумоизолирующих покрытий является их экологичность, особый комплекс свойств, придающий покрытию «кожаный» характер, и низкая стоимость, что создает весьма хорошие перспективы их широкомасштабного применения в строительстве. Пока область их использования ограничена в основном отделочных помещений в промышленных и общественных зданиях. Основной компонент материала — измельченные кожевенные отходы, обработанные полимерными веществами и отформованные по специальной технологии. Материалы содержат 20–35 мас. % кожевенных отходов и до 15 мас. % полимерных добавок и изготавливаются на гипсовом связующем. Плиты из данных материалов могут использоваться как звукоизоляционные наравне с фибролитовыми плитами на портландцементе, и наиболее легкие из них могут быть применены в тех же целях наравне с древесноволокнистыми плитами [17]. Кроме того, данный композиционный материал может заменить в строительстве такие традиционные

теплоизоляционные материалы, как плиты на основе древесных стружек и опилок [3].

В Казанском государственном технологическом университете разработана технология *обувного картона* из хромсодержащих отходов с применением низкотемпературной плазмы. Данный метод позволяет получать плотный, эластичный и мягкий материал, который может использоваться при изготовлении основной стельки и полустельки в повседневной и детской обуви [18].

Одним из перспективных направлений переработки хромсодержащих отходов является получение «*прессованной кожи*». Основными компонентами для изготовления данного материала служат хромсодержащие обрезки, лоскутки, стружка, кожевенная пыль. Кожевенные волокна распыляют и поляризуют, воздействуя на них электрическим разрядом или парами высокополярного растворителя, при этом частицы склеиваются и агрегируются. Затем кожевенные волокна в количестве 75–85% смешивают с 15–25% расплава термопластичного полимерного связующего и из смеси экструдируют листы, поверхность которых подвергают тиснению [19, 20].

При размельчении дубленых отходов получают кожевенную пыль, которая может быть использована в качестве *удобрения или наполнителя*. Разработаны различные способы измельчения с последующим разволокнением дубленых отходов кожевенных предприятий [21]. Известен способ, при котором производят увлажнение кожевенных отходов, осуществляют механическую обработку увлажненных кожевенных отходов и затем их разволокняют. Механическую обработку увлажненных кожевенных отходов осуществляют путем прессования. Более эффективный способ получения порошка из отходов кожи предполагает замачивание в водной среде с добавлением гидролизующего агента соли щелочного металла, сушку и измельчение в сухом состоянии [22].

Кожевенную пыль можно применять в качестве наполнителя резиновых смесей на основе различных каучуков. Установлено, что введение кожевенной пыли (не больше 20–25 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) в качестве наполнителя в состав резиновых смесей существенно влияет на их свойства. У резин на основе натурального и хлоропренового каучуков отмечено снижение предела прочности на разрыв и твердость, в то же время относительное удлинение, стойкость к агрессивным средам, сопротивление истиранию улучшаются [11].

Востребованным направлением утилизации дубленых коллагенсодержащих отходов является переработка их на *удобрения* [23]. Предлага-

гается использовать термический гидролиз коллагена, который позволит получать 45–50% гидролизного белка от общего его количества, содержащегося в дубленых отходах кожи. В результате переработки получается стерильный сыпучий продукт, состоящий из белков, жиров, углеводов и минеральных веществ. Полученное таким образом удобрение рекомендуют использовать для повышения урожайности плодовых деревьев [24].

Значительная часть белковых веществ, содержащихся в кожевенном сырье, извлекается из него в процессах зольения и мягчения и переходит в отработанные жидкости, а вместе с ними – в канализацию. Переработка отходов кожевенного производства включает и утилизацию осадков, образующихся при очистке сточных вод [4].

Реальное решение этой проблемы найдено на кожевенном заводе в Оттаве (Канада), где биологически разлагаемый осадок с низким содержанием хрома, получаемый в результате биологической очистки сточных вод, смешивают с брикетами сена, соломой или травой и навозом и компостируют с применением анаэробных бактерий. Через 30–45 дней получают однородный высококачественный *компост*.

Исследовательские организации Франции и Италии предложили сжигать осадки, остекловывать образующуюся золу и получать дробленую массу или гранулы, на захоронение которых запреты не распространяются. Перспективно применение осадков для изготовления кирпичей. Содержащиеся в осадках соединения хрома переводят в инертную форму путем нагревания до температуры не выше 500°C в присутствии солей двухвалентного железа. Такая

обработка препятствует образованию соединенных шестивалентного хрома.

В Беларуси уже разработана технология углетермического метода переработки отходов, позволяющая 80% хрома, содержащегося в отходах, перевести в металл, а оставшиеся 20% – в безвредный стекловидный шлак, который после переработки в гранулы или стекловату может быть использован как строительный материал [25, 26].

Заключение. В работе систематизированы известные методы и технологии по утилизации отходов кожевенных предприятий, применяемые в мире. Определены основные направления использования отходов: с сохранением волокнистой структуры, с сохранением молекул коллагена и полное или частичное разложение коллагена различными методами. Показано, что перечисленные методы могут быть применены как для недубленых, так и для дубленых отходов кожи.

Наряду с методами переработки определены области использования продуктов, получаемых в результате технологических процессов. Показано, что применение высокотехнологичных процессов с глубокой интеграцией в структуре материала требует больших энергетических затрат, однако данные процессы могут быть реализованы на самих предприятиях кожевенной промышленности. Менее энергоемкие процессы, включающие измельчение продукта и использование его как наполнителя в различных продуктах, таких как «прессованная кожа», строительные материалы, кожеподобные материалы, являются наиболее приемлемым вариантом для реализации на территории Республики Беларусь.

Литература

1. Павлова М. С. Экологический аспект химической технологии кожи. Радом: РПИ, 1997. 192 с.
2. Богданова И. Е. Современные направления переработки коллагенсодержащих отходов кожевенного производства // Кожевенно-обувная промышленность. 2007. № 2. С. 30–31.
3. Уруджуев Р. С., Демирова А. Ф. Пути использования хромированных отходов // Кожевенно-обувная промышленность. 2004. № 4. С. 46.
4. Справочник кожевника. (Отделка. Контроль производства) / В. П. Баблюк [и др.]. М.: Легпромбытиздат, 1987. 256 с.
5. Борисенко Л. Н. Утилизация кожевенных отходов и эффективность их использования в народном хозяйстве // Кожевенная промышленность. 1991. № 2. С. 37.
6. Отходы кожи и их переработка // Clean-future. URL: <http://clean-future.ru/info-othody-koji-i-ih-pererabotka.html> (дата обращения: 20.02.2017).
7. Карпухина Л. И. Об улучшении использования кожевенного сырья // Кожевенно-обувная промышленность. 1987. № 7. С. 10–11.
8. Бенькевич К., Гжегожевская У. Использование коллагеновых волокон для медицинских целей // Кожевенно-обувная промышленность. 1984. № 12. С. 15.
9. Сакулина А. А., Левина Н. Т. Использование свиного голявого спилка для производства белой колбасной оболочки // Кожевенно-обувная промышленность. 1998. № 8. С. 25.
10. Жуховский Е. Переработка отходов кожевенного производства на белковые корма // Кожевенно-обувная промышленность. 1984. № 12. С. 13–15.

11. Головтеева А. А., Мартынов И. К. Основные направления использования отходов кожевенного производства // *Кожевенная промышленность*. 1987. № 10. С. 49.
12. Трахтынберг С. И., Коростылева Р. Н. Изучение гидролиза хромовой стружки ненасыщенными кислотами // *Кожевенно-обувная промышленность*. 1982. № 11. С. 40–41.
13. Чурсин В. И. Химико-технологические методы утилизации кожевенной стружки: экономика и экология // *Кожевенно-обувная промышленность*. 1998. № 1. С. 40–41.
14. Артемов А. В. Производство изделий из кожи – проблемы экологии // *Экология и промышленность России*. 2004. № 2. С. 33–35.
15. Пустыльник Я. И. Кожевенные отходы – золотое дно // *Style*. 2001. № 3. С. 90–91.
16. Лозинский В. И. Новый кожеподобный материал из отходов кожевенного производства // *Федеральный информационный фонд отечественных и иностранных каталогов промышленной продукции*. URL: <http://промкаталог.рф/PublicDocuments/0634457.pdf> (дата обращения: 20.02.2017).
17. Новые экологически чистые строительные материалы / Ю. В. Воробьев [и др.] // *Вестник ТТУ*. 1997. Т. 2, вып. 1. С. 83–87.
18. Абдуллин И. Ш., Абуталипова Л. Н. Применение низкотемпературной плазмы в технологии изготовления обувного картона // *Кожевенно-обувная промышленность*. 2004. № 3. С. 39.
19. Мурычева В. В., Ясинская Н. Н. Перспективы создания в Республике Беларусь композиционной кожи и других видов композиционных материалов из отходов кожевенного производства // *Переработка отходов текстильной и легкой промышленности: теория и практика: материалы Международ. науч.-практ. конф., Витебск, 30 нояб. 2016 г.* / Витебск. гос. технол. ун-т. Витебск, 2016. С. 8–12.
20. Шименович Б. Прессованная кожа // *Style*. 2000. № 5. С. 88.
21. Способ переработки кожевенных отходов в кожевенный порошок: пат. 2094466 Рос. Федерация, С 14 В 7/02, С 14 В 13 / Г. В. Денисов, О. И. Михалев; заявитель АОЗТ «Парацельс». № 95113734/12; заявл. 10.08.1995; опубл. 27.10.1997. URL: <http://ru-patent.info/20/90-94/2094466.html> (дата обращения: 20.02.2017).
22. Способ переработки кожевенных отходов в кожевенный порошок: пат. 2041264 Рос. Федерация, С 14 В 13/00 / В. В. Самонин, Ю. В. Богданов; заявитель ТОО «АЛТ». № 93010246/12; заявл. 01.03.1993; опубл. 09.08.1995. URL: <http://ru-patent.info/20/40-44/2041264.html> (дата обращения: 20.02.2017).
23. Волкобой М. П., Карпухина Л. Н. О внедрении технологии переработки отходов кож хромового дубления на удобрения // *Кожевенно-обувная промышленность*. 1985. № 9. С. 9–11.
24. Лопатин В. В., Стецюк В. Г. Переработка дубленых отходов кожевенного производства на удобрения // *Кожевенно-обувная промышленность*. 1999. № 5. С. 15–16.
25. Использование и утилизация хромсодержащих отходов кожевенного производства / О. С. Комаров [и др.] // *Современные направления развития производственных технологий и робототехника: материалы Международ. конф., Могилев, 22–23 апр. 1999 г.* / Могилев. машиностроительный ин-т. Могилев, 1999. С. 235.
26. Получение железо-хромистого сплава с использованием отходов кожевенного и машиностроительного производства / О. С. Комаров [и др.] // *Литье и металлургия*. 2004. № 1. С. 104–106.

References

1. Pavlova M. S. *Ekologicheskiy aspekt khimicheskoy tekhnologii kozhi* [Ecological aspect of chemical skin technology]. Radom, RPI Publ., 1997. 192 p.
2. Bogdanova I. E. Modern directions of processing of collagen-containing wastes of tannery. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'* [Leather and footwear industry], 2007, no. 2, pp. 30–31 (In Russian).
3. Urudzhuev R. S., Demirova A. F. Ways of using chrome-plated waste. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'* [Leather and footwear industry], 2004, no. 4, pp. 46 (In Russian).
4. Babloyan V. P. *Spravochnik kozhevnika. (Otdelka. Kontrol' proizvodstva)* [Directory of the tanner. (Finishing, Production Control)]. Moscow, Legprombytizdat Publ., 1987. 256 p.
5. Borisenko L. N. Utilization of tannery wastes and the efficiency of their use in the national economy. *Kozhevennaya promyshlennost'* [Leather industry], 1991, no. 2, p. 37 (In Russian).
6. *Otkhody kozhi i ikh pererabotka* [Skin waste and their processing]. Available at: <http://cleanfuture.ru/info-othody-koji-i-ih-pererabotka.html> (accessed 20.02.2017).
7. Karpukhina L. I. On the improvement of the use of leather raw materials. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'* [Leather and footwear industry], 1987, no. 7, pp. 10–11 (In Russian).

