

ISSN 2520-2669



ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Серия 2

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ

№ 1 (205) 2018 год

Рубрики номера:

Химические технологии

Биотехнологии

Геоэкология

Минск 2018

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Издается с июля 1993 года

Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 1 (205) 2018 год

Выходит два раза в год

Минск 2018

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

Редакционная коллегия серии:

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

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

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

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

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

Свидетельство о государственной регистрации средств массовой информации

№ 1329 от 23.04.2010, выданное Министерством информации Республики Беларусь.

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

Educational institution
“Belarusian State Technological University”

PROCEEDINGS OF BSTU

Scientific Journal

Published monthly since July 1993

Issue 2

**CHEMICAL ENGINEERING,
BIOTECHNOLOGIES,
GEOECOLOGY**

No. 1 (205) 2018

Published biannually

Minsk 2018

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

Editorial (Issue):

Prokopchuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor (managing editor), Republic of Belarus;
Eshchenko L. S., DSc (Engineering), Professor (sub-editor), Republic of Belarus;
Tsyganov A. R., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Agriculture), Professor, Republic of Belarus;
Levitskiy I. A., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Vaytekhovich P. E., DSc (Engineering), Associate Professor, Republic of Belarus;
Dormeshkin O. B., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
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’yev A. I., DSc (Biology), Professor, Russian Federation;
Kaukhova I. E., DSc (Pharmacy), Professor, Russian Federation;
Kuz’minskiy E. V., DSc (Chemistry), Professor, Ukraine;
Mosiej Jozef, DSc (Agriculture), Professor, Republic of Poland;
Stoyanov O. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Tatarstan, Russian Federation;
Karmanova O. V., DSc (Engineering), Professor, Russian Federation;
Baranovskaya E. I., PhD (Engineering) (executive editor), Republic of Belarus;
Flyurik E. A., PhD (Biology), Associate Professor (secretary), Republic of Belarus.

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

Telephones: editor-in-chief (+375 17) 226-14-32;
managing editor (+375 17) 327-57-38.

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

УДК 678.073.02

О. М. Касперович, А. Ф. Петрушеня, М. В. Альховик
Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ ВТОРИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА НА СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Изучено влияние введения технологических отходов термопластичного полиуретана (ТПУ) на основные физико-механические характеристики разрабатываемых смесевых термопластичных композиций.

Выявлено, что использование технологических отходов ТПУ приводит к существенному улучшению прочностных свойств композиций, позволяет уменьшить себестоимость продукции и снизить негативное воздействие продуктов разложения на окружающую среду.

Ключевые слова: термопластичная композиция, технологические отходы, полиуретан, поливинилхлорид, прочность, абразивный износ.

O. M. Kasperovich, A. F. Petrushenya, M. V. Alkhovik
Belarusian State Technological University

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE INTRODUCTION OF SECONDARY POLYURETHANE ON THE PROPERTIES OF THERMOPLASTIC COMPOSITIONS

The influence of the introduction of technological waste of thermoplastic polyurethane (TPU) on the main physico-mechanical characteristics of the developed mixed thermoplastic compositions is studied.

It was found that the use of technological waste TPU leads to a significant improvement in the strength properties of the compositions, and allows reducing the production cost and reducing the negative impact of the decomposition products on the environment.

Key words: thermoplastic composition, technological waste, polyurethane, polyvinyl chloride, strength, abrasive wear.

Введение. Смеси полимеров характеризуются долговечностью, эксплуатационными свойствами, лучшими, чем у индивидуальных полимеров. Для улучшения свойств смесевых композиций в них вводят различные модификаторы и добавки, результатом действия которых является синергизм свойств компонентов смеси.

В последнее время возник интерес к смесям несовместимых полимеров, которые при условии сохранения стабильной морфологии смеси (сохранение фазового состояния смеси, т. е. отсутствие явлений комкуемости, расслаивания, выпадения осадка, образования новых дисперсий и т. д.) в течение цикла формования могут обладать некоторыми ценными свойствами, будучи в то же время дешевле материалов на основе самих полиуретанов [1].

Поливинилхлорид – один из самых дешевых материалов. Поливинилхлорид обладает достаточно высокой химической стойкостью к действию кислот, щелочей и смазочных масел. Но при этом он обладает целым списком харак-

терных недостатков: малая устойчивость к действию теплоты и света, низкая износостойкость, малая эластичность. Резкое понижение прочности при повышении температуры, а также присущая поливинилхлориду хладотекучесть под влиянием длительного действия нагрузки ограничивают его применение, несмотря на высокие показатели механической прочности при нормальной температуре.

В то же время термопластичный полиуретан устойчив к истиранию, воздействию низких температур, разрыву и агрессивным средам, восстанавливает форму при деформации, способен прекрасно сопротивляться проколам, обладает сопротивлением к скольжению. К недостаткам ТПУ можно отнести его достаточно высокую стоимость.

С целью получения изделий с требуемыми эксплуатационными характеристиками и повышения экономичности производства наряду с бинарными полимерными смесями создаются многокомпонентные смеси.

Например, разработан эластомер на основе сплавов ТПУ, ПВХ, АБС-пластика. Соотношение стоимости и эксплуатационных свойств этих полимеров сбалансировано таким образом, что они являются конкурентоспособными к обычным ТПУ и другим литевым эластомерам. Смесь перерабатывается на валковом оборудовании при 150–165°C в пленки для вакуумного формования [2].

Практическое применение получили и другие многокомпонентные полимерные смеси: ТПУ + ПВХ + хлоропрен, ТПУ + ПВХ + ПЭФ-эластомер, ТПУ + ПВХ + сополимер бутадиена и полиакрилонитрила, ТПУ + ПВХ + сложный эфирный каучук, ТПУ + ПА + активированный ПО, ТПУ + ПОМ + ПА и др. [2].

Высокие темпы производства и потребления полиуретанов приводят к накоплению неизбежно образующихся производственных отходов и изделий, вышедших из эксплуатации, что влечет за собой экологические и экономические проблемы.

В настоящее время производственные отходы полиуретанов вывозятся на свалки и сжигаются, причем сжигание сопровождается вторичным загрязнением атмосферы вследствие образования высокотоксичных цианистых соединений и окиси углерода.

Вторичная переработка позволяет не только увеличить коэффициент использования сырьевых ресурсов, но и существенно сократить загрязнение окружающей среды. Поэтому все работы, направленные на решение этого вопроса, являются актуальными. Между тем вторичные полиуретаны при их рациональном использовании могут служить источником расширения сырьевой базы, экономии денежных и трудовых ресурсов, так как способны снизить потребность в первичных материалах.

Основная часть. Целью настоящей работы является разработка рецептур смесевых термопластичных композиционных материалов с использованием вторичных полимеров и исследование свойств полученных композиций.

В данной работе объектами исследования были термопластичный полиуретан (ТПУ) марки NF-950 фирмы NANTICO, который представляет собой полиуретан общего назначения на основе сложных полиэфиров; жесткий поливинилхлорид (ЖПВХ) марки ПЛ-2 В95; технологические отходы термопластичного полиуретана на основе простых полиэфиров, в виде хлопьев размером 2×2 мм, мутно-белого цвета.

Смесевые термопластичные композиции получали механическим смешением исходных материалов на термопластавтомате при давлении 90 МПа и температуре 150–165°C с получением стандартных образцов для испытаний.

Физико-механические характеристики образцов определяли согласно соответствующим ГОСТам. Статистическая обработка результатов исследований осуществлялась с помощью пакета прикладных программ Microsoft Excel 2010 по стандартным методикам.

Состав разработанных смесевых термопластичных композиций приведен в таблице.

Состав смесевых термопластичных композиций

Состав композиций	Количество вторичного ТПУ, мас. %		
	10	20	30
Первичный ТПУ + 10 мас. % ЖПВХ	+		
		+	
			+
Первичный ТПУ + 20 мас. % ЖПВХ	+		
		+	
			+
Первичный ТПУ + 30 мас. % ЖПВХ	+		
		+	
			+

Полученные образцы из данных композиций были подвергнуты испытаниям на твердость, абразивный износ и прочность при растяжении для установления характеристик материала, необходимых при конструировании пластмассовых изделий, контроля качества и установления стабильности свойств материала при воздействии различных факторов.

Полученные результаты представлены на рис. 1–4.

Как видно из рис. 1, введение ЖПВХ и вторичного ТПУ приводит к значительному увеличению твердости всех композиций.

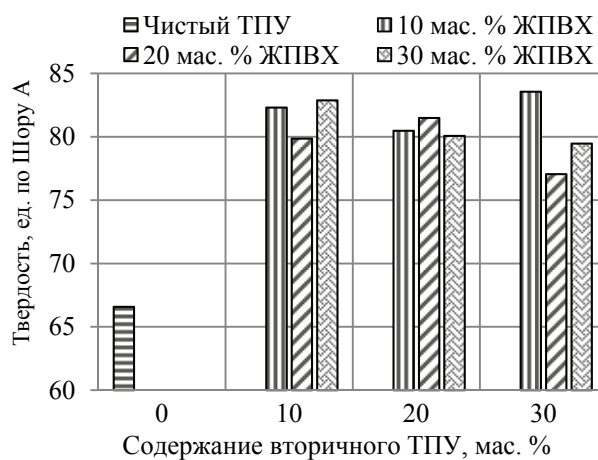


Рис. 1. Твердость

На рис. 2 представлены полученные значения испытаний на абразивный износ.

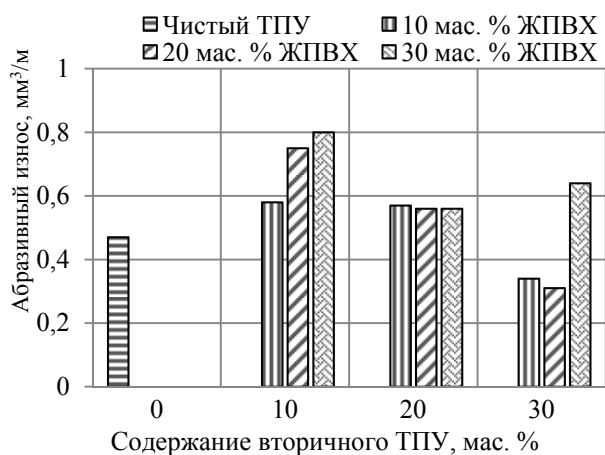


Рис. 2. Абразивный износ

Очевидно, что увеличение абразивного износа композиций связано со значительным увеличением твердости, в результате чего композиции становятся жестче и следовательно легче поддаются абразивному износу.

На рис. 3 изображена диаграмма сравнения прочности при растяжении для всех композиций.