8. Ben'kevich K., Gzhegozhevskaya U. Use of collagen fibers for medical purposes. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'* [Leather and footwear industry], 1984, no. 12, p. 15 (In Russian).
9. Sakulina A. A., Levina N. T. Using a pig hogie for producing a protein sausage casing. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'* [Leather and footwear industry], 1998, no. 8, p. 25 (In Russian).
10. Zhukhovskiy E. Processing of waste leather production on protein feed. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'* [Leather and footwear industry], 1984, no. 12, pp. 13–15 (In Russian).
11. Golovteeva A. A., Martynov I. K. The main directions of the use of tannery waste. *Kozhevennaya promyshlennost'* [Leather industry], 1987, no. 10, p. 49 (In Russian).
12. Trakhtynberg S. I., Korostyleva R. N. The study of the hydrolysis of chrome chips with unsaturated acids. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'* [Leather industry], 1982, no. 11, pp. 40–41 (In Russian).
13. Chursin V. I. Chemical and technological methods for the utilization of tanning shavings: economy and ecology. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'* [Leather and footwear industry], 1998, no. 1, pp. 40–41 (In Russian).
14. Artemov A. V. Manufacture of leather products – environmental problems. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia], 2004, no. 2, pp. 33–35 (In Russian).
15. Pustyl'nik Ya. I. Tannery – the golden bottom. *Style*, 2001, no. 3, pp. 90–91 (In Russian).
16. Lozinskiy V. I. *Novyy kozhepodobnyy material iz otkhodov kozhevennogo proizvodstva* [New leather-like material from leather waste]. Available at: <http://промкаталог.рф/PublicDocuments/-0634457.pdf> (accessed 20.02.2017).
17. Vorob'yev Yu. V., Zhukov N. P., Maynikova N. F., Muromtsev Yu. L., Rogov I. V. New environmentally friendly building materials. *Vestnik TTU* [Bulletin of TTU], 1997, vol. 2, issue 1, pp. 83–87 (In Russian).
18. Abdullin I. Sh., Abutalipova L. N. Application of low-temperature plasma in the production technology of shoeboard. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'* [Leather and footwear industry], 2004, no. 3, p. 39 (In Russian).
19. Murycheva V. V., Yasinskaya N. N. [Prospects for the creation in the Republic of Belarus of composite leather and other types of composite materials from leather production waste]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii (Pererabotka otkhodov tekstil'noy i legkoy promyshlennosti: teoriya i praktika)* [Materials of the International Scientific and Practical Conference (Recycling of textile and light industry waste: theory and practice)]. Vitebsk, 2016, pp. 8–12 (In Russian).
20. Shimenovich B. Pressed leather. *Style*, 2000, no. 5, p. 88 (In Russian).
21. Denisov G. V., Mikhalev O. I. *Sposob pererabotki kozhevennykh otkhodov v kozhevennyy poroshok* [Method for processing tannery in leather powder]. Patent RF, no. 2094466, 1997.
22. Samonin V. V., Bogdanov Yu. V. *Sposob pererabotki kozhevennykh otkhodov v kozhevennyy poroshok* [Method for processing tannery in leather powder]. Patent RF, no. 2041264, 1995.
23. Volkoboy M. P., Karpukhina L. N. On the introduction of the technology for recycling chrome tanned leather waste into fertilizers. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'* [Leather and footwear industry], 1985, no. 9, pp. 9–11 (In Russian).
24. Lopatin V. V., Stetsyuk V. G. Processing of tanned leather waste products for fertilizers. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'* [Leather and footwear industry], 1999, no. 5, pp. 15–16 (In Russian).
25. Komarov O. S., Svidunovich N. A., Dulevich A. F., Volosatikov V. I. [Use and disposal of chrome-containing waste leather products]. *Materialy Mezhdunarodnoy konferentsii (Sovremennyye napravleniya razvitiya proizvodstvennykh tekhnologiy i robototekhnika)* [Materials of the International Conference (Modern directions of development of production technologies and robotics)]. Mogilev, 1999, p. 235 (In Russian).
26. Komarov O. S., Svidunovich N. A., Provorova I. B., Volosatikov V. I. Preparation of iron-chromium alloy using waste of tanning and machine-building production. *Lit'ye i metallurgiya* [Casting and metallurgy], 2004, no. 1, pp. 104–106 (In Russian).

Информация об авторах

Кравченя Галина Николаевна – инженер кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kravchenyagn1994@gmail.com

Кордикова Елена Ивановна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kordikova@tut.by

Спиглазов Александр Владимирович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: spiglazov@belstu.by

Information about the authors

Kravchenya Halina Nikolaevna – engineer, the Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kravchenyagn1994@gmail.com

Kordikova Elena Ivanovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kordikova@tut.by

Spiglazov Aleksandr Vladimirovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: spiglazov@belstu.by

Поступила 25.04.2017

УДК 678.024

О. И. Карпович, А. Н. Калинка, А. Л. Наркевич
Белорусский государственный технологический университет
**МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ КАБЕЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ**

Получены данные по составу металлосодержащих полимерных отходов кабельной продукции, образующихся в ОАО «Белцветмет». В составе отходов более 80 мас. % поливинилхлорида, около 11 мас. % сшитого полиэтилена, 4 мас. % бумаги и не более 5 мас. % меди и алюминия. С помощью метода ситового анализа определен гранулометрический состав отходов после измельчения. По методу пласт-формования получены материалы на основе отходов кабельной продукции и измельченных корпусов аккумуляторных батарей. Определены физико-механические и технологические характеристики полученных материалов. Установлены зависимости показателей физико-механических характеристик от содержания отходов. С увеличением массового содержания отходов характеристики прочности и жесткости снижаются. Относительно низкий уровень характеристик прочности и жесткости материалов существенно ограничивает область их применения. Установлено влияние содержания отходов на технологические характеристики композиций. По уровню вязких свойств показана возможность переработки композиций методом пласт-формования с содержанием отходов до 70 мас. %. Дана оценка области использования материалов на основе отходов кабельной продукции.

Ключевые слова: металлосодержащие полимерные отходы, состав, пласт-формование, физико-механические характеристики, технологические характеристики, область применения.

O. I. Karpovich, A. N. Kalinka, A. L. Narkevich
Belarusian State Technological University
**MATERIALS BASED ON METAL-CONTAINING POLYMERIC WASTES
OF CABLE PRODUCTS**

The obtained data on the composition of the metal-containing polymer waste cable products produced at JSC “Beltsvetmet”. The composition of waste more than 80% wt. polyvinyl chloride, about 11% wt. cross-linked polyethylene, 4% wt. paper and no more than 5% wt. copper and aluminum. By the method of sieve analysis determined the granulometric composition of the waste after shredding. By the method of layer-forming materials obtained on the basis of wastes of cable products and the crushed hulls of batteries. Determined physical-mechanical and technological characteristics of the obtained materials. The dependences of the indices of physical-mechanical characteristics from the content of the waste. With the increase of the mass content of the waste characteristics of strength and stiffness decrease. The relatively low level of strength characteristics and the stiffness of the materials significantly limits their field of use. The influence of waste content on technological characteristics of the compositions. The level of elastic properties, shows the possibility of processing the compositions by the method of layer-forming content of the waste to 70% by weight. The evaluation of the use of materials based on wastes of cable products.

Key words: metal-containing polymer waste, content, seam-forming, physical-mechanical characteristics, technological characteristics, area of use.

Введение. В связи с возрастающими экологическими требованиями все более актуальным становится рециклинг ранее не утилизовавшихся промышленных и бытовых полимерных отходов и композиций на их основе [1, 2]. Неравномерность состава, термодинамическая несовместимость компонентов смеси, невысокие значения жесткости и прочности материала в изделиях, а также высокая вязкость расплавов повышают энергозатраты, снижают производительность и другие технико-экономические показатели рециклинга и конкурентоспособность получаемых изделий. Вследствие этого в на-

стоящее время не используются значительные ресурсы вторичных полимеров.

В ОАО «Белцветмет» освоены процессы извлечения металлического лома (свинец, алюминий, медь) из отработавших автомобильных аккумуляторных батарей и кабельной продукции. При этом в год образуется более 400 т полимеросодержащих отходов, которые не находят применения. Изучению состава и структуры отходов, образующихся при разделке аккумуляторных батарей, физико-механических и технологических свойств материалов на их основе и технологии переработки посвящены многие

публикации [3–6]. В данных работах была показана принципиальная возможность переработки полимерсодержащих отходов, образующихся при разделке аккумуляторных батарей, в изделия различного назначения методом прессования предварительно пластицированной заготовки (пласт-формование).

Сведения, посвященные решению проблемы переработки отходов, образующихся после разделки кабельной продукции, в литературе отсутствуют. В то же время для освоения эффективной технологии рециклинга таких отходов в изделия эти сведения необходимы.

Цель работы – определение возможности переработки полимерсодержащих отходов кабельной продукции методом пласт-формования, определение физико-механических свойств материалов, технологических характеристик композиций на основе этих отходов.

Основная часть. Полимерсодержащие отходы, образующиеся после разделки кабельной продукции (далее – ПОКБ), визуально представляют собой смесь темных и цветных кусков эластичного пластика, различающихся по форме и размерам. Также ПОКБ содержат крупные частицы алюминия (размером до 5 мм), медь и алюминий в виде мелкодисперсного порошка.

Для исследования состава и структуры исходных отходов ПОКБ навески отходов (не менее 5 кг) вручную разделяли на отдельные компоненты. Идентифицировали компоненты методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре NEXUSE.S.P. (Thermo Scientific, США). Содержание компонентов в навесках отходов оценивали путем их взвешивания на лабораторных весах с точностью до 0,1 г.

Гранулометрический состав отходов определяли методом ситового анализа на ситовом анализаторе Вибростенд ПЭ-6700.

В результате исследований установлено, что в состав ПОКБ входят поливинилхлорид пластикат (около 80 мас. %), сшитый полиэтилен (около 11 мас. %), бумага (около 4 мас. %) и не более 5 мас. % меди и алюминия. Отходы не требуют дополнительного измельчения, так как средний размер частиц лежит в пределах 3–5 мм, а максимальный не превышает 9 мм. Частицы (гранулы) таких размеров чаще всего используются в процессах переработки полимерных материалов.

В составе ПОКБ больше всего поливинилхлорида пластиката (наиболее часто используемый материал для изоляции), а данный материал обладает весьма низкими характеристиками прочности и жесткости [7]. Для увеличения механических характеристик было принято решение получать материалы на основе композиций, включающих ПОКБ и отходы после из-

мельчения корпусов аккумуляторных батарей (КАБ) [3, 4], которые образуются на том же предприятии. Композиционные материалы получали в виде плит размером 250×250 мм и толщиной 4–7 мм по методу пласт-формования [8, 9]. Режимы получения плит: температуры по зонам экструдера – 180–220°C; температура накопителя – 220°C; давление прессования – 8 МПа; время выдержки под давлением – 120 с; температура формы – 50–80°C. Содержание ПОКБ варьировали в пределах 30, 50, 70 мас. %. Из полученных плит вырезали образцы для определения физико-механических и технологических характеристик. Полученные в результате испытаний показатели физико-механических характеристик материалов (плотность, ρ ; разрушающее напряжение при растяжении, σ_p ; модуль упругости при растяжении, E_p ; модуль упругости при изгибе, $E_{и}$; ударная вязкость по Шарпи, a), изготовленных по методу пласт-формования из композиций КАБ + ПОКБ, приведены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-механические характеристики материалов из композиций КАБ + ПОКБ

Показатель	КАБ [4]	Содержание ПОКБ, мас. %		
		30	50	70
ρ , г/см ³	0,92	1,05	1,13	1,15
σ_p , МПа	18,4	8,5	6,0	4,3
E_p , МПа	903	660	610	390
$E_{и}$, МПа	918	560	360	270
a , кДж/м ²	10,2	104,4	98,3	95,1

Относительное изменение механических характеристик материалов, содержащих ПОКБ, по сравнению с материалом на основе отходов КАБ показано на рис. 1.

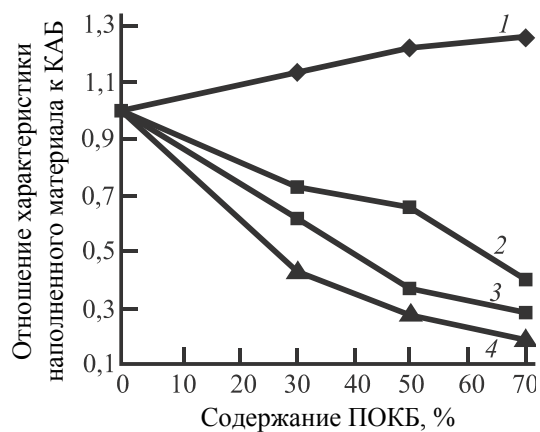


Рис. 1. Относительное изменение механических характеристик:
1 – ρ ; 2 – E_p ; 3 – $E_{и}$; 4 – σ_p

При введении в состав КАБ отходов ПОКБ прочностные характеристики, модуль упругости при растяжении и изгибе снижаются. При содержании 70 мас. % ПОКБ прочность при растяжении уменьшается в 4 раза. Разброс данного показателя растет при увеличении содержания ПОКБ. В целом для показателей прочности разброс незначительный (коэффициент вариации не более 6%). При 70 мас. % ПОКБ модули упругости уменьшаются в среднем в 3 раза. Разброс показателей модуля упругости при растяжении значителен, коэффициент вариации более 25%. Введение в КАБ отходов ПОКБ существенно увеличивает ударную вязкость.

В целом механические показатели материалов на основе композиций КАБ + ПОКБ относительно невысокие. Из исследованных композиций могут быть изготовлены изделия, к жесткости и прочности, а также к качеству поверхности которых не предъявляются повышенные требования.

Для определения и оптимизации параметров технологических процессов переработки полимерных отходов в формованные изделия, а также для оценки формуемости различных их конструктивных элементов (отверстия, пазы, ребра жесткости, утолщения и др.) необходимы сведения о технологических характеристиках

композиций. К основным технологическим характеристикам относятся: показатели сыпучести (насыпная плотность, естественный угол откоса, коэффициент внутреннего трения), параметры степенного закона течения расплава (коэффициент консистенции, показатель степени в законе течения, условный предел текучести), параметры температурной зависимости коэффициента консистенции (константа вязкости, энергия активации процесса вязкого течения), линейная усадка, коэффициент трения, водопоглощение, коэффициент температуропроводности. Технологические характеристики определяли по методикам, описанным в [5].

Значения показателей приведены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что показатели сыпучести исследуемых композиций отличаются незначительно. Следовательно, в процессах формообразования изделий на их основе можно использовать одно унифицированное дозирующее устройство.

Коэффициент консистенции возрастает с увеличением содержания ПОКБ (рис. 2). При содержании 70 мас. % ПОКБ коэффициент консистенции возрастает практически в 3 раза. С повышением температуры коэффициент консистенции снижается. В целом данные зависимости характерны для наполненных термопластичных материалов.

Таблица 2

Технологические характеристики композиций и материалов на основе ПОКБ

Параметр		КАБ [5]	Содержание ПОКБ, мас. %		
			30	50	70
Показатели сыпучести измельченных отходов					
Насыпная плотность ρ_n , г/см ³		0,33	—	0,47	—
Естественный угол откоса, град		31,5	—	30,7	—
Коэффициент внутреннего трения		0,61	—	0,59	—
Параметры степенного закона течения расплава					
Коэффициент консистенции μ , Па · с ⁿ	200°C	2630	4830	5430	7530
	230°C	807	3350	3600	5750
Показатель степени в законе течения n	200°C	0,93	0,91	0,66	0,49
	230°C	0,92	0,84	0,59	0,41
Условный предел текучести τ_0 , Па	200°C	967	1170	1290	2100
	230°C	577	1140	1210	1960
Параметры температурной зависимости коэффициента консистенции					
Энергия активации E_a , кДж/моль		77,9	35,5	39,8	26,2
Константа вязкости материала μ_0 , Па · с ⁿ		$6,6 \cdot 10^{-6}$	0,57	0,22	9,62
Другие технологические характеристики					
Коэффициент трения по стали (20°C, 210 кПа, 5 мм/с)		0,32	0,38	0,42	0,51
Коэффициент температуропроводности, мм ² /с		0,093	0,052	0,040	0,038
Водопоглощение, %		0,06	0,28	0,30	0,34
Линейная усадка, %		2,5	3,1	2,8	2,7

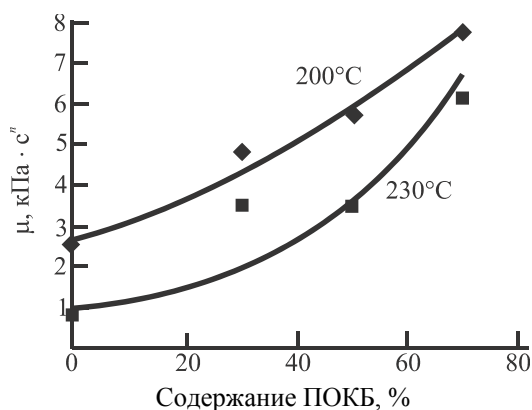


Рис. 2. Зависимость коэффициента консистенции от содержания ПOKБ

Показатель степени в законе течения практически не зависит от температуры, но существенно зависит от содержания ПOKБ (рис. 3). С увеличением степени наполнения показатель степени снижается. Если для КАБ показатель степени близок к 1 (нелинейность закона течения можно не учитывать), то для композиции с содержанием 70 мас. % ПOKБ он находится в пределах 0,4–0,5, что говорит о существенной нелинейности закона течения.

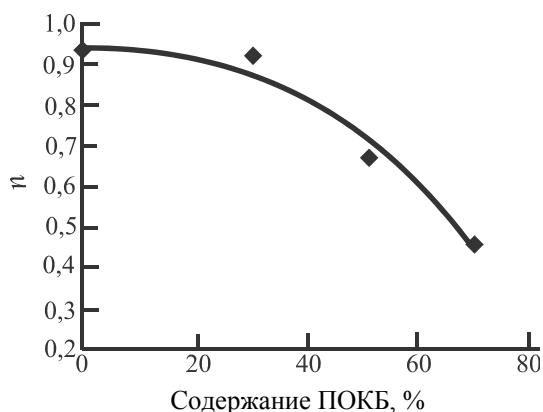


Рис. 3. Зависимость показателя степени в законе течения от содержания ПOKБ

Условный предел текучести возрастает с увеличением содержания ПOKБ и снижается с повышением температуры. Полученные зависимости необходимо учитывать при расчете усилия формообразования.

Коэффициент трения КАБ лежит в пределах, типичных для полимерных термопластичных материалов [10]. С увеличением содержания ПOKБ коэффициент трения возрастает. Очевидно, это связано с уменьшением модуля упругости материала (увеличивается фактическая площадь контакта).

Коэффициент температуропроводности с увеличением содержания ПOKБ уменьшается, что свидетельствует о хороших теплоизоляци-

онных свойствах материалов с высоким содержанием ПOKБ.

Водопоглощение возрастает при увеличении содержания ПOKБ. Однако максимальная величина данного показателя не превышает 0,4%, что говорит об относительно хорошей устойчивости материалов к воздействию влаги.

Исходя из технологических и механических характеристик материалов на основе металлсодержащих отходов кабельной продукции (см. табл. 1 и 2 на с. 228–229), следует, что из них по методу пласт-формования могут быть изготовлены изделия преимущественно плоские толщиной до 20 мм и размерами в плане до 1 м², к жесткости и прочности, а также к качеству поверхности которых не предъявляются повышенные требования. Они могут иметь различные конструктивные элементы: ребра жесткости, утолщения (бобышки), закладные элементы, отверстия (перфорацию). Эти изделия могут быть предназначены для складских, подсобных или производственных помещений, обустройства территории, теплоизоляции труб и т. п. К таким изделиям относятся: плитки покрытия полов и пешеходных дорожек, малые архитектурные формы; панели опалубки для стен подвалов и инженерных коммуникаций; контейнеры для коммунальных и промышленных отходов, песка, гравия и соли на улицах города и дорогах, автомобильных парковках, заправочных станциях; тара для промышленных изделий, строительных материалов и сельхозпродукции; элементы водоотвода, канализации, вентиляции, теплоизоляции и др.

Заключение. Определены состав, технологические и физико-механические характеристики материалов ПOKБ. Содержание металла (медь, алюминий) в отходах не превышает 5 мас. %, что не оказывает существенного влияния на физико-механические и технологические характеристики. Для увеличения механических характеристик рекомендуется использовать ПOKБ как наполнитель для КАБ. Содержание отходов ПOKБ оказывает существенное влияние на физико-механические и технологические, в частности вязкие, свойства композиций. Увеличение содержания ПOKБ приводит к снижению механических характеристик. Показано, что, используя метод пласт-формования, можно перерабатывать материалы с массовым содержанием ПOKБ до 70 мас. %.

Полученные данные можно использовать для проектирования технологических процессов производства конкурентоспособных изделий из металлсодержащих полимерных отходов кабельной продукции.

Литература

1. Шаповалов В. М., Тартаковский З. Л. Рециклинг полимерных материалов (обзор) // Материалы. Технологии. Инструменты. 2000. № 1. С. 14–17.
2. Шаповалов В. М., Тартаковский З. Л. Многокомпонентные полимерные системы на основе вторичных материалов. Гомель: ИММС НАНБ, 2003. 262 с.
3. Состав и структура полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 74–77.
4. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 78–82.
5. Карпович О. И., Калинка А. Н., Наркевич А. Л. Технологические характеристики материалов на основе металлсодержащих полимерных отходов, получаемых методом пласт-формования // Труды БГТУ. 2016. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 73–78.
6. Карпович О. И., Калинка А. Н., Наркевич А. Л. Полимерсодержащие отходы переработки аккумуляторных батарей – материал для формованных изделий // Приоритетные направления современных научных исследований XXI века: материалы Междунар. науч.-исслед. конф., Трехгорный, 20 апр. 2016 г. / ТТИ НИЯУ МИФИ. Трехгорный, 2016. С. 80–84.
7. Технические свойства полимерных материалов / В. К. Крыжановский [и др.]. СПб.: Профессия, 2003. 240 с.
8. Ставров В. П. Формообразование изделий из композиционных материалов. Минск: БГТУ, 2006. 482 с.
9. Карпович О. И. Формообразование изделий из композиционных материалов. Лабораторный практикум. Минск: БГТУ, 2014. 111 с.
10. Спиглазов А. В., Ставров В. П. Закономерности трения композиций полипропилен-древесные частицы в состоянии переработки // Трение и износ. 2003. Т. 24, № 4. С. 425–428.

References

1. Shapovalov V. M., Tartakovskiy Z. L. Recycling of polymer materials (review). *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Materials. Technologies. Instruments], 2000, no. 1, pp. 14–17 (In Russian).
2. Shapovalov V. M., Tartakovskiy Z. L. *Mnogokomponentnyye polimernyye sistemy na osnove vtorichnykh materialov* [Multicomponent polymer systems based on secondary materials]. Gomel, IMMS NANB Publ., 2003. 262 p.
3. Karpovich O. I., Revyako M. M., Khrol E. Z., Dubina A. V. Composition and structure of polymer waste from JSC “Beltsvetmet”. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 74–77 (In Russian).
4. Karpovich O. I., Narkevich A. L., Khrol E. Z., Petrushenya A. F., Pozhen'ko Ya. I. Physical and mechanical properties of composite materials based on polymer waste from JSC “Beltsvetmet”. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 78–82 (In Russian).
5. Karpovich O. I., Kalinka A. N., Narkevich A. L. Technological characteristics of materials based on metal-containing polymer waste produced by the method of formation. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 73–78 (In Russian).
6. Karpovich O. I., Kalinka A. N., Narkevich A. L. [Polymer containing waste recycling of storage batteries is material for molded products]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-issledovatel'skoy konferentsii (Prioritetnyye napravleniya sovremennykh nauchnykh issledovaniy XXI veka)* [Materials of the International Scientific and Research Conference (Priority Directions of Modern Scientific Research of the 21st Century)]. Trekhgorny, 2016, pp. 80–84 (In Russian).
7. Kryzhanovskiy V. K. *Tekhnicheskiye svoystva polimernykh materialov* [Technical properties of polymer materials]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2003. 240 p.
8. Stavrov V. P. *Formoobrazovaniye izdeliy iz kompozitsionnykh materialov* [Forming of products from composite materials]. Minsk, BGTU Publ., 2006. 482 p.
9. Karpovich O. I. *Formoobrazovaniye izdeliy iz kompozitsionnykh materialov. Laboratornyy praktikum* [Forming of products from composite materials. Laboratory practical work]. Minsk, BGTU Publ., 2014. 111 p.
10. Spiglazov A. V., Stavrov V. P. Laws of friction compositions polypropylene-wood particles in a state of recycling. *Treniye i iznos* [Friction and deterioration], 2003, vol. 24, no. 4, pp. 425–428 (In Russian).

Информация об авторах

Карпович Олег Иосифович – кандидат технических наук, доцент кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: karpovich@belstu.by

Калинка Анна Николаевна – инженер кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.n.k@mail.ru

Наркевич Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: narkevich_ann@belstu.by

Information about the authors

Karpovich Oleg Iosifovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: karpovich@belstu.by

Kalinka Anna Nikolaevna – engineer, the Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.n.k@mail.ru

Narkevich Anna Leonidovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: narkevich_ann@belstu.by

Поступила 28.04.2017

БИОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 630*863:602.4

В. С. Болтовский

Белорусский государственный технологический университет

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГИДРОЛИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

На основании обзора научно-технической литературы приведена информация по проблемам сырьевой базы для гидролизного производства, характеристике и ассортименту основных видов выпускаемой продукции, состоянию, проблемам и наиболее перспективным направлениям технологических решений и путей развития гидролитической и микробиологической переработки лигноцеллюлозной растительной биомассы.

Показана целесообразность комплексной переработки растительного сырья, основанной на сочетании его кислотного и ферментативного гидролиза и биоконверсии. Комплексная химическая и микробиологическая конверсия растительной биомассы обеспечивает глубокую переработку полисахаридных компонентов с получением фурфурола, этилового спирта или обогащенного белком кормового продукта, исключает энергоемкие стадии кислотного гидролиза целлюлозы и образования основного крупнотоннажного отхода гидролизного производства – технического лигнина.

Перспективы развития гидролизного производства в значительной степени определяются наличием необходимой сырьевой базы, уровнем применяемых ресурсо-, энергосберегающих и экологически безопасных технологий и оборудования. В Республике Беларусь имеются необходимые предпосылки (материально-техническая база, более чем полувековой опыт работы гидролизной промышленности и квалифицированные кадры) и возможности, которые создают условия для возрождения и развития гидролизной промышленности и организации выпуска востребованной в республике и за рубежом продукции.

Ключевые слова: растительная биомасса, гидролиз, биоконверсия, гидролизное производство, продукция, перспективы.

V. S. Boltovskiy

Belarusian State Technological University

ACTUAL PROBLEMS OF HYDROLYSIS OF PRODUCTION AND WAYS OF THEIR SOLUTION

Based on a review of scientific literature provides information on the problems of raw material base for the hydrolysis of production, characteristics of products, status, challenges and most promising areas of technological solutions and ways of development of hydrolytic and microbiological processing of lignocellulosic plant biomass. The expediency of complex processing of vegetable raw materials, based on the combination of acid and enzymatic hydrolysis and bioconversion.

Comprehensive chemical and microbiological conversion of plant biomass provides deep processing of polysaccharide components with obtaining of furfural, ethyl alcohol or protein-enriched feed product, with the exception of energy-intensive stages of acid hydrolysis of cellulose and education the main large-tonnage waste hydrolysis of production – technical lignin.