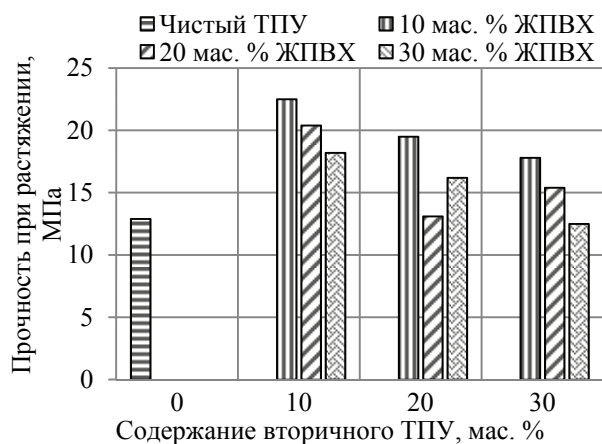


Рис. 3. Прочность при растяжении

Из данных, представленных на рис. 3, видно, что добавление ЖПВХ и вторичного ТПУ не ухудшает прочностных характеристик первичного ТПУ, но увеличение содержания как жесткого ПВХ, так и вторичного ТПУ ведет к снижению этих характеристик.

На рис. 4 показаны данные относительного удлинения при растяжении.

Совместимость полимеров определяется специфическими взаимодействиями между хими-

ческими группами. Полимеры, совместимые с ПВХ, содержат либо карбонильную, либо нитрильную группу [3]. Поскольку и первичный и вторичный ТПУ имеют карбонильные группы, следовательно, при введении вторичного ТПУ в композиции количество этих групп возрастает и, как результат, происходит увеличение прочности.

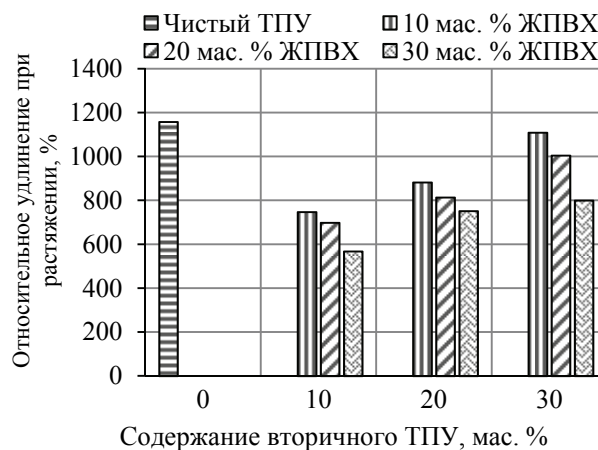


Рис. 4. Относительное удлинение при растяжении

Вследствие общего упрочнения композиций происходит снижение их относительного удлинения, что и отображено на рис. 4, поскольку макромолекулы в результате химического взаимодействия функциональных групп ПВХ с карбонильными группами первичного и вторичного ТПУ прочно связываются друг с другом. Но при увеличении содержания вторичного ТПУ происходит рост относительного удлинения, так как вторичный ТПУ имеет меньшую молекулярную массу и, распределяясь в объеме композиции, способствует уменьшению прочности.

Заключение. В исследуемых смесевых системах достигается технологическая совместимость компонентов, о чем свидетельствует повышение физико-механических показателей композиций.

Введение ЖПВХ и вторичного ТПУ позволяет не только снизить стоимость композиций, но и значительно улучшить эксплуатационные характеристики, а также увеличить коэффициент использования сырьевых ресурсов и существенно сократить загрязнение окружающей среды.

Литература

1. Бьюист Дж. М. Композиционные материалы на основе полиуретанов / под ред. Ф. А. Шутова. М.: Химия, 1982. 240 с.
2. Компаунды на основе термопластичных полиуретанов (ТПУ) [Электронный ресурс]. URL: http://www.polymer.ru/letter.php?n_id=2799 (дата обращения: 30.05.2017).
3. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниалс Ч. Поливинилхлорид / под ред. Г. Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2007. 728 с.

References

1. Buist J. M. *Composite materials based on polyurethanes*. London, Applied Science Publishers Ltd, 1978. 241 p. (Russ. ed.: Al'perina V. D., Gladkovskiy G. A. *Kompozitsionnye materialy na osnove poliuretanov*. Moscow, Khimiya Publ., 1982. 241 p.).
2. *Kompaundy na osnove termoplastichnykh poliuretanov (TPU)* [Compounds based on thermoplastic polyurethanes (TPU)]. Available at: http://www.polymery.ru/letter.php?n_id=2799 (accessed 30.05.2017).
3. Wilkie C., Summers J., Daniels C. *Polyvinyl chloride*. Munich, Carl HanserVerlag, 2005. 700 p. (Russ. ed.: Kharitonova E. *Polivinilkhlорid*. St. Petersburg, Professiya Publ., 2007. 695 p.).

Информация об авторах

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

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

Альховик Мария Викторовна – магистрант кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: mari.dragun@yandex.ru

Information about the authors

Kasperovich Olga Mikhailovna – PhD (Engineering), 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: kasperovichvolha@yandex.by

Petrushenya Alexander Fedorovich – 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: petralexf@gmail.com

Alkhovik Maria Viktorovna – Master's degree student, 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: mari.dragun@yandex.ru

Поступила 15.06.2017

УДК 678.6

Л. В. Левиев, Н. Р. Прокопчук
Белорусский государственный технологический университет
**ВЛИЯНИЕ СТЕКЛЯННЫХ ЧЕШУЕК НА РЕОЛОГИЮ
И ОТВЕРЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИНОВОЛАКВИНИЛЭФИРНОЙ СМОЛЫ**

Установлены закономерности влияния стеклянных чешуек на реологические свойства и процесс отверждения композиций, структуру материала покрытий. Показано, что с уменьшением размера частиц стеклянных чешуек наблюдается снижение индекса течения по линейному закону. При этом с увеличением объемной доли стеклянных чешуек в композициях линейный характер становится менее выраженным. Увеличение дисперсности чешуек и их содержания в композициях способствует увеличению скорости отверждения композиций. Получены температурные зависимости времен отверждения композиции, содержащей стеклянные чешуйки размером 2,3–2,5 мкм в количестве 20 мас. %. Исследовано распределение чешуек в материале покрытия по его толщине: с увеличением дисперсности частиц чешуек их плотность распределения возрастает от подложек к поверхности. Выявлено, что укладка чешуек происходит преимущественно вдоль поверхности покрытия.

Ключевые слова: эпоксиноволаквинилэфирная смола, стеклянные чешуйки, динамическая вязкость, индекс течения, время жизнеспособности, время отверждения.

L. V. Leviev, N. R. Prokopchuk
Belarusian State Technological University
**INFLUENCE OF GLASS FLAKES ADDITION
ON EPOXYNOVOLACVINYLETHER RESIN COMPOSITIONS
RHEOLOGY AND CURING**

The regularities of the effect of glass flakes on the rheological properties and the curing process of the compositions, the structure of the coating material, are established. It is shown that as the particle size of glass flakes decreases, the index of flow is reduced linearly. With the entrainment of the volume fraction of glass flakes in the compositions, the linear character becomes less pronounced. The increase in dispersity of flakes and their content in the compositions promotes an increase in the rate of curing of the compositions. Temperature dependences of the curing time of the composition containing glass flakes in the size of 2.3–2.5 μm in an amount of 20% by weight are obtained. The distribution of flakes in the coating material is studied over its thickness: with increasing dispersity of the particles of the flakes, their distribution density increases from the substrates to the surface. It was found that the laying of flakes occurs mainly along the surface of the coating.

Key words: epoxy novolacvinylether resin, glass flakes, dynamic viscosity, flow index, viability time, curing time.

Введение. Современные лакокрасочные материалы (ЛКМ) для антикоррозионных покрытий являются сложными многокомпонентными системами [1], содержащими как моно-, так и полифункциональные ингредиенты. Важнейшим компонентом ЛКМ является полимерное связующее, от которого во многом зависят свойства покрытия. В предыдущих статьях [2, 3] нами аргументирован выбор эпоксиноволаквинилэфирной смолы для получения высокоэффективных агрессивостойких покрытий. Лакокрасочные материалы на основе этой смолы нашли применение для покрытий с высокой стойкостью к широкому диапазону кислот, щелочей, отбеливателей и растворителей. При этом материал покрытия обладает превосходной ударной вязкостью и усталостной прочностью.

Такие покрытия могут использоваться для защиты внутренних и внешних поверхностей емкостей хранения агрессивных сред, трубопроводов, а также систем водоподготовки и водочистки, эксплуатируемых внутри закрытых помещений. Кроме того, другой областью их применения являются интерьерные покрытия для защиты бетонных стен, перекрытий и металлических конструкций от воздействия промышленных сред химических и нефтехимических предприятий.

Основная часть. Целью данной работы являлось установление влияния антикоррозионной добавки (стеклянных чешуек) на реологические свойства и процесс отверждения лакокрасочных композиций на основе эпоксиноволаквинилэфирной смолы.

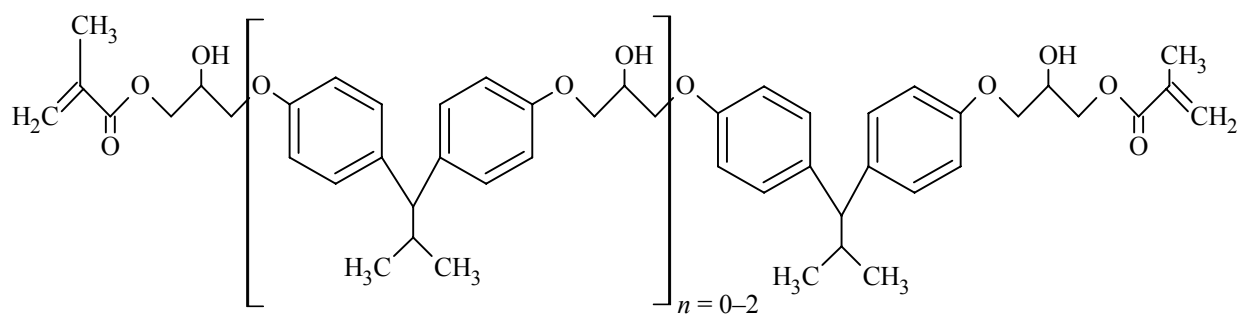


Рис. 1. Молекулярная структура эпоксиноволаквинилэфирной смолы

Для получения защитного покрытия в качестве полимерного связующего использовалась эпоксиноволаквинилэфирная смола производства компании ASHLAND, получаемая взаимодействием Бисфенола А и метакриловой кислоты. Ее молекулярная структура приведена на рис. 1.

Были выбраны стеклянные чешуйки производства компании Glassflake LTD, нашедшие применение для армирования волокон с целью придания им высокой химической стойкости. Состав чешуек следующий: 64,6% SiO₂, 4,1% Al₂O₃ · Fe₂O₃, 13,4% CaO, 3,3% MgO, 9,6% Na₂O · K₂O, 4,7% B₂O₃ и 0,9% BaO. Размеры чешуек: С1 – 80–120 нм, С2 – 200–300 нм, С3 – 450–650 нм, С4 – 750–900 нм, С5 – 1,3–1,9 мкм, С6 – 1,3–2,3 мкм, С7 – 2,3–3,5 мкм, С8 – 3,5–5,5 мкм, С9 – 5,5–9 мкм.