Prospects for the development of hydrolytic production are largely determined by the availability of the necessary resource base, level of applied, resource- and energy-saving and environmentally safe technologies and equipment. In the Republic of Belarus has the necessary prerequisites (the material-technical base, more than half a century of experience hydrolysis industries and a skilled workforce) and opportunities that create the conditions for the revival and development of hydrolysis industries and organizations in demand in the country and abroad products.

Key words: plant biomass, hydrolysis, bioconversion, hydrolysis production, products, prospects.

Введение. Прогрессирующее сокращение запасов ископаемых видов органического сырья в настоящее время обуславливает возрастающий интерес к использованию постоянно возобновляемой растительной биомассы.

Одним из эффективных направлений ее промышленной переработки является гидролизное производство, которое наиболее интенсивно развивалось в СССР с 1936 г. до начала XXI в. и являлось высокорентабельной подотраслью микробиологической промышленности, осуществлявшей многотоннажный выпуск фурфурола, разнообразных фурановых производных на его основе, ксилита, этилового спирта, кормовых дрожжей и других продуктов.

Однако характерные для гидролизного производства недостатки (высокая энергоемкость технологических процессов, низкий выход целевых продуктов, образование значительного количества отходов, превышающих по количеству основную продукцию, загрязненных сточных вод и выбросов в атмосферу) [1], а также устаревшее оборудование и технология привели к приостановке работы гидролизных заводов и/или их перепрофилированию.

В настоящее время фактически единственным крупным предприятием данного профиля на постсоветском пространстве считается ООО «БиоХимЗавод» (г. Киров), основными видами продукции которого являются фурфурол и этиловый спирт.

В Республике Беларусь РУП «Речицкий опытно-промышленный завод» прекратил свою деятельность, а одно из старейших предприятий отрасли БРУП «Гидролизный завод» (ныне ОАО «Бобруйский завод биотехнологий») перепрофилировано: основными видами продукции являются спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья и технический из мелассы, в меньших объемах осуществляется производство дрожжей кормовых, кормовой добавки из зерновой послеспиртовой барды, диоксида углерода, топливных брикетов из гидролизного лигнина и других видов продукции. С целью уменьшения потребления энергоносителей на заводе организовано получение биогаза анаэробным сбраживанием мелассной послеспиртовой барды.

Вместе с тем в последние годы в связи с необходимостью решения сырьевых, энергетических и экологических проблем сохраняется и даже возрастает потребность в топливном этаноле, фурфуроле, белоксодержащих кормовых добавках и других продуктах гидролизного производства, в связи с чем в различных странах активно проводятся исследования и ведутся разработки технологий их получения.

Основная часть. Перспективы развития гидролизного производства в значительной степени определяются наличием необходимой сырьевой базы, уровнем применяемых ресурсов и энергосберегающих и экологически безопасных технологий и оборудования, обеспечивающих экономически оправданную целесообразность организации производства востребованной на внутреннем и конкурентоспособной на внешнем рынке продукции.

Сырьевая база. Исклчительно важным является то, что в качестве сырья для гидролизного и микробиологического производства используется постоянно возобновляемая растительная биомасса, причем в виде отходов деревопереработки и сельского хозяйства.

В настоящее время в промышленно развитых странах все большее значение приобретает использование лигноцеллюлозной биомассы (древесных отходов и растительных отходов сельскохозяйственного производства – соломы зерновых и масличных культур и др.), не конкурирующей с сырьем, применяемым в пищевых целях, и которая в отличие от так называемого сырья первого поколения (крахмал- и сахаросодержащего) не создает угрозу продовольственной безопасности.

В научной зарубежной литературе для не имеющего пищевой ценности лигноцеллюлозного сырья часто применяется термин «сырье второго поколения» [2, 3]. Следует отметить, что древесина (в виде отходов лесопиления и деревообработки) и растительные отходы сельскохозяйственного производства использовались в гидролизном производстве СССР еще с 30-х гг. XX в. и на протяжении последующих более чем 50 лет.

Основной по количеству растительной биомассой в большинстве стран является древесина. Однако, несмотря на значительные запасы (мировые составляют 330–370 млрд. м³ и благодаря приросту ежегодно увеличиваются на 5,5 млрд. м³ [4], в Республике Беларусь к 2020 г. общий запас древесины в лесах прогнозируется в объеме 1,9 млрд. м³, отходов лесозаготовок – 1,9 млн. м³ [5]) и возобновляемость, необходимо отметить некоторые основные в настоящий период времени проблемы:

– неравномерность древостоев по группам возраста – молодняки занимают 20,3% площади лесов, средневозрастные насаждения – 48,6%, припевающие – 20,8%, спелые и перестойные – 10,5% [5]. Основное количество составляют молодые и средневозрастные леса, которые являются только потенциальными источниками сырья, а спелые, наиболее применяемые для промышленной переработки, представлены в значительно меньшей степени;

- ухудшение качества сырья;
- широкое использование деловой древесины и отходов деревообработки для производства древесноволокнистых и древесностружечных плит и топливных брикетов (пеллет) [6, 7];
- нерациональное сжигание в топках паровых котлов;
- значительное количество древесины будет использоваться на строящемся в Республике Беларусь (г. Светлогорск) заводе по производству сульфатной целлюлозы мощностью 400 тыс. т целлюлозы в год;
- повышение стоимости древесины и отходов ее переработки, что существенно влияет на себестоимость продукции, так как в зависимости от профиля гидролизного производства она составляет около 30% [1].

Основными путями решения проблем обеспечения сырьем могут быть рациональное использование и глубокая переработка основных компонентов традиционно применяемых видов сырья, привлечение для промышленной переработки растительных отходов сельскохозяйственного производства, а также потенциальных сырьевых ресурсов (древесно-кустарниковой растительности, верхового малоразложившегося торфа) и в перспективе – организация культурных плантаций быстрорастущих пород древесины (тополя).

Продукция. Одним из наиболее востребованных продуктов гидролитической и микробиологической переработки растительной биомассы является *этанол*. В последние годы все больший интерес представляет его применение в качестве добавки к бензину или в чистом виде в качестве автомобильного топлива, что обусловлено перспективностью перехода на новые возобновляемые виды энергии и позволяет экономить нефтяные ресурсы, а также снизить количество вредных выбросов в атмосферу.

Лидерами по производству топливного биоэтанола из сахаро- и крахмалсодержащего сырья (сахарный тростник, сахарная свекла, кукуруза, пшеница и др.) являются США (54%, преимущественно из кукурузы) и Бразилия (34%, в основном из сахарного тростника). Интенсивно развивается производство топливного этанола в ЕС и Китае [8, 9].

В Бразилии практически весь автотранспорт работает либо на бензине с добавкой этанола (при добавлении его в количестве до 15% не требуется модификация двигателя), либо на чистом этиловом спирте (в этом случае необходима модификация двигателя). В Европе действует стандарт Е5, по которому в бензин добавляется 5% этанола [9, 10].

В настоящее время во многих странах наметилась тенденция его получения из лигноцел-

люлозной биомассы (отходов древесины и сельскохозяйственного производства), не конкурирующей с продовольственным сырьем.

В США (в соответствии с государственными программами) уже работают десятки демонстрационных, пилотных и коммерческих заводов по производству топливного этанола из древесных отходов и пшеничной соломы [11].

Одна из основных проблем получения этилового спирта из лигноцеллюлозной растительной биомассы – более высокая стоимость гидролизного спирта по сравнению с получаемым из пищевых видов сырья.

Цена 1 л топливного этанола из пищевых видов сырья (на 2008 г.) составила в США 0,55 долл. США (при себестоимости 0,505 долл. США с перспективой снижения до 0,318 долл. США), а в Бразилии – 0,61 долл. США. При этом стоимость 1 л бензина на данный период времени составила в США 0,72 долл. США, а в Бразилии – 1,63 долл. США [8].

В настоящее время стоимость производства этанола из лигноцеллюлозной биомассы выше, чем из пищевых видов сырья [10]. Но по прогнозу в ближайшие годы цена гидролизного спирта из лигноцеллюлозной биомассы будет сопоставима и даже меньше по сравнению с получаемым из пищевого сырья.

Для стран, не обладающих значительными запасами углеводородного сырья и испытывающих дефицит в автомобильном бензине, например, для Республики Беларусь производство биоэтанола имеет особенно важное значение и актуальность.

Для многих стран не менее актуальной является проблема восполнения дефицита *кормового белка*.

В нашей стране частично потребность в белоксодержащих кормовых добавках может быть восполнена за счет использования концентрата или сухой послеспиртовой барды, а также шрота и жмыха масличных культур, однако это не обеспечивает потребность в них в полном объеме.

Производство кормовых дрожжей из гидролизатов растительного сырья требует значительных энергетических затрат, что фактически привело к прекращению их выпуска. Основные по энергопотреблению операции, кроме собственно гидролиза сырья, – глубинное культивирование дрожжей, концентрирование дрожжевой суспензии (особенно сепарирование и выпаривание) и сушка дрожжей.

Одним из перспективных направлений решения проблемы является получение белоксодержащих кормовых добавок прямой микробиологической конверсией растительной биомассы.

Целесообразность организации их производства таким способом обусловлена следующими причинами [12]:

1) традиционные белоксодержащие кормовые добавки в настоящее время не обеспечивают их потребности в кормопроизводстве;

2) белок, получаемый микробным синтезом, имеет сбалансированный состав по аминокислотам и другим питательным веществам и используется для получения высококачественных кормовых добавок;

3) микробный белок может многотоннажно выпускаться в промышленных масштабах вне зависимости от климатических условий на сравнительно небольших производственных площадях;

4) скорость накопления микробной биомассы в десятки и сотни раз больше по сравнению с растительным и животным белком;

5) микробный белок может быть получен при использовании сравнительно дешевого и доступного постоянно возобновляемого растительного сырья;

6) организация производства белоксодержащих кормовых добавок микробиологическим синтезом из местных источников возобновляемого растительного сырья позволит избежать зависимости от стран-импортеров.

Одним из востребованных продуктов гидролитической (химической) переработки растительного сырья в мире является *фурфурол*, потребности которого, особенно в Европе, превышают производство. Фурфурол – единственный мономер для органического синтеза, получаемый не из нефти, а из возобновляемого пентозансодержащего растительного сырья. В промышленном масштабе он производится только способом гидролиза. Ежегодная потребность в фурфуроле в Европе составляет около 110 тыс. т и удовлетворяется только на 90% практически за счет импорта из Китая, Доминиканской Республики и Южной Африки, так как европейский объем производства (около 7 тыс. т) обеспечивается тремя заводами в Испании, Австрии и Словении [13].

Одним из перспективных направлений совершенствования технологических процессов гидролитической и микробиологической переработки лигноцеллюлозной растительной биомассы является сочетание ее кислотного и ферментативного гидролиза.

При этом совершенствование процесса кислотного гидролиза может быть обеспечено, например, применением гидролизаторов непрерывного действия, осуществлением процессов высокотемпературного гидролиза и автогидролиза-взрыва [1, 14–16].

Получение *этилового спирта* гидролитической переработкой лигноцеллюлозной расти-

тельной биомассы перспективно путем ферментативного гидролиза с использованием выпускаемых в промышленных масштабах ферментных препаратов, обладающих в настоящее время достаточно высокой активностью и сравнительно невысокой стоимостью [3, 9, 10, 17, 18].

Основные преимущества ферментативного гидролиза по сравнению с кислотным – селективность ферментативного катализа, обеспечивающего избирательный гидролиз гликозидных связей полисахаридов и отсутствие вторичных превращений образовавшихся моносахаридов (что позволяет получать их выход, близкий к теоретически возможному), и проведение процесса при сравнительно невысоких температурах.

Однако ферментативный гидролиз и осуществление процесса прямой биоконверсии растительной биомассы (особенно древесной) в виде твердого нерастворимого субстрата существенно затруднено вследствие особенностей химического состава и строения основных компонентов, что требует проведения ее предварительной обработки для повышения реакционной способности.

Известны различные методы предварительной обработки целлюлозы и лигноцеллюлозной биомассы (главным образом с использованием сравнительно благоприятных для биоконверсии видов – багассы, соломы и др.) [19–23]. Однако в настоящее время фактически нет способов в достаточной степени эффективных и в то же время экономически оправданных.

Кроме необходимости осуществления предварительной обработки растительного сырья, промышленное использование способов ферментативного гидролиза и прямой биоконверсии сдерживают значительная продолжительность процесса, отсутствие высокопроизводительных ферментаторов и отсутствие высокоэффективных штаммов микроорганизмов для прямой биоконверсии растительной биомассы в виде твердого субстрата.

Получение *белоксодержащих кормовых добавок* прямой биоконверсией растительной биомассы менее энергоемко по сравнению с технологией кормовых дрожжей из гидролизатов растительного сырья.

Выход *фурфурола* по применяемому в промышленности парофазному способу гидролиза пентозансодержащего растительного сырья составляет не более 60% от теоретического (потенциального) [24]. При дегидратации пентоз в гомогенных условиях его выход близок к теоретически возможному [25, 26]. Интенсификацию дегидратации пентозных гидролизатов и снижение потерь фурфурола при длительном нагреве по сравнению с традиционно применяемым технологическим паром обеспечивает осуществление процесса под действием СВЧ-энергии [27, 28].

При получении основных видов продукции гидролизного производства перспективным является осуществление кислотного гидролиза гемицеллюлоз пентозансодержащей растительной биомассы с использованием пентозного гидролизата для дегидратации в фурфурол в гомогенных условиях и ферментативного гидролиза содержащихся в оставшемся целлюлозном полисахаридах (в основном целлюлозы) для получения моносахаридов с последующим сбраживанием их в этанол или прямой биоконверсии целлюлозы в белок под действием микроорганизмов [29–31].