Кроме того, в состав исследуемых композиций входили ингредиенты, представленные в табл. 1. Для пигментирования композиции и придания покрытию повышенных антикоррозионных свойств использовали диоксид титана рутильной формы производства компании DuPont. Характеристики диоксида титана: плотность – 3,9 г/см³; насыпной объем – 0,255 кг/л;

pH водной суспензии – 7,2; средний размер частиц – 0,5 мкм; маслосмкость – не более 18,7 г/100 г пигмента.

С целью повышения стойкости к агрессивным средам в составе композиций использовался химически стойкий пигмент, представляющий собой технический углерод производства компании Evonik плотностью 2,15 г/см³ и содержанием пигмента 23 мас. %.

В качестве добавки, улучшающей реологические свойства композиций и повышающей агрессивностойкость покрытий, использовался продукт компании Cabot Corporation – микронизированный пирогенный диоксид кремния высокой чистоты, обработанный диметилсилоксановой жидкостью. Обработка делает диоксид кремния чрезвычайно гидрофобным. Его характеристики: удельная поверхность – 115 м²/г; насыпная плотность – 60 г/л; средний размер частиц – 0,2–0,3 мкм.

Отверждение композиций проводилось окислительно-восстановительной системой, включающей октоат кобальта (ТУ 2494-130-05015213-2006) и N,N-диметиланилин (ГОСТ 5855–78) [4]. Октоат кобальта использовался в виде 12%-ного раствора в стироле.

Таблица 1

Состав исследуемых композиций

Наименование компонента	Содержание компонентов, мас. %
Эпоксиноволаквинилэфирная смола	73,473
Диоксид титана	2,500
Химстойкий пигмент	0,085
12%-ный раствор октоата кобальта в стироле	0,120
N,N-диметиланилин	0,120
Промоутер адгезии силановый	0,200
Диаэратор / пеногаситель	0,100
Стирол	2,000
Стеклоклянные чешуйки микросфер	0,000–20,000
Микронизированный аморфный кремний	1,400
Глицерин ЧДА (99,5%)	0,001
20%-ный раствор ингибитора полимеризации	0,001

Для повышения уровня адгезионного взаимодействия покрытия с защищаемыми субстратами использовался силановый промоутер адгезии – продукт компании DOW винилбензилэтилендиаминпропил-триметоксисилана моногидрохлорид, получаемый в результате реакции винилбензилхлорида и этилендиаминопропилтриметоксисилана. Промоутер содержит винилбензильную, аминную органическую и триметоксисилильную неорганическую группы. Обладает активностью по отношению к органическим и неорганическим поверхностям (например, к стеклу), может взаимодействовать с функциональными группами органических полимеров. Нашел применение в качестве добавки к полимерам и для предварительной обработки органических поверхностей. Товарный продукт поставляется в виде раствора в метаноле. Свойства промоутера: плотность – 0,90 г/см³; молекулярная масса – 374,5 г/моль; содержание активного вещества – 40%.

В качестве ингредиента, одновременно выполняющего свойства пеногасителя и деаэратора, в композиции использовался продукт компании ВУК, представляющий собой раствор полимеров, не содержащих силикона.

Активным (полимеризационноспособным) разбавителем композиций являлся стирол по ГОСТ 10003–90 [5].

В качестве добавки, способствующей сохранению свойств эпоксинолаковинилэфирной смолы в процессе хранения готового лакокрасочного материала, использовался глицерин ЧДА (99,5%) по ГОСТ 6259–75 [6].

Для увеличения глубины превращения функциональных групп эпоксинолаковинилэфирной смолы использовался ингибитор полимеризации производства компании Eastman – моно-трет-бутилгидрохинон, хорошо зарекомендовавший себя в составе композиций для ненасыщенных полиэфиров.

Смешивание, гомогенизация и диспергирование компонентов для проведения испытаний осуществлялись с помощью лабораторного диссольвера LD-200S (объем дежи 2,5 л).

Взвешивание ингредиентов осуществлялось на лабораторных электронных весах ($d = 0,001$ г) с классом точности (II), в ряде случаев использовались аналитические весы АДВ-200. Для приготовления композиций с массой более 500 г использовались электронные весы ($d = 0,5$ г, $e = 0,5$ г). Для взвешивания ингредиентов для опытно-промышленных партий применялись промышленные электронные платформенные весы.

Все эксперименты, за исключением особо указанных случаев, выполнялись при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Кажущаяся вязкость композиций по Брукфильду определялась по ГОСТ 25271–93 (ИСО 2555–89) [7]. Для проведения испытаний использовался ротационный вискозиметр Брукфильда типа С, номер шпинделя 3 (для особо указанных случаев использовались другие шпиндели). Температура в измерительной ячейке с помощью ультратермостата поддерживалась $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. Вязкость рассчитывалась по формуле $\eta = AKL/1000$, где A – коэффициент, зависящий от типа аппарата, который для вискозиметра типа С составляет 8; K – коэффициент, зависящий от выбранного сочетания «скорость вращения – шпиндель»; L – среднее двух значений, полученных в шкале.

Определение времени и степени высыхания композиции проводилось по ГОСТ 19007–73 [8]. При этом пластинки для нанесения лакокрасочного материала подготавливали по ГОСТ 8832–76 (ИСО 1514–84) [9], а проба испытываемого материала отбиралась по ГОСТ 9980.2–86. Время и степень отверждения определялись при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(65 \pm 5)\%$ на трех образцах на расстоянии не менее 20 мм от края образца после естественной или горячей сушки нанесенного слоя лакокрасочного материала. Пластинки со слоем лакокрасочного материала отверждались в условиях естественной сушки и выдерживались в горизонтальном положении в помещении, защищенном от пыли, сквозняка и прямого попадания солнечных лучей, при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(65 \pm 5)\%$, в течение 3 ч, затем проверялась степень отверждения.

Морфология поверхности образцов полимерных покрытий исследовалась с помощью оптического тринокулярного микроскопа МБИ-6 в отраженном свете. Микроскоп снабжался USB камерой марки TUCSEN 1.3 MP MICROSCOPE C-MOUNT DIGITAL VIDEO CAMERA, для обработки изображений использовалось стандартное программное обеспечение TSView7.

Известно множество способов нанесения ЛКМ на защищаемые подложки [10]. Для формирования покрытий с минимальным количеством дефектов важно иметь представление о реологических свойствах композиций и процессе их отверждения. Исследование влияния содержания стеклянных чешуек на вязкость композиций позволило установить, что с уменьшением размера частиц чешуек происходит более явное увеличение вязкости композиций с ростом доли чешуек (рис. 2).

Обнаружено, что с увеличением содержания чешуек в композициях происходит снижение индекса течения (рис. 3). При этом для композиций, наполненных чешуйками с меньшим размером частиц, усиление тиксотропных

свойств проявляется более явно. Это может объясняться снижением молекулярной подвижности в композициях, обусловленным усилением физико-химических взаимодействий между реакционноспособными центрами эпоксиноволаквинилэфирной смолы и стеклянных чешуек.

Если для композиций, включающих чешуйки типов С9–С7, характерна линейная

зависимость индекса течения от содержания, то с повышением дисперсности чешуек (в ряду типов С7–С1) наблюдается отклонение от линейного закона. Для более ясной картины зависимости индекса течения от дисперсности чешуек на рис. 4 представлена зависимость для содержания чешуек в композиции 10, 20, 30 мас. %.

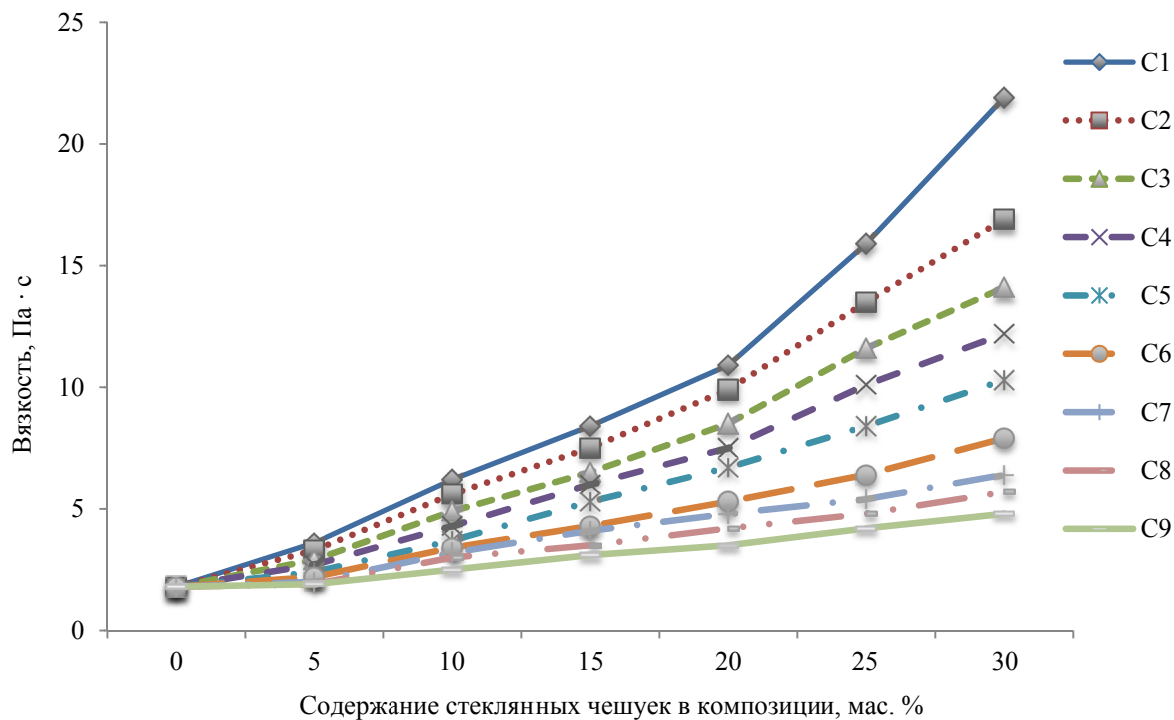


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости композиций от содержания стеклянных чешуек (скорость сдвига 100 c^{-1})

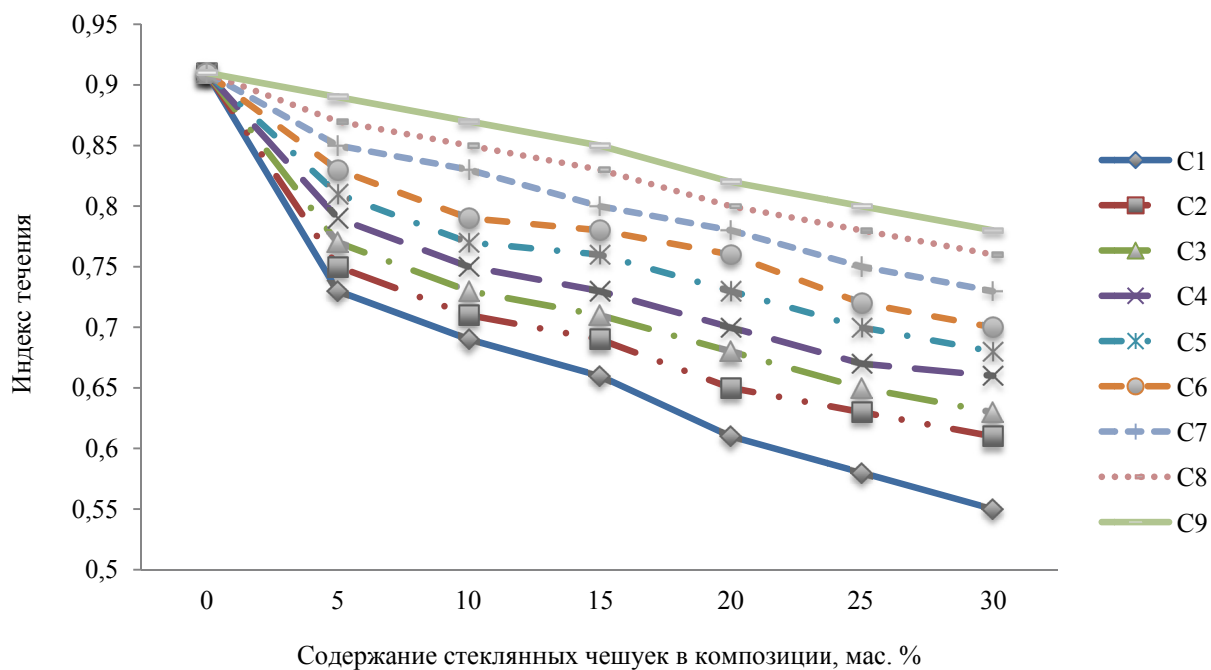


Рис. 3. Зависимость индекса течения композиций от содержания стеклянных чешуек

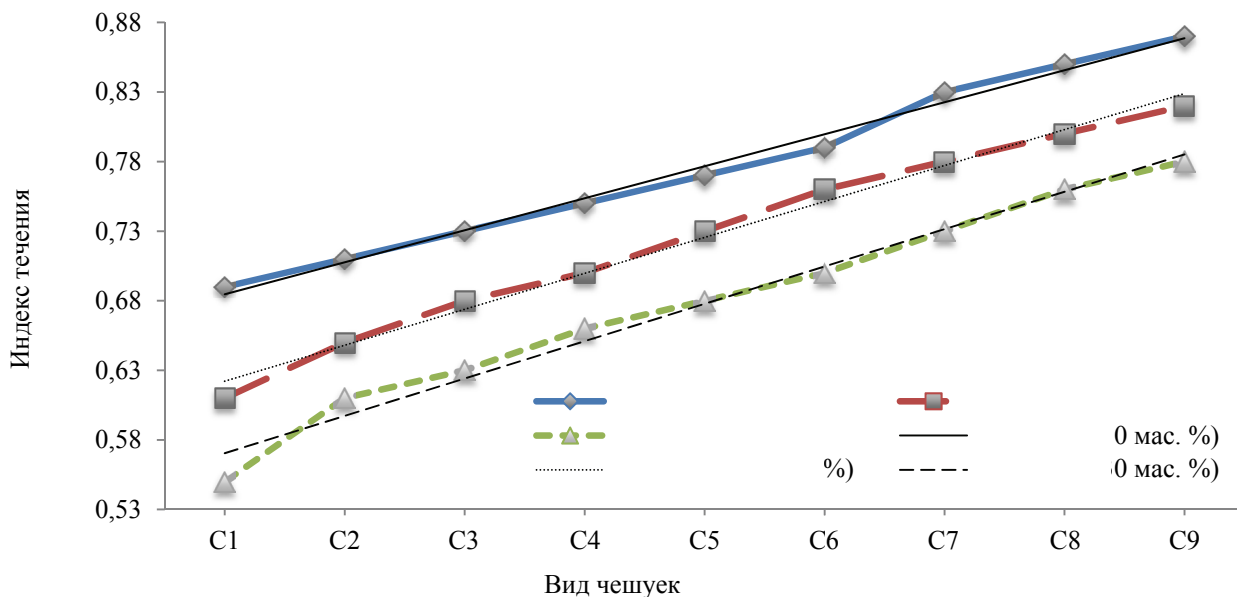


Рис. 4. Зависимость индекса течения композиций от содержания стеклянных чешуек

Из графика видно, что с ростом дисперсности и содержания чешуек в композициях наблюдается более явное отклонение от линии тренда, это позволяет судить о том, что при этих условиях происходит усиление физико-химического взаимодействия между стеклянным наполнителем и связующим.

Для оценки технологичности используемой композиции было определено время жизнеспособности (табл. 2). Установлено, что композиция сохраняет приемлемую жизнеспособность, позволяющую нанести покрытие с помощью кисти, валика, безвоздушным распылением и т. п., до температур, не превышающих 40°C. Более высокие температуры существенно снижают жизнеспособность композиций, что объясняется полимеризационным механизмом отверждения, сопровождаемым интенсивным тепловыделением. При этом, существенное влияние на жизнеспособность композиций оказывает размер частиц

наполнителя. Так, с ростом толщины стеклянных чешуек наблюдается снижение времени жизнеспособности композиций. Выявлено, что чешуйки C1–C4 целесообразно использовать только для получения быстроотверждаемых составов.

В табл. 3 представлено влияние температуры на формирование пленки лакокрасочного покрытия. С ростом температуры наблюдается ожидаемое снижение времени, необходимого для отверждения композиции. При этом, в интервале температур 14–30°C, скорость пленкообразования несущественно зависит от температуры. Отмечено, что минимальная температура для формирования пленки не должна быть ниже +5°C, а для полного отверждения покрытия требуемая температура выше +15°C. С ростом температуры закономерно снижается время, необходимое для нанесения следующего слоя, и время, в течение которого при нанесении следующего слоя обеспечивается достаточная межслойная адгезия.

Таблица 2

Зависимость времени жизнеспособности композиций от температуры

Температура, °C (±1°C)	Время жизнеспособности композиций, содержащих чешуйки C1–C9, мин								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
0	65	65	70	70	75	75	80	90	100
5	65	60	65	65	70	70	70	80	90
10	60	60	60	60	60	60	60	60	70
15	55	55	60	60	60	60	60	60	70
20	50	50	50	50	50	50	55	55	60
25	40	40	40	40	40	40	45	45	55
30	30	35	40	40	40	40	45	45	50
35	25	35	40	40	40	40	45	45	50
40	25	30	35	35	35	40	45	45	45
45	20	25	30	30	30	35	35	35	35
50	10	15	20	20	20	25	30	35	35

Таблица 3
**Параметры процесса отверждения композиции,
 содержащей стеклянные чешуйки С7
 в количестве 20 мас. %**

Температура, °C (±1°C)	Время отверждения до отгипа, ч	Время отверждения до твердой пленки, ч	Минимальное время, которое необходимо для нанесения следующего слоя*, ч	Максимальное время, в течение которого при нанесении следующего слоя обеспечивается достаточная межслойная адгезия**, ч
0	15	36	12	144
5	7	8	8	96
10	5	6	6	72
15	4	5	5	72
20	4	5	5	48
25	4	5	5	48
30	4	5	5	24
35	4	5	5	24
40	3	4	5	24
45	3	4	4	12
50	2	3	4	12

* Время, через которое не происходит повреждение низлежащего слоя при нанесении следующего, т. е. он набрал минимальную прочность.

** После истечения максимального интервала, перед нанесением следующего слоя требуется механическая подготовка поверхности, например, придание ей шероховатости.

С практической точки зрения важнейшим параметром является время ввода покрытия в эксплуатацию, т. е. время, за которое происходит набор основных свойств покрытия при определенной температуре: 10°C – 72 ч; 15°C – 72; 25°C – 48 ч; 35°C – 24 ч; 40°C – 12 ч.

Очевидно, что время, необходимое для набора основных свойств покрытия, не превышает допустимые значения для современных высокоэффективных лакокрасочных материалов [1].

При исследовании структуры отвержденных материалов установлено, что укладка чешуек происходит преимущественно вдоль поверхности (рис. 5).

Плотность распределения чешуек от поверхностного слоя к подложке, на которую наносилось покрытие, существенно не изменяется (табл. 4).

Небольшое увеличение плотности распределения наблюдается для слоев, прилегающих к подложке. Увеличение плотности проявляется тем сильнее, чем больше размер частиц чешуек, это позволяет судить о том, что данный эффект обусловлен гравитационными силами. С увеличением дисперсности чешуек наблюдается обратное явление, в поверхностном слое плотность распределения выше, что связано с тем, что в условиях отверждения осаждение высокодисперсных легких чешуек не успевает произойти.

Срез сделан перпендикулярно подложке. 100 мкм – длина чешуек. 1,3–9,0 мкм – их толщина.

Зернистые образования – пигменты.