Использование комплексной химической и микробиологической конверсии растительной биомассы обеспечивает глубокую переработку полисахаридных компонентов с получением фурфурола, этилового спирта или обогащенного белком кормового продукта, исключает энергоемкие стадии кислотного гидролиза цел-

люлозы и образования основного крупнотоннажного отхода гидролизного производства – технического лигнина [32].

Заключение. Таким образом, имеющиеся во многих странах, в том числе в Республике Беларусь, запасы возобновляемой растительной биомассы, спрос на продукцию ее гидролитической переработки на мировом рынке, а также современные направления и технологии обещают в настоящее время перспективы развития гидролизного производства.

В Беларуси сохраняются важные предпосылки (материально-техническая база, более чем полувековой опыт работы гидролизной промышленности и квалифицированные кадры) и возможности, которые создают условия для возрождения и развития гидролизной промышленности. Необходимым условием для этого является государственная поддержка отрасли.

Литература

1. Холькин Ю. И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная пром-сть, 1989. 496 с.
2. Поколения растительного биотоплива. URL: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Биотопливо> (дата обращения: 06.02.2017).
3. Елисеева Е. М., Гордин А. А., Молчанова И. В. Современное состояние мирового производства биотоплива второго поколения из растительного сырья и отходов деревообработки // Научные труды (Вестник МАТИ). 2012. № 19. С. 342–345.
4. Географический словарь // Академик. М., 2000. URL: http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_geo/158/0 (дата обращения: 16.07.2011).
5. Шатравко В. Г. Современное состояние лесных ресурсов Беларуси // Лесной ресурс Беларуси: материалы респ. науч.-практ. конф. РУП «Белгослес», Минск, 22 дек. 2011 г. / М-во лес. хоз-ва Респ. Беларусь. Минск, 2011. С. 9–16.
6. Боровская М. Е., Кузина М. В. Эффективность производства топливных гранул (пеллет) в Республике Беларусь // Новейшие достижения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–23 нояб. 2012 г.: в 2 ч. Ч. 2 / Белорус. гос. технол. ун-т. Минск, 2012. С. 166–170.
7. Сычева Н. А., Хмызов И. А., Соловьева Т. А. Влияние породного состава древесины на показатели качества пеллет // Материалы. Технологии. Инструменты. 2015. Т. 20, № 2. С. 70–74.
8. Мирзоев В., Пушик Е. Бензин и этанол – мировые перспективы. Способы получения, стандарты, обзор мирового рынка и производителей топлива. URL: <http://www.samoupravlenie.ru/40-10.php> (дата обращения: 04.10.2015).
9. Карпов С. А. Этанол как высокооктановый экологически чистый компонент автомобильных топлив // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 5. С. 3–7.
10. Дебабов В. Г. Биотопливо // Биотехнология. 2008. № 1. С. 3–14 (обзор).
11. Глубокая переработка биомассы и отходов сельскохозяйственного производства: науч.-аналит. обзор / В. С. Тихонравов [и др.]. М.: ФГБНУ «Росинформагротех», 2014. 252 с.
12. Болтовский В. С. Гидролитическая переработка полисахаридных компонентов растительной биомассы: проблемы и перспективы // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2014. № 1. С. 118–123 (обзор).
13. Будем производить заменитель нефти? URL: <http://arhiv.bb.lv/index.php?p=1&i=4490&s=1&a=163572&v=print> (дата обращения: 15.02.2017).
14. Гравитис Я. А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы // Химия древесины. 1987. № 5. С. 3–21.
15. Ефремов А. А., Кротова И. В. Комплексная переработка древесных отходов с использованием метода взрывного автогидролиза // Химия растительного сырья. 1990. № 2. С. 19–39.

16. Direct hydrolysis of cellulose to glucose using ultra-high temperature and pressure steam explosion / Sasaki Chizuru [et al.] // Carbohydr. Polym.: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides. 2012. Vol. 89, no. 1. P. 293–301.

17. Болтовский В. С. Перспективы производства этилового спирта гидролитической и микробиологической переработкой лигноцеллюлозной биомассы // Материалы. Технологии. Инструменты. 2014. Т. 19, № 2. С. 68–73.

18. Studies on cellulosic ethanol production for sustainable of liquid fuel in China / Q. Yinbo [et al.] // Biotechnol. 2006. Vol. 1, no. 11. P. 1235–1240.

19. Калунянц К. А., Шаненко Е. Ф., Зайцева Л. В. Современные способы ферментативного гидролиза целлюлозосодержащих материалов // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология пищевых продуктов. 1988. Т. 1. 185 с.

20. Сравнительное изучение влияния различных методов предобработки на скорость ферментативного гидролиза природных целлюлозосодержащих материалов / А. П. Сеницын [и др.] // Химия древесины. 1984. № 5. С. 60–71.

21. Сеницын А. П., Леонова И. Л., Надземин Б. Сравнительный анализ реакционной способности целлюлозосодержащего сырья по отношению к ферментативному гидролизу // Прикладная биохимия и микробиология. 1986. Т. 22, вып. 4. С. 517–525.

22. Сеницын А. П. Влияние физико-химических и структурных факторов целлюлозы на эффективность ее ферментативного гидролиза // Микробиология и биохимия растительных материалов. М.: Наука, 1988. С. 3–29.

23. Методы подготовки растительного сырья к биоконверсии в кормовые продукты и биоэтанол. Обзор / В. И. Сушкова [и др.] // Химия растительного сырья. 2016. № 1. С. 93–119.

24. Морозов Е. Ф. Производство фурфурола. М.: Лесная пром-сть, 1988. 200 с.

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

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

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

28. Способ получения фурфурола дегидратацией пентозных гидролизатов: пат. 6997 Респ. Беларусь, МПК С 07 D 307/50 / В. С. Болтовский, О. В. Остроух, Т. П. Цедрик; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. № а20001157; заявл. 26.12.2000; опубл. 27.12.2004 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2005. № 2. С. 166.

29. Болтовский В. С. Комплексная гидролитическая переработка пентозансодержащей растительной биомассы с получением фурфурола и белоксодержащей кормовой добавки // Химия растительного сырья. 2014. № 2. С. 5–12.

30. Цедрик Т. П., Болтовский В. С., Некрасов Д. В. Биоконверсия целлюлогина мицелиальными грибами // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и химическая технология. 1996. Вып. IV. С. 23–27.

31. Остроух О. В., Цедрик Т. П., Болтовский В. С. Обогащение белком лигноцеллюлозных субстратов в процессе прямой биоконверсии микроорганизмами // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2002. № 2. С. 94–98.

32. Болтовский В. С. Технология получения фурфурола и кормовой добавки комплексной переработкой растительного сырья // Материалы. Технологии. Инструменты. 2013. Т. 18, № 3. С. 91–95.

References

1. Hol'kin Yu. I. *Tekhnologiya gidroliznykh proizvodstv* [Hydrolysis technology industries]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1989. 496 p.

2. *Pokoleniya rastitel'nogo biotopliva* [Generation of biofuel plants]. Available at: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Biofuel> (accessed 06.02.2017).

3. Eliseeva E. M., Gordin A. A., Molchanova I. V. Modern state of world production of second generation biofuels from plant raw materials and wastes of wood processing. *Nauchnyye trudy (Vestnik MATI)* [Scientific works (Bulletin of MATI)], 2012, no. 19, pp. 342–345 (In Russian).

4. *Geograficheskiy slovar'* [Geographical dictionary]. Available at: http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_geo/158/0 (accessed 16.07.2011).

5. Shatravko V. G. [Modern condition of forest resources of Belarus]. *Materialy respublikanskoj konferentsii (Lesnoy resurs Belarusi)* [Materials of the Republican Scientific and Practical Conference (Forest resource of Belarus)]. Minsk, 2011, pp. 9–16 (In Russian).

6. Borovskaya M. E., Kuzina M. V. [Efficiency of production of fuel granules (pellets) in the Republic of Belarus]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii (Noveyshiye dostizheniya v khimicheskoy promyshlennosti i proizvodstve stroitel'nykh materialov* [Materials of the International Scientific and Technical Conference (Latest advancements in chemical industry and production of construction materials)]. Minsk, 2012, pp. 166–170 (In Russian).
7. Sycheva N. A., Khmyzov I. A., Solov'yeva T. A. Influence of species composition of wood quality parameters of pellets. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Materials. Technology. Tools], 2015, vol. 20, no. 2, pp. 70–74 (In Russian).
8. Mirzoev V., Pushchik E. *Benzin i etanol – mirovyye perspektivy. Sposoby polucheniya, standarty, obzor mirovogo rynka i proizvoditeley topliva* [Gasoline and ethanol – world perspectives. Methods of obtaining, standards, review of the world market and fuel producers]. Available at: <http://www.samoupravlenie/ru/40-10.php> (accessed 04.10.2015).
9. Karpov S. A. Ethanol as high-octane environmentally clean component of automotive fuels. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2007, no. 5, pp. 3–7 (In Russian).
10. Debabov V. Biofuels. *Biotehnologiya* [Biotechnology], 2008, no. 1, pp. 3–14 (review) (In Russian).
11. Tikhonravov V. S., Fedorenko V. F., Buklagin D. S., Mishurov N. P. *Glubokaya pererabotka biomassy i otkhodov sel'skokhozyaystvennogo proizvodstva: nauchno-analiticheskiy obzor* [Deep processing of biomass and agricultural waste: scientific. analit. review]. Moscow, FGBNU “Rosinformagrotekh” Publ., 2014. 252 p.
12. Boltovskiy V. S. Hydrolytic processing of the polysaccharide components of plant biomasse: problems and prospects. *Vestsi Natsiyanal'nay akademii navuk Belarusi* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus], 2014, no. 1, pp. 118–123 (review) (In Russian).
13. *Budem proizvodit' zamenitel' nefti?* [Will produce a substitute for oil?]. Available at: <http://arhiv.bb.lv/index.php?p=1&i=4490&s=1&a=163572&v=print> (accessed 15.02.2017).
14. Gravitis Ya. A. Theoretical and applied aspects of the method explosive autohydrolysis plant biomass. *Khimiya drevesiny* [Chemistry of wood], 1987, no. 5, pp. 3–21 (In Russian).
15. Efremov A. A., Krotova I. V. Complex processing of wood waste using the method of explosive autohydrolysis. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 1990, no. 2, pp. 19–39 (In Russian).
16. Sasaki Chizuru, Susimoto Keisuke, Asada Chikako, Nakamura Yoshitishi. Direct hydrolysis of cellulose to glucose using ultra-high temperature and pressure steam explosion. *Carbohydr. Polym.: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*, 2012, vol. 89, no. 1, pp. 298–301.
17. Boltovskiy V. S. Prospects for the production of ethyl alcohol by hydrolytic and microbiological processing of lignocellulosic biomass. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Materials. Technology. Tools], 2014, vol. 19, no. 2, pp. 68–73 (In Russian).
18. Yinbo Q., Zhu M., Liu K., Bao X., Lin J. Studies on cellulosic ethanol production for sustainable of liquid fuel in China. *Biotechnol.*, 2006, vol. 1, no. 11, pp. 1235–1240.
19. Kalunyants K. A., Shanenko E. F., Zaytseva L. V. Modern methods of enzymatic hydrolysis of cellulosic materials. *Itogi nauki i tekhniki* [Results of science and technology], series chemistry and technology of food products, 1988, vol. 1. 185 p.
20. Sinitsyn A. P., Kovalyov V. G., Mesa-Mapresa S. R. Comparative study of the effect of different pretreatment techniques on the rate of enzymatic hydrolysis of natural cellulosic materials. *Khimiya drevesiny* [Chemistry of wood], 1984, no. 5, pp. 60–71 (In Russian).
21. Sinitsyn A. P., Leonova I. L., Nadzhemin B. Comparative analysis of the reactivity of cellulose-containing raw materials in relation to enzymatic hydrolysis. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya* [Applied biochemistry and microbiology], 1986, vol. 22, issue 4, pp. 517–525 (In Russian).
22. Sinitsyn A. P. Influence of physicochemical and structural factors of cellulose on the efficiency of its enzymatic hydrolysis. *Mikrobiologiya i biokhimiya rastitel'nykh materialov* [Microbiology and biochemistry of plant materials]. Moscow, Nauka Publ., 1988, pp. 3–29 (In Russian).
23. Sushkova V. I., Stuzhaninova L. V., Berezina O. V., Yarotskiy S. V. Methods of preparation of plant materials to bioconversion in feed products and ethanol. Review. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 2016, no. 1, pp. 93–119 (In Russian).
24. Morozov E. F. *Proizvodstvo furfurola* [Manufacture of furfural]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 200 p.
25. Mel'nikov N. P., Tsirlin Yu. A. Preparation of furfural from bentosnykh solutions. *Sbornik trudov VNIIGS* [Proceedings of VNIIGT], 1959, vol. 7, pp. 84–96 (In Russian).