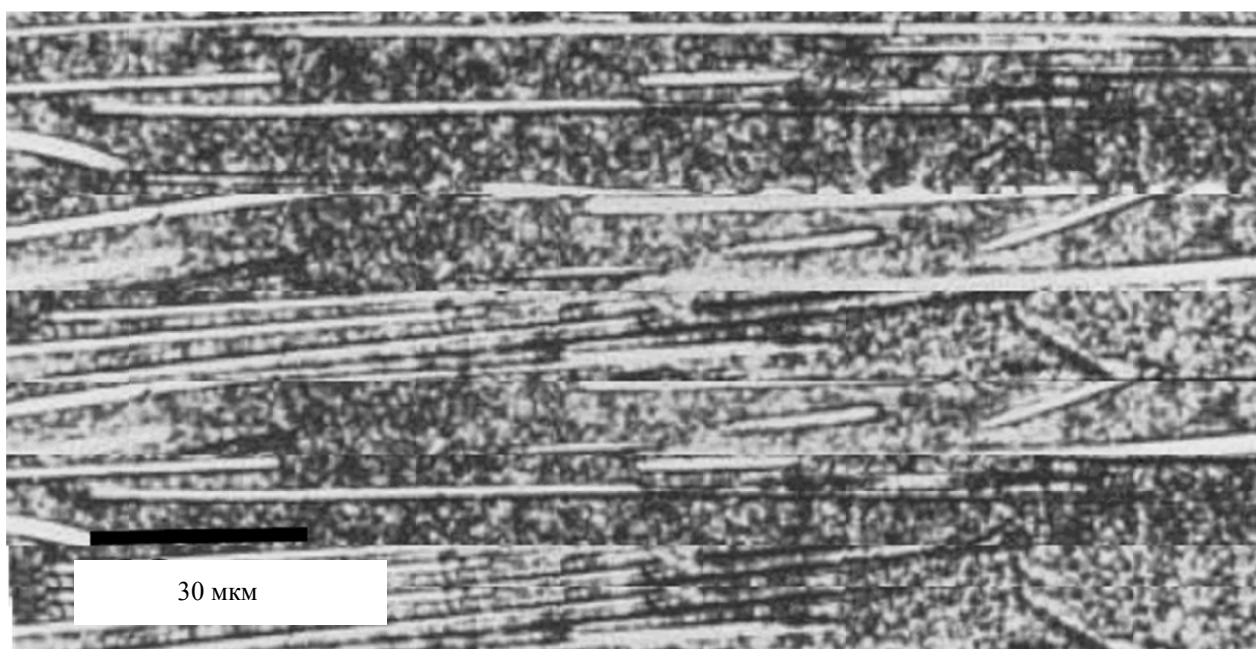


Рис. 5. Микрофотографии среза покрытия, наполненного чешуйками типа С7

Таблица 4

Распределение стеклянных чешуек по толщине покрытия

Толщина покрытия, мкм (направление от подложки к поверхностному слою)	Толщина чешуек								
	80–120 нм	200–300 нм	450–650 нм	750–900 нм	1,3–0,9 мкм	2,3–1,3 мкм	3,5–2,3 мкм	5,5–3,5 мкм	9,0–5,5 мкм
	Тип чешуек								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
	Распределение чешуек по процентному содержанию, %								
100	18	19	19	20	22	22	22	23	25
200	19	19	20	20	20	20	21	22	23
300	20	20	20	21	20	20	20	22	21
400	20	20	20	20	19	20	19	18	18
500	23	22	21	19	19	18	18	15	13
Общая толщина	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Заключение. Таким образом, установлено влияние содержания и размера стеклянных чешуек на реологические свойства и процесс отверждения композиций, структуру материала покрытий. Показано, что с уменьшением размера частиц стеклянных чешуек с 5,5–9 мкм до 0,08–0,12 мкм наблюдается снижение индекса течения по линейному закону с 0,78–0,87 до 0,55–0,69 в зависимости от их содержания. При этом с увеличением доли стеклянных чешуек с 10 до 30 мас. % в композициях линейный характер становится менее выраженным. Для

композиций, наполненных чешуйками с меньшим размером частиц, усиление тиксотропных свойств проявляется более явно. Увеличение дисперсности чешуек и их содержания в композициях способствует увеличению скорости отверждения композиций. Выявлено, что чешуйки размером от 80–120 нм до 750–900 нм целесообразно использовать только для получения быстроотверждаемых составов. Исследовано распределение чешуек в материале покрытия. Укладка чешуек происходит преимущественно вдоль поверхности.

Литература

1. Фрейтаг В., Стойе Д. Краски, покрытия и растворители СПб.: Профессия. 2007. 528 с.
2. Прокопчук Н. Р., Левиев Л. В. Антикоррозионные полимерные химстойкие покрытия на основе эпоксидных олигомеров (Обзор) // Материалы, технологии, инструменты. 2015. Т. 20. № 1. С. 43–49.
3. Левиев Л. В., Прокопчук Н. Р. Антикоррозионные покрытия повышенной химстойкости // Труды БГТУ. 2015. № 4. С. 134–138.
4. Реактивы. N,N-диметиланилин. Технические условия: ГОСТ 5855–78. Введ. 01.01.1980. М.: Издательство стандартов, 1998. 6 с.
5. Стирол. Технические условия (с изменениями № 1, 2): ГОСТ 10003–90. Введ. 30.06.1991. М.: Издательство стандартов, 1998. 21 с.
6. Глицерин. Технические условия (с изменениями № 1, 2): ГОСТ 6259–75. Введ. 01.01.1976. М.: Издательство стандартов, 2001. 6 с.
7. Пластмассы. Смолы жидкие, эмульсии или дисперсии. Определение кажущейся вязкости по Брукфильду: ГОСТ 25271–93 (ИСО 2555–89). Введ. 01.01.1995. М.: Издательство стандартов, 1998. 6 с.
8. Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания (с изменениями № 1, 2): ГОСТ 19007–73. Введ. 30.06.1974. М.: Издательство стандартов, 2003. 6 с.
9. Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания (с изменениями № 1, 2, 3): ГОСТ 8832–76 (ИСО 1514–84). Введ. 01.01.1977. М.: Издательство стандартов, 2003. 13 с.
10. Дринберг А. Я., Снедзе А. А., Тихомиров А. В. Технология лакокрасочных покрытий. М.-Л.: Госхимиздат. 1951. 528 с.

References

1. Freytag V., Stoye D. *Kraski, pokrytiya i rastvoriteli* [Paints, coatings and solvents]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2007. 528 p.

2. Prokopchuk N. R., Leviev L. V. Anticorrosive polymeric chemically resistant coatings based on epoxy oligomers (Review). *Materialy, tekhnologii, instrumenty* [Materials Technology Tools], 2015, vol. 20, no. 1, pp. 43–49 (In Russian).
3. Leviev L. V., Prokopchuk N. R. Increased chemical resistance anticorrosive coatings. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4, pp. 134–138 (In Russian).
4. GOST 5855–78. Reagents. N,N-dimethylaniline. Specifications. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1998. 6 p. (In Russian)
5. GOST 10003–90 Styrene. Specifications (with changes no. 1, 2). Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 2015. 21 p. (In Russian)
6. GOST 6259–75 Reagents. Glycerin. Specifications (with changes no. 1, 2). Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 2001. 6 p. (In Russian)
7. GOST 25271–93 (ISO 2555-89) Plastics. Resins in the liquid state or as emulsions or dispersions. Determination of apparent viscosity by the Brookfield method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1998. 6 p. (In Russian)
8. GOST 19007–73. Paintwork materials. Method for determination of drying time and degree (with changes no. 1, 2). Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 2003. 6 p. (In Russian)
9. GOST 8832–76 (ISO 1514–84) Paintwork materials. Methods for formation of paint coating for testing (with changes no. 1, 2, 3). Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 2003. 13 p. (In Russian)
10. Drinberg A. Ya., Snedze A. A., Tikhomirov A. V. *Tekhnologiya lakokrasochnykh pokrytiy* [Paintwork coatings technology]. Moscow-Leningrad, Goskhimizdat Publ., 1951, 528 p.

Информация об авторах

Левиев Лев Владимирович – аспирант кафедры полимерных и композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lev.leviev@akzonobel.com

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных и композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Information about the authors

Leviev Lev Vladimirovich – graduate student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lev.leviev@akzonobel.com

Prokopchuk Nikolai Romanovich – corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Поступила 02.10.2017

УДК 543.429.23:582.746.21

Е. Д. Скаковский¹, Д. Н. Латышевич¹, Л. Ю. Тычинская¹, С. А. Ламоткин²¹ Институт физико-органической химии НАН Беларуси² Белорусский государственный технологический университет**АНАЛИЗ ЭКСТРАКТОВ ЛИМОНА МЕТОДОМ ЯМР**

Проведен сравнительный анализ составов хлороформных, водных и спиртовых экстрактов цедры, семян, листьев лимона и его сока методом ЯМР.

Объект исследования – плод лимона и его листья (страна происхождения – Греция, о. Закинф). Экстракцию осуществляли непосредственно дейтерированными растворителями при комнатной температуре в течение 24 ч. Сок лимона, полученный прямой выжимкой, анализировали с добавлением D₂O. Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре AVANCE-500 (Bruker). Определение химических сдвигов проводили с использованием сигналов растворителя или его изотопомеров. Количественные измерения осуществляли на основании интегральных интенсивностей линий.

Установлено, что лимонный сок является водным раствором лимонной, молочной, яблочной кислот, сахаров (глюкоза, фруктоза и сахароза) и аминокислот. Хлороформный экстракт цедры содержит смесь терпеновых углеводородов с преобладанием лимонена. Водный и метанольный – смесь сахаров, лимонной кислоты и небольшого количества аминокислот. В хлороформном экстракте семян обнаружены триацилглицериды с большим содержанием ненасыщенных кислот (олеиновой, линолевой и α -линоленовой), а в водном и метанольном – сахара и аминокислоты. Главными компонентами хлороформных экстрактов листьев являются парафины, а водных и метанольных – сахара, аминокислоты и хлорофиллы. Измерено количественное содержание компонентов в экстрактах.

Ключевые слова: метод ЯМР, лимон, сок, цедра, семена, листья.

Ye. D. Skakovskiy¹, D. N. Latyshevich¹, L. Yu. Tychinskaya¹, S. A. Lamotkin²¹ Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus² Belarusian State Technological University**ANALYSIS OF LEMON EXTRACT BY NMR METHOD**

A comparative compositional analysis of chloroform, water and alcohol extracts of lemon peel, seeds, leaves and its juice by NMR method was carried out.

The object of the study is the fruit of the lemon and its leaves (the country of origin is Greece, the island of Zakynthos). The extraction was carried out directly by deuterated solvents at room temperature for 24 hours. Lemon juice obtained by direct squeezing was analyzed with the addition of D₂O. The NMR spectra were recorded on AVANCE-500 spectrometer (Bruker). Chemical shifts were determined using the signals of the solvent or its isotopomers. Quantitative measurements were made on the basis of line integral intensities.

It was found that lemon juice is an aqueous solution of lemon, lactic, apple acids, sugars (glucose, fructose and sucrose) and amino acids. The chloroform extract of peel contains a mixture of terpenic hydrocarbons with a predominance of limonene. Water and methanol extracts – a mixture of sugars, citric acid and a small number of amino acids. Triacylglycerides with a high content of unsaturated acids (oleic, linoleic and α -linolenic) are found in the chloroform extract of seeds, and in water and methanol ones – sugar and amino acids. The main components of the chloroform extracts of leaves are paraffines, and of aqueous and methanol ones – sugar, amino acids and chlorophylls. The quantitative content of the components in the extracts was measured.

Key words: NMR method, lemon, juice, peel, seeds, leaves.

Введение. Лимон (*Citrus limon* L.) – небольшое вечнозеленое дерево, плоды которого повсеместно используются из-за широкого спектра полезных свойств для человека. Плоды содержат органические кислоты, аминокислоты, сахара, минеральные вещества и витамины. Из цедры плодов и листьев лимона извлекают эфирное масло, которое применяется в медицине и косметологии. Лимонный сок богат витамином С, цитрином и органическим калием,

благоприятно влияющим на жизнедеятельность сердечно-сосудистой системы и почек. Находят применение и косточки лимона.