26. Tsirlin Yu. A. Dehydration bentosnykh hydrolysates with obtaining furfural. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolytic and wood chemical industry], 1991, no. 4, pp. 12–14 (In Russian).
27. Ostroukh O. V., Boltovskiy V. S., Tsedrik T. P. Effect of ultrahigh frequencies on the formation of furfural from xylose. *Vestsi Natsiyanal'ny akademii navuk Belarusi* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus], series chemical sciences, 2002, no. 1, pp. 59–61 (In Russian).
28. Boltovskiy V. S., Ostroukh O. V., Tsedrik T. P. *Sposob polucheniya furfurola degidratatsiey pentoznykh gidrolizatov* [Method of producing furfural by dehydration bentosnykh hydrolysates]. Patent BY, no. a20001157, 2005.
29. Boltovskiy V. S. Complex hydrolytic processing pentasaccharide plant biomass with obtaining furfural and protein-containing feed additives. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 2014, no. 2, pp. 5–12 (In Russian).
30. Tsedrik T. P., Boltovskiy V. S., Nekrasov D. V. Bioconversion of tsellolignina mycelial fungi. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and chemical technology, 1996, issue IV, pp. 23–27 (In Russian).
31. Ostroukh O. V., Tsedrik T. P., Boltovskiy V. S. Protein enrichment of lignocellulosic substrates in the process of bioconversion by microorganisms. *Vestsi Natsiyanal'ny akademii navuk Belarusi* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus], series chemical sciences, 2002, no. 2, pp. 94–98 (In Russian).
32. Boltovskiy V. S. Technology of furfural and feed additives complex processing of vegetable raw materials. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Proceedings. Technology. Tools], 2013, vol. 18, no. 3, pp. 91–95 (In Russian).

Информация об авторе

Болтовский Валерий Станиславович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Information about the author

Boltovskiy Valeriy Stanislavovich – PhD (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 03.05.2017

УДК 663.11:579.66:58.039

V. V. Motronenko¹, T. N. Lutsenko^{1,2}, L. I. Ruzhinskaya¹,
Yu. V. Gorshunov³, A. Yu. Galkin¹

¹National Technical University of Ukraine

“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” (Ukraine)

²LLC “UA “PRO-PHARMA” (Ukraine)

³Research and Design and Technological Institute of Municipal Economy (Ukraine)

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE EFFECTS OF HYDRODYNAMIC CONDITIONS IN SUBMERGED CULTURING OF RECOMBINANT BACTERIA

Use of recombinant microorganisms in biotechnology is one of the leading branches of its development. Structure peculiarities of recombinant bacteria require the use of more sparing culturing conditions, first of all, stirring conditions. This requires more detailed study of the effects of hydrodynamic processes in fermenter, as well as mechanisms of this effect. Provided literature review contains analysis of studies of scientists worldwide in this area, devoted to the effects on biomass accumulation, synthesis of metabolites, and morphological structure of recombinant bacteria cells. As a result of the evaluation performed, we have arrived to the conclusion that, besides the stirring device rotation rate, the following factors exert essential effects: stirrer impeller structure, nutrient medium composition and pH, and aeration intensity, as well as the ratio between these parameters. In majority of cases, maximum metabolite synthesis conforms to maximum biomass increment, but this does not happen always; at high stirring rates, the change of external cellular structure and biosynthesis productivity decrease are observed. All these phenomena are related with development of shear stress in recombinant bacteria cells, but the mechanisms of this effect are not investigated in them. Thus, optimization of submerged culturing processes requires continued more detailed of the effects of hydrodynamic processes on recombinant bacteria growth and development.

Key words: recombinant bacteria, shear stress, stirring, stirring rate, submerged culturing.

Introduction. Biotechnology development is closely related with the use of recombinant microorganisms carrying foreign DNA responsible for synthesis of a certain metabolite inserted via gene engineering manipulations. Recombinant DNA technology has enabled to create producers for large-scale synthesis of many bioactive substances, as well as to obtain products with improved properties or in higher quantities. There are several requirements to microorganisms used in creation of recombinant strains, which include the absence of pathogenicity and toxicity, as well as possibility of culturing on simple nutrient media. Most frequently, various bacteria of *Bacillus*, *Erwinia*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, and *Escherichia coli* genera, as well as microscopic fungi *Saccharomyces cerevisiae* are used for creation of recombinant microorganisms.

Presence of foreign DNA in recombinant microbial strains increases their sensitivity to culturing conditions. Thus, the necessary ratio between all process conditions has to be found. One of the limiting factors in submerged culturing of recombinant microorganisms, irrespective of their genus, for assurance of maximum end product yield, is stirring regimen, which is related with sensitivity of the latter to various mechanical effects, which might cause damage or rupture of bacterial cells and loss of foreign DNA.

In view of the fact that stirring processes affect recombinant microorganisms, a need appears in comparative analysis of the effects of various stirring regimens and establishment of the optimal rate values to be used in industrial and laboratory conditions during the process of submerged culturing of recombinant bacteria. Besides, the regularities between culturing regimens have to be identified, and peculiarities of the mechanisms of stirring effects in submerged culturing conditions on morphological structure of recombinant bacteria cells, their viability and productivity have to be determined.

Main part. Experiments in the effects of hydrodynamic process regimens on productivity and viability of recombinant bacteria were conducted by scientists of many countries of the world. Having analyzed our results, the main of which are stated in the table, we have arrived to the conclusion that more sparing process regimens need to be applied for recombinant microorganisms versus the ordinary strains. Let's take a closer look at culturing conditions and experiments conducted by scientists in different recombinant bacteria species, and compare the effect of stirring regimens on biomass increment, proteins accumulation and external structure of microbial cells, and try to establish the causes of such effect.

Comparison of stirring regimens in submerged culturing of recombinant microorganisms [1–12]

No.	Name of producer	Stirring rate, rpm	Stirring rate enabling accumulation of maximum biomass quantity, rpm	Stirring rate enabling accumulation of maximum target product quantity, rpm
1	<i>Sphingomonas paucimobilis</i> SP 304 [1]	200–800	200	400
2	<i>Thermus thermophilus</i> HB 27 [2]	200–500	500	500
3	<i>Bacillus licheniformis</i> NCIM-2042 [3]	200–400	300	300
4	<i>Escherichia coli</i> LipR1 [4]	200–350	300	300
5	<i>Escherichia coli</i> BL 21 [5]	200–550	400	400
6	<i>Bacillus subtilis</i> DB 104 [6]	130–150	150	150
7	<i>Corynebacterium glutamicum</i> MCNB 10025 [7]	200–1200	410	–
8	<i>Escherichia coli</i> strain B [8]	600–1700	–	–
9	<i>Escherichia coli</i> NCIB 10000 [8]	500–1500	–	–
10	<i>Bacillus cereus</i> [8]	600–1700	–	–
11	<i>Staphylococcus epidermidis</i> [8]	600–1400	–	–
12	<i>Escherichia coli</i> SGK25/pIF TREN [9, 10]	50–400	200	400
13	<i>Escherichia coli</i> B/pTG201 [11]	50–200	50	–
14	<i>Escherichia coli</i> TERI BD 18 [12]	150–200	150	–

During investigation of stirring and aeration effects on $\alpha 2$ -interferon synthesis by recombinant strain *Escherichia coli* SGK25/pIF TREN, the experiments were carried out for three cases [9, 10]: in variable aeration intensity and stirring duration, in variable aeration and constant stirring rate, in constant aeration and variable stirring rate. During the experiment, the stirring rate was varied

within the range of 50 to 400 rpm. The highest biomass quantity was accumulated with constant aeration and stirring intensity 200 rpm (Fig. 1, a), and the maximum metabolite yield was seen at constant aeration intensity and stirring rate 400 rpm (Fig. 1, b) [9, 10].

In studies of the effect of stirring and aeration on growth kinetics of bacteria *Thermus thermophilus* HB 27, it was established that the culture growth rate increases with increase of stirring and aeration intensity. Nevertheless, the increase of stirring rate has more weighty contribution than the increase of aeration intensity. Increase of stirring device rotation rate from 200 to 300 rpm resulted in increase of bacterial growth rate by a factor of 2, and the highest biosynthesis productivity (biomass accumulation and product yield) were seen at 500 rpm [2].

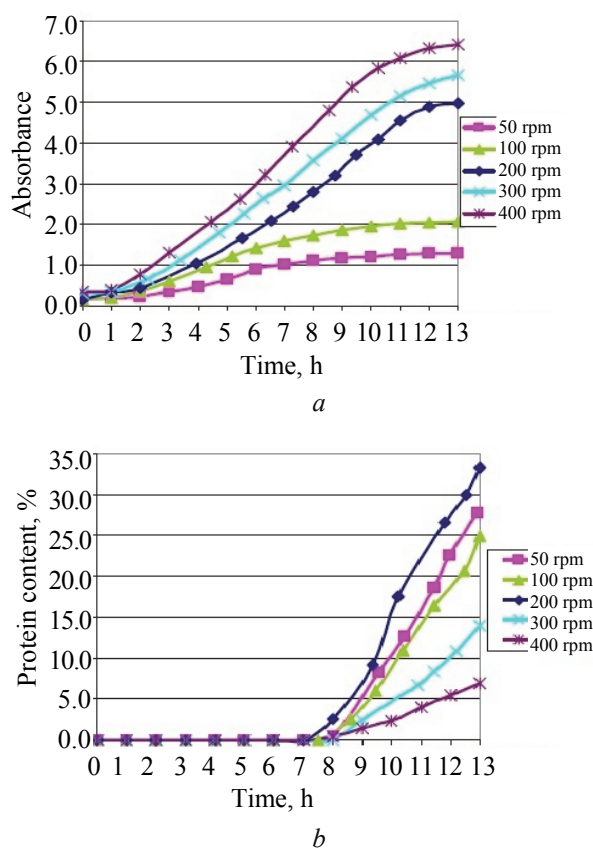


Fig. 1. The relation between stirring device rotation rate and protein synthesis by *Escherichia coli* SGK25/pIF TREN cells at fixed air supply rate [9]:
a – accumulated biomass quantity;
b – quantity of protein $\alpha 2$ -interferon synthesized by the cells

In submerged cultivation of recombinant *Bacillus licheniformis* NCIM-2042, the experiments were carried out for stirring rates 200, 300 and 400 rpm, as well as for three different values of aeration intensity. The maximum yield of enzyme

protease was observed at stirring rate 300 rpm. Deviation from this value either downward (to 200 rpm) or upward (to 400 rpm) has negative effect in the enzyme synthesis and biomass accumulation. Nevertheless, with increased aeration intensity, the maximum protease yield was observed at 200 rpm [2].

To determine the effect of stirring on the synthesis of enzyme lipase by recombinant *Escherichia coli* LipR1, the experiments were carried out for the stirring rate within the range of 200 to 350 rpm. The maximum biomass accumulation and enzyme synthesis level was observed at 300 rpm. Lower stirring rates had negative effects on bacteria development process and lipase biosynthesis. Stirring rate increase to 350 rpm led to the decrease of the culture growth and the enzyme synthesis [3].

When the stirring effect on synthesis of amino acid L-phenylalanine with another recombinant *Escherichia coli* BL 21 strain was considered, the maximum product yield is observed at 400 rpm (Fig. 2). The increase of accumulated biomass quantity and synthesized amino acid would be observed at stirring rate within the range of 200 to 400 rpm. Further increase of stirrer rotation rate to 500 rpm would result in decrease of the target product yield parameters [5].

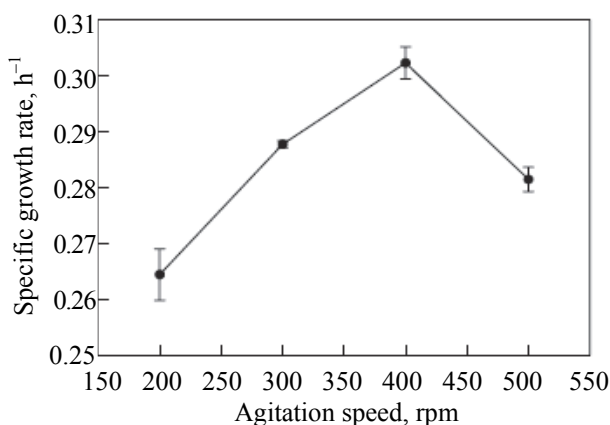


Fig. 2. Relation between amino acid L-phenylalanine synthesis by bacteria *Escherichia coli* BL 21 and stirring rate [5]

The effect of stirring rate on stability of plasmids during culturing of recombinant strain *Escherichia coli* B/pTG201, immobilized by the way of formation of carrageenan gel beads, was studied in two types of nutrient medium LB and M9 and in stirring rotation range of 50 to 200 rpm. The increase of stirring device rotation rate in both nutrient media resulted in decrease in number of cells in gel beads (accumulated biomass quantity for LB medium was decreased from 3.68 cells/ml at 50 rpm to 1.61 cells/ml at 200 rpm, and the same

for M9 medium was decreased from 2.06 cells/ml at 50 rpm to 1.39 cells/ml at 200 rpm), which was caused by potent shear stress in them [11].

The study of complex effects of pH and stirring duration on recombinant *Escherichia coli* strain TERI BD 18 has shown that lower biomass quantity is accumulated at pH 7.5 and stirrer rotation rate 200 rpm compared to pH 6.5 and 150 rpm. In the first case, the accumulated biomass quantity was 1.35 g/(l · h), and in the second case it was 1.73 g/(l · h) [12].

The study of stirring effect on the synthesis of enzyme endoxylanase by recombinant strain *Bacillus subtilis* DB 104 using submerged culturing [6] was carried out for 130 and 150 rpm. The obtained results have shown that the enzyme synthesis at stirring rate 150 rpm was twice as high as at the rate 130 rpm.