Существует обширная информация о компонентном составе плодов лимона, полученная преимущественно методами хроматографии. Хроматограммы дают исчерпывающую информацию о составе и распределении компонентов, однако для получения достоверных результатов при анализе смесей в хроматографии

предполагается использование различных колонок и наличие индивидуальных компонентов, что увеличивает время анализа. В настоящее время также широко применяется спектроскопия ЯМР высокого разрешения на разных ядрах [1]. Метод обладает высокой чувствительностью, экспрессностью и достоверностью.

Установление катионного состава лимонного сока проводилось разными методами [2]. Так, при помощи ЯМР высокого разрешения с вращением под магическим углом (рабочая частота спектрометра 700 МГц на ^1H) изучен состав сока сицилийского лимона. Идентифицировано 39 соединений и определено их содержание. Состав флавоноидов в соке лимона был проанализирован при помощи хромато-масс-спектрометрии [3]. Волокна цедры исследованы в работе [4]. Различными хроматографическими методами достаточно подробно изучены эфирные масла, выделенные из кожуры плодов и листьев методами холодного прессования и экстракции [5–7]. Исследование [8] посвящено анализу антиоксидантной активности фенольных соединений цедры и семян лимона, выделенных экстракцией метанолом и щелочным гидролизом. Однако информация о составе триацилглицеридов масла семян, сахаров и аминокислот экстрактов листьев практически отсутствует.

Цель данного исследования – сравнительный анализ хлороформных, водных и спиртовых экстрактов цедры, семян, листьев лимона и его сока методом ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C .

Основная часть. Объект исследования – плод лимона и его листья (страна происхождения – Греция, о. Закинф). Экстракцию осуществляли непосредственно дейтерированными растворителями при комнатной температуре в течение 24 ч. Сок лимона, полученный прямой выжимкой, анализировали с добавлением D_2O (30%), а также после предварительного удаления воды и дальнейшего растворения в D_2O . Сухой остаток сока составил 8,2%.

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре AVANCE-500 (Bruker) с рабочими частотами 500 и 126 МГц для ядер ^1H и ^{13}C , соответственно, при температуре 293 К. Определение химических сдвигов проводили с использованием сигналов растворителя и его изотопомеров. Для водных экстрактов в качестве внутреннего стандарта использовали добавленный в раствор трет-бутиловый спирт, для протонов метильных групп которого химический сдвиг $\delta(\text{CH}_3)_3 = 1,24$ м. д., а для ядер ^{13}C $\delta(\text{CH}_3)_3 = 30,29$ м. д. Для идентификации соединений в смесях зарегистрированы спектры ряда индивидуальных соединений. Количественные измерения осуществляли на основании интегральных интенсивностей линий в спектрах ^1H .

На рис. 1 показаны спектры ЯМР лимонного сока. В спектрах идентифицированы оксикислоты: лимонная (I), молочная (II), яблочная (III); аминокислоты: аланин (IV), аспарагин (V), валин (VI), глутаминовая кислота (VII), изолейцин (VIII), пролин (IX), треонин (X), а также сахара: глюкоза (XI), сахароза (XII) и фруктоза (XIII).

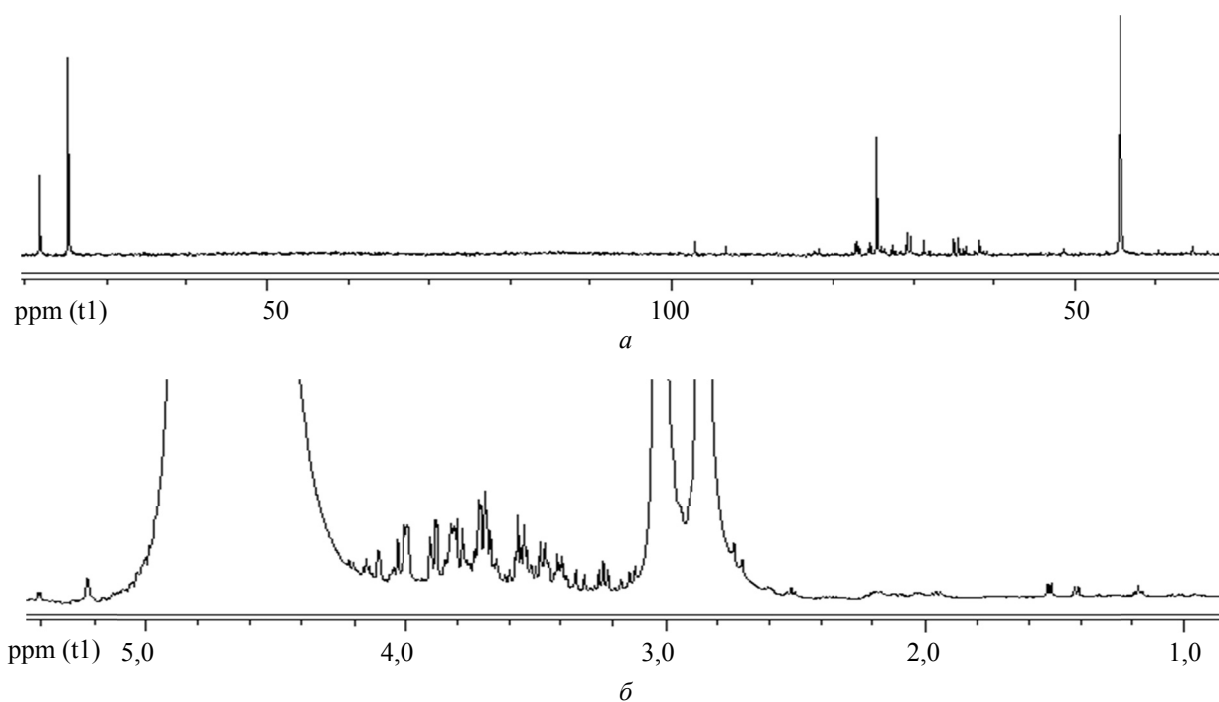
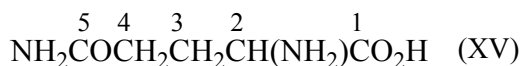


Рис. 1. ЯМР-спектры лимонного сока:
а – ^{13}C ; б – ^1H



Химические сдвиги для соединения XIV ^1H , δ , м. д.: 2,29 (2); 1,90 (3); 3,01 (4). ^{13}C , δ , м. д.: 181,93 (1); 35,20 (2); 24,40 (3); 40,05 (4).

Для соединения XV δ , м. д. ^1H : 3,77 (2); 2,13 (3) и 2,41, 2,47 (4). ^{13}C δ , м. д.: 174,59 (1); 54,80 (2); 26,84 (3) 31,48 (4) и 178,24 (5).

Относительное содержание компонентов в водном экстракте цедры лимона равно (мол. %): 0,36 (IV); 10,17 (V); 0,73 (IX); 30,27 (XI); 3,39 (XII); 47,94 (XIII); 0,97 (XIV) и 1,21 (XV).

В результате экстракции семян лимона без оболочки в D_2O в раствор перешло 11,1% веществ.

Спектры ЯМР водного экстракта семян приведены на рис. 2.

Химические сдвиги (δ , м. д.) ядер ^1H и ^{13}C оксикислот, аминокислот и сахаров лимонного сока

Соединение	C (1)	C (2)	C (3)	C (4)	C (5)	C (6)	C (1')	C (2')	C (3')	C (4')	C (5')	C (6')
^1H												
I	–	2,89 3,05	–	2,89 3,05	–	–	–	–	–	–	–	–
II	–	4,40	1,42	–	–	–	–	–	–	–	–	–
III	–	4,60	2,86 2,94	–	–	–	–	–	–	–	–	–
IV	–	3,77	1,47	–	–	–	–	–	–	–	–	–
V	–	4,00	2,85 2,94	–	–	–	–	–	–	–	–	–
VI	–	3,60	2,27	1,04	0,99	–	–	–	–	–	–	–
VII	–	3,83	2,13 2,17	2,54 2,59	–	–	–	–	–	–	–	–
VIII	–	3,66	1,98	1,27 1,47	0,93	1,00	–	–	–	–	–	–
IX	–	4,12	3,35 3,43	2,01	2,05 2,34	–	–	–	–	–	–	–
X	–	3,58	4,25	1,33	–	–	–	–	–	–	–	–
XI β	4,63	3,24	3,46	3,40	3,45	3,71 3,89	–	–	–	–	–	–
XI α	5,22	3,52	3,69	3,41	3,81	3,75 3,80	–	–	–	–	–	–
XII	5,40	3,55	3,75	3,46	3,84	3,81	3,67	–	4,20	4,04	3,88	3,80
XIII β FP	3,55 3,70	–	3,79	3,88	3,98	3,69 4,01	–	–	–	–	–	–
XIII β FF	3,54 3,58	–	4,10	4,10	3,83	3,66 3,79	–	–	–	–	–	–
XIII α FF	3,63 3,66	–	4,09	3,98	4,05	3,68 3,80	–	–	–	–	–	–
^{13}C												
I	174,00	45,85	73,95	45,85	174,00	177,23	–	–	–	–	–	–
II	179,36	67,27	20,22	–	–	–	–	–	–	–	–	–
III	177,14	67,54	39,19	175,13	–	–	–	–	–	–	–	–
IV	176,44	51,14	16,80	–	–	–	–	–	–	–	–	–
V	173,93	51,91	35,12	175,06	–	–	–	–	–	–	–	–
VI	174,84	61,13	29,85	18,77	17,41	–	–	–	–	–	–	–
VII	174,30	54,48	26,17	30,64	177,58	–	–	–	–	–	–	–
VIII	174,63	60,14	36,46	25,03	11,69	15,27	–	–	–	–	–	–
IX	175,12	61,83	46,68	24,41	29,62	–	–	–	–	–	–	–
X	173,48	61,20	66,66	20,26	–	–	–	–	–	–	–	–
XI β	96,59	74,84	76,46	70,31	76,60	61,47	–	–	–	–	–	–
XI α	92,77	72,18	73,48	70,31	72,11	61,33	–	–	–	–	–	–
XII	92,91	71,81	73,13	69,97	73,33	60,89	62,12	104,40	77,18	74,74	82,11	63,10
XIII β FP	64,66	98,81	68,32	70,46	69,96	64,10	–	–	–	–	–	–
XIII β FF	63,45	102,25	76,80	75,22	81,43	63,15	–	–	–	–	–	–
XIII α FF	63,76	105,15	82,74	76,80	82,03	61,86	–	–	–	–	–	–

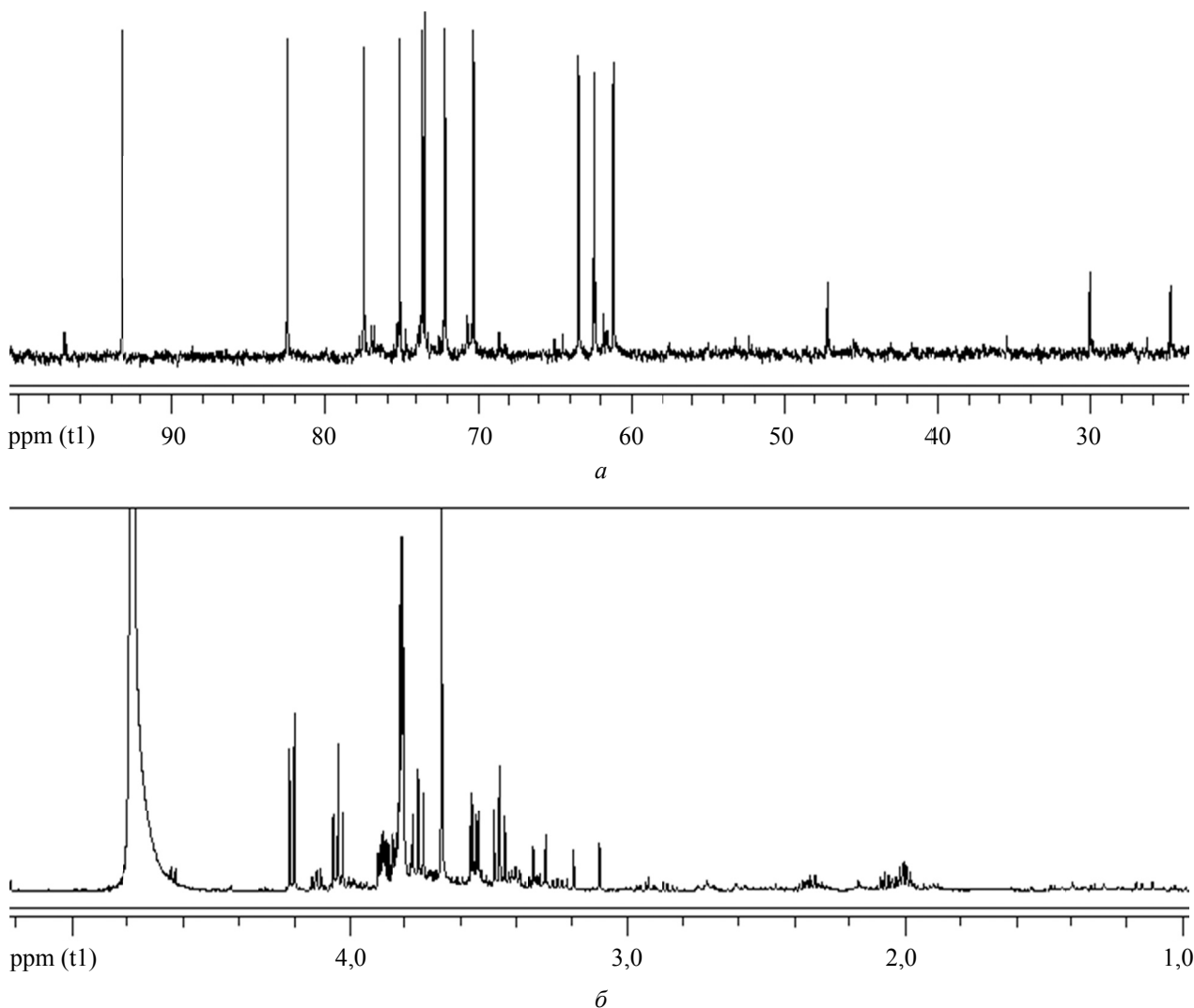
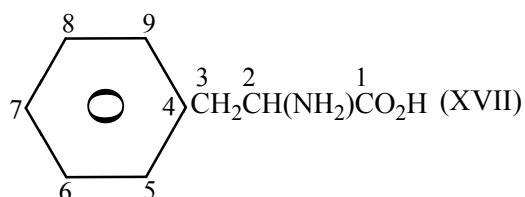
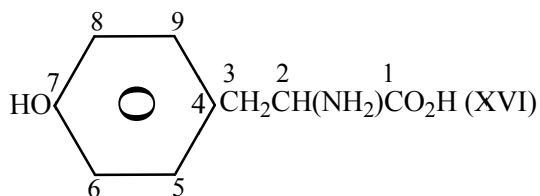


Рис. 2. ЯМР-спектры D₂O-экстракта семян лимона:
а – ¹H; б – ¹³C

В спектрах присутствуют: аланин (IV), аспарагин (V), валин (VI), пролин (IX), треонин (X), глюкоза (XI), сахароза (XII), фруктоза (XIII) и γ-аминомасляная кислота (XIV). Дополнительно обнаружены тирозин (XVI) и фенилаланин (XVII).



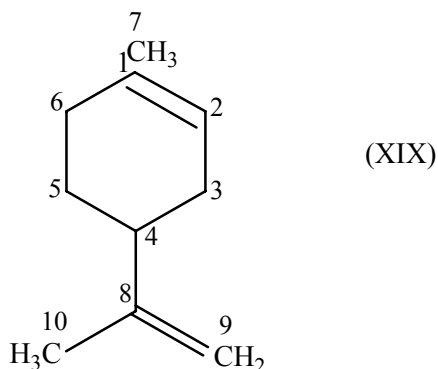
XVI ¹H, δ, м. д.: 3,93 (2); 3,07, 3,18 (3); 7,18 (5,9); 6,88 (6,8). ¹³C, δ, м. д.: 174,77 (1); 56,89 (2); 36,28 (3); 157,63 (4); 131,55 (5, 9); 116,63 (6, 8); 155,68 (7).

XVII ¹H, δ, м. д.: 3,98 (2); 3,12, 3,28 (3); 7,32 (5,9); 7,42 (6, 8) и 7,36 (7). ¹³C, δ, м. д.: 174,50 (1); 56,75 (2); 37,06 (3); 135,78 (4); 130,06 (5, 9); 129,81 (6, 8) и 128,38 (7).

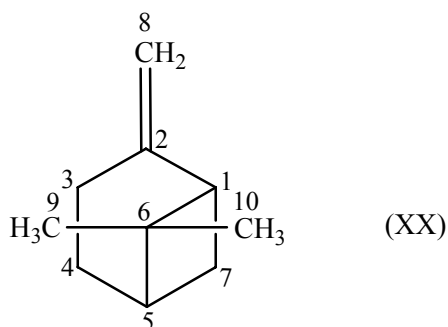
В водном экстракте семян относительное содержание компонентов равно (мол. %): 0,98 (IV); 4,51 (V); 0,50 (VI); 16,71 (IX); 1,11 (X); 6,98 (XI); 42,47 (XII); 7,39 (XIII); 3,84 (XIV); 0,06 (XVI) и 0,45 (XVII).

Количество растворимых соединений, содержащихся в D₂O-экстракте листьев лимона, составляет 15,8% от веса навески. Дополнительно к описанным соединениям была идентифицирована хинная кислота (XVIII), химические сдвиги которой приведены в [11]. Содержание компонентов в экстракте (мол. %): 15,02 (I); 2,14 (IV); 2,95 (V); 0,69 (VI); 15,87 (IX); 10,09 (XI); 17,56 (XIII); 2,14 (XIV) и 8,56 (XVIII).

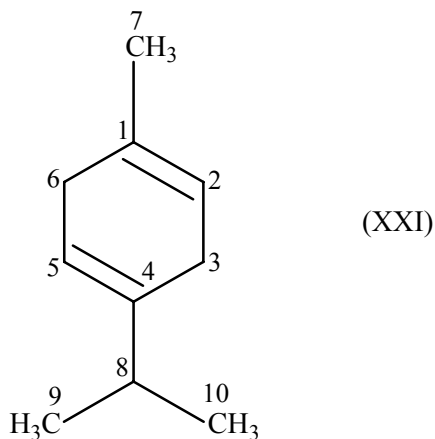
CDCl_3 -экстракт цедры лимона содержал 1,1% растворенных веществ, из которых в заметных количествах присутствуют лимонен (XIX), β -пинен (XX), γ -терпинен (XXI) и ряд парафинов (XXII).



XIX ^1H δ , м. д.: 5,42 (2); 1,91; 2,08 (3); 2,11 (4); 1,81 (5); 1,97 (6); 1,67 (7); 4,73 (9); 1,75 (10). ^{13}C : 134,31 (1); 121,34 (2); 31,50 (3); 41,78 (4); 28,60 (5); 31,28 (6); 24,14 (7); 150,80 (8); 109,06 (9); 21,46 (10).



XX ^1H δ , м. д.: 2,48 (1); 2,27; 2,55 (3); 1,84; 1,87 (4); 2,00 (5); 1,45 (7); 4,59; 4,65 (8); 1,27 (9); 0,75 (10). ^{13}C : 52,46 (1); 152,73 (2); 24,26 (3); 24,28 (4); 41,12 (5); 41,32 (6); 27,65 (7); 106,68 (8); 26,79 (9); 22,52 (10).



XXI ^1H δ , м. д.: 5,47 (2, 5); 2,64 (3, 6); 1,71 (7); 2,24 (8); 1,06 (9) и 1,05 (10). ^{13}C : 131,86 (1);

119,53 (2); 28,20 (3); 141,23 (4); 116,65 (5); 32,28 (6); 23,65 (7); 35,24 (8) и 21,94 (9, 10).

В хлороформном экстракте цедры содержится (мол. %): 56,93 (IXX); 13,81 (XX); 8,96 (XXI) и 10,32 (XXII).

При экстрагировании семян лимона без оболочки CDCl_3 удалось выделить 31,2% веществ. На рис. 3 приведены спектры ЯМР этого экстракта. Экстракт содержит растительное масло, состоящее практически полностью из триацилглицеридов. В их составе представлены следующие кислоты: олеиновая (XXIII), линолевая (XXIV) и α -линоленовая (XXV). Отнесение химических сдвигов этих соединений дано в [12, 13].

Определено относительное содержание жирных кислот в составе триацилглицеридов (мол. %): 41,71 (XXIII); 31,68 (XXIV); 10,70 (XXV) и 15% насыщенных жирных кислот (XXVI), которые трудно идентифицируются методом ЯМР.

Интересную информацию о распределении ненасыщенных жирных кислот в триацилглицеридах можно получить на основании соотношения интегральных интенсивностей дублетов, принадлежащих одним и тем же C-атомам двойных связей. Это отношение равно: 0,44 (XXIII), 0,90 (XXIV) и 0,82 (XXV). Таким образом, XXIII предпочитает занимать крайние положения в триацилглицеридах, а XXIV и XXV – центральное.

Главными компонентами CDCl_3 экстрактов листьев лимона являются нормальные парафиновые углеводороды, которые отчетливо себя проявляют в спектрах ЯМР с общим содержанием 1,9%. Хорошим экстрагентом является и метанол. Так из цедры удалось выделить 15,7% веществ. На рис. 4 показаны спектры ЯМР CD_3OD экстракта цедры лимона. Были идентифицированы: аланин (IV), аспарагин (V), γ -аминомасляная кислота (XIV), а также глюкоза (XI), сахароза (XII) и фруктоза (XIII). Их относительное содержание соответственно равно (мол. %): 0,53 (IV); 11,71 (V); 1,18 (XIV); 33,16 (XI); 13,16 (XII) и 30,26 (XIII).