The experiments on stirring effect on biotin synthesis during submerged culturing of recombinant *Sphingomonas paucimobilis* SP 304 were carried out at stirring device rotation rate within the range of 200 to 800 rpm, using various stirrer structures. No signs of cellular growth and the vitamin synthesis were observed at 200 and 800 rpm (Fig. 3). The highest biomass concentration was formed at 600 rpm, and maximum biotin yield was observed at 400 rpm [1]. Based on the obtained results, the authors have arrived to the conclusion that this fact is related with shear stress appearing in microbial cells.

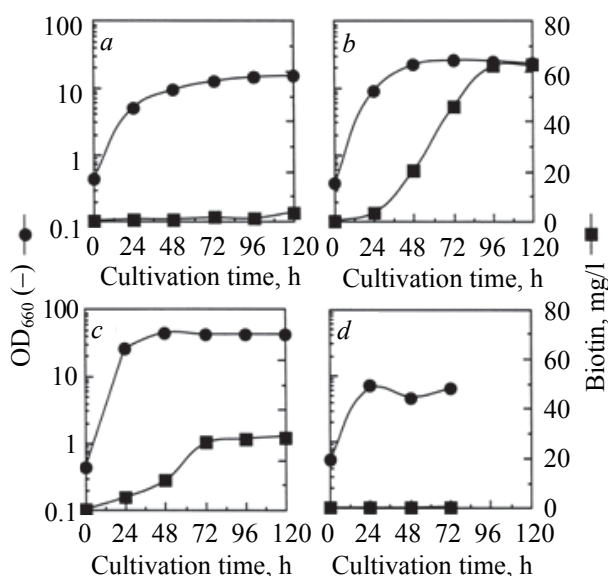


Fig. 3. Biomass and biotin accumulation level during culturing of *Sphingomonas paucimobilis* SP 304 depending on the culturing time [1]: a – 200 rpm; b – 400 rpm; c – 600 rpm; d – 800 rpm

Similar results were obtained for the use of various stirrer types. The maximum biomass increment was observed at 600 rpm irrespective of impeller

type. Biotin synthesis was the maximum at 200 rpm when the anchor stirrer was used, and at 400 rpm when turbine stirrer and Maxblend® stirrer (with structure shown in Fig. 4) was used [1].

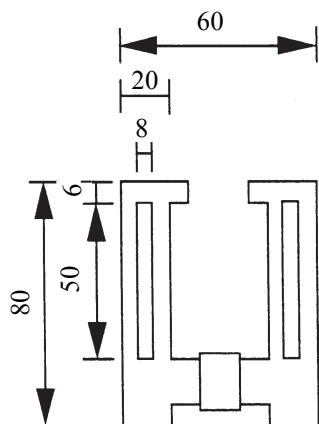


Fig. 4. Schematic illustration of Maxblend® stirrer structure [1]

Besides, the authors [1] have established that external structure of cells depends on the culturing conditions. Microscopic analysis of cultural fluid after 120 h of culturing (Fig. 5 – photographs of the culture are shown for experiments with turbine stirrer only) has revealed that the cell dimensions were larger at 200 rpm compared to the rest of the cases. Bacterial cells had oval shape at low stirrer rotation rates (200–600 rpm) and elongated shape at high rates (800 rpm), provided the turbine stirrer was used. Elongation of cells was also seen for the use of propeller stirrer at 400 rpm and more. In both cases, when the cells had elongated shape, level of biotin synthesized by recombinant bacterial cells was decreased [1].

In submerged culturing of recombinant strain *Corynebacterium glutamicum* MCNB 10025 in normal (410 rpm) and stress (1200 rpm) conditions, it has been found out that intensive stirring rate results in decrease in dimensions of microbial cells and formation of cells with irregular shape (Fig. 6) [7]. Microscopic analysis has also revealed that bacterial cellular wall had become thicker. Most likely, this is related with effect of intensive external mechanical stress. According to the authors' hypothesis [7], in this way the cells try to protect their internal structure from external effects and damages.

The study [8] investigated the effect of stirring on cell dimensions and shapes. Two recombinant *E. coli* strains were tested: *Escherichia coli* strain B and *Escherichia coli* NCIB 10000, as well as one *Bacillus cereus* strain and one *Staphylococcus epidermidis* strain. Linear relation between cell volume and its growth rate vs. stirring intensity (varying from 500 to 1500 rpm) was observed in

all cases – increase of stirrer rotation rate lead to the increase in cell volume for each of the tested microorganisms. Comparison of end biomass yield at different stirring rates shows that the enlargement is related with increase of water content in cells.

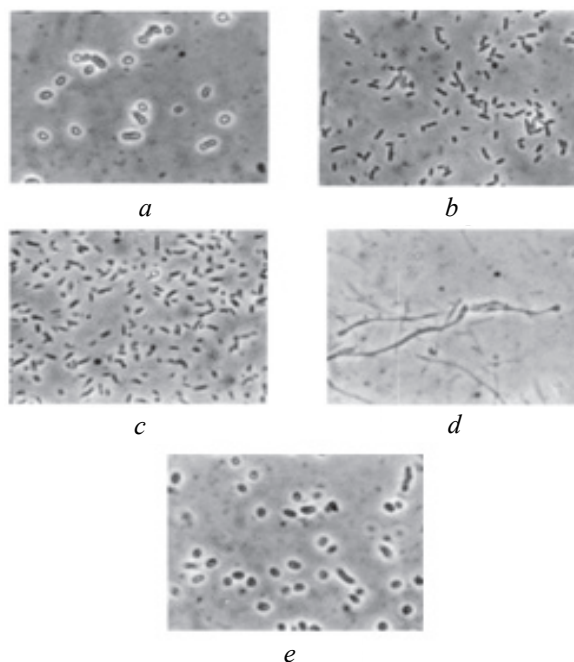


Fig. 5. Morphologic structure of *Sphingomonas paucimobilis* SP 304 cells in submerged culturing using turbine stirrer after 120 h of culturing depending on stirring device rotation rate [1]:
a – 200 rpm; b – 400 rpm; c – 600 rpm;
d – 800 rpm; e – test tube

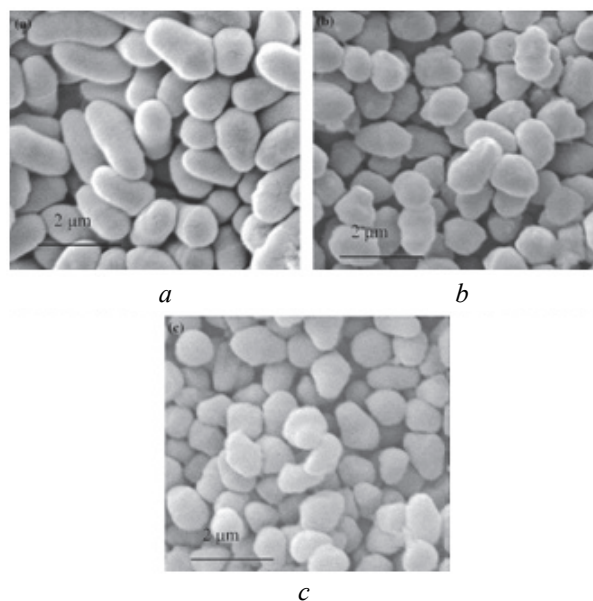


Fig. 6. Image of *Corynebacterium glutamicum* MCNB 10025 cells under microscope at various stirring conditions [7]:
a – 400 rpm; b, c – 1200 rpm

The authors of [8] made an assumption that the enlargement of cells at increase of stirrer rotation rate is related with shear stress appearing during stirring; their negative effect on the viability of cells was not proven. Nevertheless, they did not understand how shear stress could promote the stable development of population of larger cells. In view of the above, they have come to the conclusion that the enlargement of cells is not associated with effect of shear stress occurring at stirring.

Conclusions. We can see from the above information that stirring rate, as was assumed, exerts essential influence in submerged culturing of recombinant bacteria and represents one of the limiting factors of this process. Besides, the ratio between stirring duration, aeration intensity, and nutrient medium composition is of great importance. According to literature data, optimal stirring duration for recombinant bacterial culturing that can be used in industrial conditions is 150–400 rpm. Nevertheless, maximum quantity of accumulated biomass does not always conform to the maximum level of metabolites synthesis, and biomass accumulation and metabolite synthesis processes are affected not only by stirring device rotation rate, but also by the structure of stirrer used in the process.

It is worth mentioning that, in some cases, no critical value of stirring device rotation rate was established, which makes the pattern incomplete. In majority of cases, the cells do not receive sufficient quantities of oxygen supplied to them at low stirrer rotation rate, and mechanical damage of cells occurs at high stirrer rotation rate. Thus, optimal stirring duration first of all depends on the culture used as a producer. Negative effect of shear stress appearing in cells at high stirring rates is observed for recombinant bacteria. This results in decreased metabolites synthesis level and decreased biomass accumulation quantity.

Still, unfortunately, not all reviewed studies investigated the stirring effect on the intensity of metabolites synthesis by examined recombinant bacterial strains, which is a more essential parameter than the accumulated biomass quantity and cellular volume.

That is why, in further studies, the parameters worth attention are not limited to the end result caused by the change of stirring rate, but also include the nature of this effect. This can be achieved by studying mechanisms of mechanical stirring effect on microbial cells based on experimental and theoretical studies of shear stress appearing in cells by the way of creation of mathematical model of hydrodynamic and heat-and-mass-exchange processes in a fermenter.

References

1. Saito I., Hondaa H., Kawabe T., Mukumotob F., Shimizu M., Kobayashi T. Comparison of biotin production by recombinant *Sphingomonas* sp. under various agitation conditions. *Biochemical Engineering Journal*, 2000, no. 5, pp. 129–136.
2. Demirtas M. U., Kolhatkar A., Kilbane J. J. Effect of aeration and agitation on growth rate of *Thermus thermophilus* in batch mode. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2003, vol. 95, no. 2, pp. 113–117.
3. Potumarthi R. Ch. S., Jetty A. Alkaline protease production by submerged fermentation in stirred tank reactor using *Bacillus licheniformis* NCIM-2042: Effect of aeration and agitation regimes. *Biochemical Engineering Journal*, 2007, no. 34, pp. 185–192.
4. Kumar R., Banoth L., Banerjee U. C., Kaur J. Enantiomeric separation of pharmaceutically important drug intermediates using a Metagenomic lipase and optimization of its large scale production. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, no. 10, pp. 1–32.
5. Khamduang M., Packdibamrung K., Chutmanop J., Chisti Y., Srinophakun P. Production of L-phenylalanine from glycerol by a recombinant *Escherichia coli*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 2009, no. 36, pp. 1267–1274.
6. Helianti I., Ulfah M., Nurhayati N., Suhendar D., Finalissari A. K., Wardani A. K. Production of xylanase by recombinant *Bacillus subtilis* DB104 cultivated in agroindustrial waste medium. *HAYATI. Journal of Biosciences*, 2016, no. 36, pp. 1–7.
7. Chamsartra S., Hewitt C. J., Nienow A. W. The impact of fluid mechanical stress on *Corynebacterium glutamicum* during continuous cultivation in an agitated bioreactor. *Biotechnology Letters*, 2005, no. 27, pp. 693–700.
8. Wase D. A. J., Patel Y. R. Variations in the volumes of microbial cells with change in the agitation rates of chemostat cultures. *Journal of General Microbiology*, 1989, no. 131, pp. 725–736.
9. Kazeev I. V. *Masshtabirovaniye protsessa mikrobiologicheskogo sinteza rekombinantnykh belkov (na primere polucheniya rekombinantnogo chelovecheskogo $\alpha 2$ -interferona): Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Scaling of the process of microbiological synthesis of recombinant proteins (on the example of obtaining recombinant human $\alpha 2$ -interferon). Abstract of thesis cand. of eng. sci.]. Moscow, 2009. 18 p.

10. Kazeev I. V., Voronova N. I., Guseva E. V., Men'shutina N. V. Study of the kinetics of the synthesis of recombinant $\alpha 2$ -interferon in *Escherichia coli* cells. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2007, vol. 21, no. 1, pp. 32–36 (In Russian).
11. Huang J., Dhulster P., Thomas D., Barbotin J. N. Agitation rate effects on plasmid stability in immobilized and free-cell continuous cultures of recombinant *E. coli*. *Enzyme and Microbial Technology*, 1990, no. 12, pp. 933–939.
12. Priya A., Dureja P., Talukdar P., Rathi R., Lal B., Sarma P. M. Microbial production of 2,3-butanediol through a two-stage pH and agitation strategy in 150 l bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 2016, no. 105, pp. 159–167.

Information about the authors

Motronenko Valentina Vasil'yevna – PhD student. National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” (37, Pobedy Ave., 03056, Kyiv, Ukraine). E-mail: motronenko_valya@i.ua

Lutsenko Tat'yana Nikolaevna – PhD student. National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” (37, Pobedy Ave., 03056, Kyiv, Ukraine); Head of the R & D group of LLC “UA “PRO-PHARMA” (9, Pobedy Ave., 03170, Kyiv, Ukraine). E-mail: tanywalytsenko@gmail.com

Ruzhinskaya Lyudmila Ivanovna – PhD (Engineering), Associate Professor, the Department of Bioengineering and Biotechnics. National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” (37, Pobedy Ave., 03056, Kyiv, Ukraine). E-mail: ruzhli@ukr.net

Gorshunov Yuriy Vladimirovich – PhD (Engineering), Senior Researcher. Research and Design and Technological Institute of Municipal Economy (35, Vasiliya Lipkovskogo str., 03035, Kyiv, Ukraine). E-mail: spirt.81@mail.ru

Galkin Aleksandr Yur'yevich – DSc (Biology), Associate Professor, the Department of Industrial Biotechnology. National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” (37, Pobedy Ave., 03056, Kyiv, Ukraine). E-mail: alexfbt@mail.ua

Received 27.05.2017

СОДЕРЖАНИЕ

ГЕОЭКОЛОГИЯ	5
Войтов И. В. Охрана водных ресурсов, получение энергии путем совершенствования обращения с осадками очистных сооружений в Республике Беларусь	5
Игнатенко А. В. Биотестирование химической безопасности осадков сточных вод	10
Конончук В. В., Гулькович М. В. Экономическая эффективность использования нового органического удобрения «Эко-Диво»	15
Войтов И. В. Методология анализа и прогнозных оценок устойчивого развития «зеленой» экономики на основе рационального использования, импортных и экспортных поставок природных ресурсов в Беларусь за 2010–2020 гг.	20
Войтов И. В. Научно-практический метод формирования, анализа и прогнозных оценок показателей экологии и ресурсообеспеченности экономики Беларуси на 2015–2020 гг.	30
ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ	37
Богданович А. А., Конопелько Л. А., Болтовский В. С. Определение компонентного состава соломы зерновых и масличных культур, районированных в Республике Беларусь, и перспективные направления ее переработки	37
Башкиров Л. А., Глинская А. А., Великанова И. А., Дудчик Г. П. Синтез новых мультиферроиков на основе феррита висмута BiFeO_3 со структурой перовскита с использованием в качестве прекурсоров ферритов висмута других структур	42
Юхно Е. К., Башкиров Л. А., Кандидатова И. Н., Бушинский М. В. Магнитные свойства фотолуминофоров на основе LaInO_3 , легированного ионами Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+}	49
Долинская Р. М., Прокопчук Н. Р. Изучение совместимости компонентов в композиции эластомер – регенерат	55
Грушова Е. И., Аль-Разуки А. А., Карпенко О. В., Алрашеди А. Р., Полешко А. В. Растворитель для депарафинизации рафинатов, выделенных из масляных дистиллятов нефти	60
Куис О. В., Грушова Е. И., Пахомчик А. С., Юсевич А. И., Дикуть М. В., Шруббок А. О. Модификация свойств дорожных вяжущих полимерными отходами	64
Михалёнок С. Г., Кузьменок Н. М., Орёл А. С., Безбородов В. С. Синтез <i>N</i> -додецилморфолина и его кватернизация	69
Каюшников С. Н., Прокопчук Н. Р., Усс Е. П. Шинные эластомерные композиции с цинкосодержащими технологическими добавками	75
Мяделец В. В., Касперович А. В. Применение измельченного вулканизата в качестве наполнителя эластомерных композиций	83
Шруббок А. О., Грушова Е. И. Влияние добавок смол пиролиза горючих ископаемых к нефтяному гудрону на структурно-групповой состав окисленного нефтебитума	90
Шутова А. Л., Прокопчук Н. Р., Потапчик А. Н., Сабадаха Е. Н. Эпоксидные лакокрасочные материалы для трубопроводов тепловых сетей	96
Антоневич И. П., Каток Я. М., Нестерова С. В. Синтез (<i>Z</i>)-3-амино-1-(фенил)-3-(2-(4-фторбензоил)циклопентил)-проп-2-ен-1-она как фторсодержащего простанаоида	102
Сабадаха Е. Н., Прокопчук Н. Р., Шутова А. Л., Глоба А. И. Термостабильные композиционные материалы	108
Долинская Р. М., Бомбер О. В. Перспективность создания резинотехнических изделий на основе различных марок акрилатных каучуков	116
Сабадаха Е. Н., Прокопчук Н. Р., Шутова А. Л. Повышение биозащитных свойств лакокрасочного покрытия за счет биостойкости и фунгитоксичности входящих в него компонентов (обзор литературы. Часть I)	120
Бондаренко Ж. В., Адамцевич Н. Ю., Бруцкая И. О. Пенообразование в водных растворах бинарных смесей анионного и неионогенного поверхностно-активных веществ	127
Дяденко М. В., Родионова В. Н., Карпович В. А., Петуховская А. Г. Стекла, прозрачные для электромагнитного излучения СВЧ-диапазона	132

Хотянович О. Е., Белов И. А. Исследование возможности использования металлургической пыли для получения кремнефторида цинка.....	139
Павлюкевич Ю. Г., Папко Л. Ф., Гундилович Н. Н., Наркевич А. Л., Козловская И. Ю. Технологические и экологические аспекты производства непрерывного стекловолокна типа Е.....	146
Павлюкевич Ю. Г., Гундилович Н. Н., Николаевич Л. Н. Микрофильтрующая кварцевая керамика для фракционирования компонентов крови.....	152
Алексеев А. Д., Ещенко Л. С., Сумич А. И. Влияние поверхностно-активных веществ на моющую способность малофосфатных технических моющих средств.....	159
Панасюгин А. С., Цыганов А. Р., Машерова Н. П., Григорьев С. В., Гузова Л. М. Кинетика сорбции паров изопропанола на природном и кислотно-активированном шунгите. Механизм активации шунгита.....	164
Жантасов К. Т., Дормешкин О. Б., Босак В. Н., Досалиев К. С. Использование техногенных отходов для дорожной одежды коробчатого типа.....	170
Румынская Е. И., Кузьменков М. И., Кулак М. И. Исследование свойств композиционного огнезащитного материала с использованием теории фракталов.....	176
Антрижиевский А. А., Трифонов А. Г., Карпович Л. С. Моделирование структуры парожидкостного потока при конденсации пара в системе пассивного отвода тепла АЭС.....	183
Чиркун Д. И., Саевич Н. П., Левданский А. Э., Ярмолик С. В. Моделирование процесса классификации полидисперсных материалов методами вычислительной гидродинамики.....	190
Володин В. И. Численный анализ конденсации в пучке вертикальных труб при неравномерном охлаждении воздухом.....	195
Вайтхович П. Е. Основные направления и перспективы использования роликотряпильных мельниц.....	203
Саевич Н. П., Калишук Д. Г., Чиркун Д. И. Сравнение различных методов расчета средней движущей силы массопередачи при абсорбции.....	209
Францкевич В. С., Дорогокупец А. С. Исследование акустических характеристик радиального вентилятора.....	215
Кравченя Г. Н., Кордикова Е. И., Спиглазов А. В. Направления и возможности переработки отходов кожевенного производства.....	220
Карпович О. И., Калинка А. Н., Наркевич А. Л. Материалы на основе металлосодержащих полимерных отходов кабельной продукции.....	227
БИОТЕХНОЛОГИЯ	233
Болтовский В. С. Актуальные проблемы гидролизного производства и пути их решения.....	233
Motronenko V. V., Lutsenko T. N., Ruzhinskaya L. I., Gorshunov Yu. V., Galkin A. Yu. Comparative analysis of the effects of hydrodynamic conditions in submerged culturing of recombinant bacteria.....	241

CONTENTS

GEOECOLOGY	5
Voitau I. V. Water resources conservation, power production due to sewage sludge management development in the Republic of Belarus	5
Ignatenko A. V. Biotesting of chemical safety of waste water sediments.....	10
Kononchuk V. V., Gul'kovich M. V. Economic efficiency of new organic fertilizer "Eco-Divo"	15
Voitau I. V. Methodology of the analysis and projections of steady development of "green" economy on the basis of rational uses, import and export deliveries of natural resources to Belarus for 2010–2020.....	20
Voitau I. V. Scientific and practical method of formation, the analysis and projections of indicators of ecology and availability of resources of economy of Belarus for 2015–2020.....	30
CHEMICAL ENGINEERING	37
Bogdanovich A. A., Konopelko L. A., Boltovskiy V. S. Identification of the component cereal straw and oilseeds, zoned in the Republic of Belarus and future directions of its processing.....	37
Bashkirov L. A., Glinskaya A. A., Velikanova I. A., Dudchik G. P. Synthesis of multiferroics on the base of bithmus ferrite BiFeO ₃ with the structure of perovskite using ferrites of other crystal structures as precursors and the oxide of Bi ₂ O ₃	42
Yukhno E. K., Bashkirov L. A., Kandidatova I. N., Bushinskiy M. V. Magnetic properties of LaInO ₃ with perovskite structure doped by Dy ³⁺ , Ho ³⁺ , Sb ³⁺ ions.....	49
Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R. Study compatibility components in the composition elastomer – regenerator	55
Grushova E. I., Al'-Razuqi A. A., Karpenko O. V., Alrashedi A. R., Poleshko A. V. Solvent for dewaxing raffinates extracted from distillate oil	60
Kuis O. V., Grushova E. I., Pakhomchik A. S., Yusevich A. I., Dikut' M. V., Shrubok A. O. Modifying the properties of road binders polymeric waste	64
Mikhalevich S. G., Kuz'menok N. M., Orel A. S., Bezborodov V. S. Synthesis of <i>N</i> -dodecylmorpholine and its quaternization	69
Kayushnikov S. N., Prokopchuk N. R., Uss E. P. Tire elastomer compositions with zinc containing technological additives.....	75
Myadelets V. V., Kasperovich A. V. Use of ground vulcanizate as a filler of elastomeric composition.....	83
Shrubok A. O., Grushova E. I. Influence of additives of pyrolysis resins of fossil fuels to tar on structural group composition oxidized bitumen.....	90
Shutova A. L., Prokopchuk N. R., Potapchik A. N., Sabadakha E. N. Epoxy paintwork materials for thermal network pipelines.....	96
Antonevich I. P., Katok Ya. M., Nesterova S. V. The synthesis of (Z)-3-amino-1-(phenyl)-3-(2-(4-fluorobenzoyl)-cyclopentyl)-prop-2-en-1-one as fluorocontaining prostanoid.....	102
Sabadakha E. N., Prokopchuk N. R., Shutova A. L., Globa A. I. Thermostable composite materials.....	108
Dolinskaya R. M., Bomber O. V. Prospects of the rubber goods on the basis of different brands acrylate rubber	116
Sabadakha E. N., Prokopchuk N. R., Shutova A. L. Improving bioprotective properties of paintwork coating due to biostability and fungitoxicity components (literature review. Part I).....	120
Bondarenko Zh. V., Adamtsevich N. Yu., Brutsкая I. O. Foam formation in aqueous solutions of binary mixtures of anionic and nonionogenic surface active substances.....	127
Dyadenko M. V., Rodionova V. N., Karpovich V. A., Petukhovskaya A. G. Glass, transparent for electromagnetic radiation of microwave range	132
Khotyanovich O. E., Belov I. A. Investigation of the metallurgical dust utilization for the zinc fluorosilicate production	139

Pavlyukevich Yu. G., Papko L. F., Gundilovich N. N., Narkevich A. L., Kozlovskaya I. Yu. Technological and environmental aspects of the production of continuous glass fiber type E	146
Pavlyukevich Yu. G., Gundilovich N. N., Nikolaevich L. N. Microfiltration quartz ceramics for fractioning of blood components	152
Alekseev A. D., Eshchenko L. S., Sumich A. I. Influence of surfactants on capacity of low-phosphatic technical detergents	159
Panasyugin A. S., Tsyganov A. R., Masherova N. P., Grigor'yev S. V., Guzova L. M. The kinetics of sorption of isopropanol vapor on natural and acid activated shungite. Mechanism of shungite activation.....	164
Zhantasov K. T., Dormeshkin O. B., Bosak V. N., Dosaliyev K. S. Use of technogenic wastes for box-type road surfacing.....	170
Rumynskaya E. I., Kuz'menkov M. I., Kulak M. I. Investigation of properties of composite fire-proof material using the theory of fractals	176
Andrizhievsky A. A., Trifonov A. G., Karpovich L. S. Modeling the structure of liquid-vapor structure flow with condensation in passive heat removal system NPP	183
Chirkun D. I., Saevich N. P., Levanskiy A. E., Yarmolik S. V. Simulation of the process of classification of polydispersed materials by methods of computational hydrodynamics	190
Volodin V. I. Numerical analysis of condensation in the bundle of vertical pipes under non-uniform air cooling	195
Vaytekhovich P. E. The main trends and prospects of use rollrocking mills.....	203
Saevich N. P., Kalishuk D. G., Chirkun D. I. Comparison of various methods of calculating the medium moving forces of mass transfer in absorption	209
Frantskevich V. S., Dorogokupets A. S. Research of acoustic characteristics radial fan.....	215
Kravchenya H. N., Kordikova E. I., Spiglazov A. V. Directions and opportunities for processing wastes of leather production.....	220
Karpovich O. I., Kalinka A. N., Narkevich A. L. Materials based on metal-containing polymer-ic wastes of cable products	227
BIOTECHNOLOGY	233
Boltovskiy V. S. Actual problems of hydrolysis of production and ways of their solution.....	233
Motronenko V. V., Lutsenko T. N., Ruzhinskaya L. I., Gorshunov Yu. V., Galkin A. Yu. Comparative analysis of the effects of hydrodynamic conditions in submerged culturing of recombinant bacteria	241

Редактор *Е. С. Ватеичкина*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко, С. С. Белявская, О. А. Солодкевич*
Корректор *Е. С. Ватеичкина*

Подписано в печать 15.08.2017. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 30,9. Уч.-изд. л. 31,9.
Тираж 100 экз. Заказ 367.

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.