В семенах лимона содержалось 17,0% веществ, растворившихся в CD_3OD . Из них были идентифицированы аланин (IV), валин (VI), пролин (IX), сахароза (XII) и γ -аминомасляная кислота (XIV) с содержанием (мол. %): 2,36 (IV); 0,79 (VI); 25,35 (IX); 31,50 (XII) и 5,04 (XIV).

Из листьев лимона CD_3OD удалось извлечь 11,0% растворимых веществ, которые по спектрам ЯМР трудно идентифицируются. Однако в этом растворе наблюдаются сигналы хлорофиллов, подробно описанные в [14].

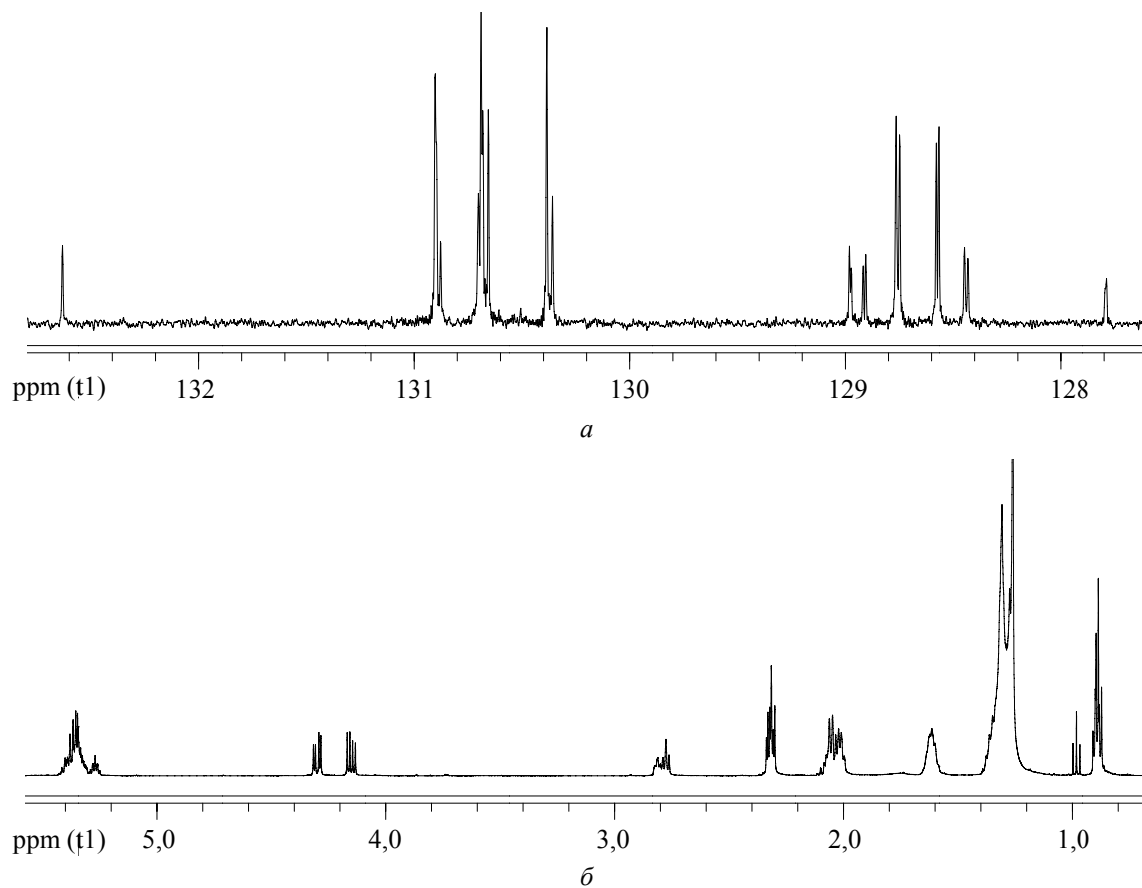


Рис. 3. ЯМР-спектры CDCl_3 -экстракта семян лимона:
 а – ^1H ; б – фрагмент двойных связей ^{13}C

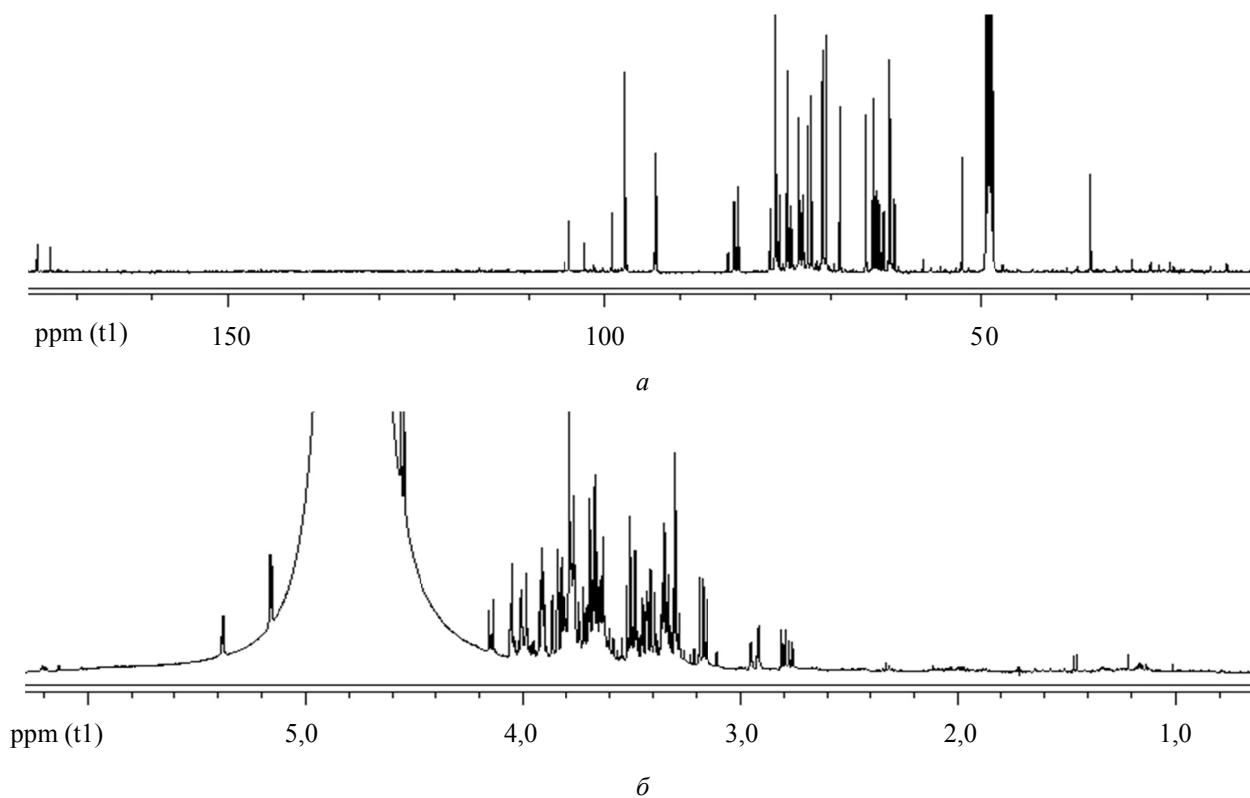


Рис. 4. ЯМР-спектры CD_3OD -экстракта цедры лимона:
 а – ^1H ; б – ^{13}C

Заключение. Методом ^1H и ^{13}C ЯМР изучены составы водных, хлороформенных и метанольных экстрактов цедры, семян и листьев лимона, выращенного на острове Закинф (Греция), а также его сока, приведены химические

сдвиги идентифицированных соединений. Измерено содержание в экстрактах сахаров, органических кислот, аминокислот, терпенов, триацилглицеридов и парафинов. В метанольном экстракте обнаружены хлорофиллы.

Литература

1. ЯМР-спектроскопия в исследовании водных экстрактов травы пажитника греческого (*Trigonella foenum graecum* L.) / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81, № 4. С. 542–546.
2. Cicero N., Corsaro C., Salvo A., Vasi S., Giofre S. V., Ferrantelli V., Di Stefano V., Mallamace D., Dudo G. The metabolic profile of lemon juice by proton HR-MAS NMR: the case of the PGI Interdonato Lemon of Messina // *Natural Product Research*. 2015. Vol. 29. No. 20. P. 1894–1902.
3. Gattuso G., Barreca D., Gargiulli C., Leuzzi U., Caristi C. Flavonoid Composition of Citrus Juices // *Molecules*. 2007. Vol. 12. No. 8. P. 1641–1673.
4. Chau C. F., Huang Y. L. Comparison of the Chemical Composition and Physicochemical Properties of Different Fibers Prepared from the Peel of Citrus Sinensis L. Cv. Liucheng // *J. Agric. Food Chem.* 2003. Vol. 51. No. 9. P. 2615–2618.
5. Chamblee T. S., Clark B. C., Brewster G. B., Radford T., Iacobucci G. A. Quantitative Analysis of Volatile Constituents of Lemon Peel Oil. Effects of Silica Gel Chromatography on the Composition of Its Hydrocarbon and Oxygenated Fractions // *J. Agric. Food Chem.* 1991. Vol. 39. No. 1. P. 162–169.
6. Vekari S. A., Protopapadakis E. E., Papadopoulou P., Papanicolaou D., Panou C., Vamvakias M. Composition and Seasonal Variation of the Essential Oil from Leaves and Peel of a Cretan Lemon Variety // *J. Agric. Food Chem.* 2002. Vol. 50. No. 1. P. 147–153.
7. Мишарина Т. А., Теренина М. Б., Крикунова Н. И., Калинин М. А. Влияние состава эфирных масел лимона на их антиоксидантные свойства и стабильность компонентов // *Химия растительного сырья*. 2010. No. 1. С. 87–92.
8. Vocco A., Cuvelier M. E., Richard H., Berset C. Antioxidant Activity and Phenolic Composition of Citrus Peel and Seed Extracts // *J. Agric. Food Chem.* 1998. Vol. 46. No. 6. P. 2123–2129.
9. Curatolo W., Neuriger L. J., Ruben D., Haberkorn R. Twodimensional j-resolved ^1H -nuclear magnetic resonance spectroscopy of α , β -D-glucose at 500 MHz // *Carbohydrate Res.* 1983. Vol. 112. No. 2. P. 297–300.
10. Barclay T., Ginie-Markovic M., Johnston M. R., Cooper P., Petrovsky N. Observation of the Keto tautomer of D-fructose in D_2O using ^1H NMR spectroscopy // *Carbohydrate Res.* 2012. Vol. 347. No. 1. P. 136–141.
11. Flores-Parra A., Gatierez-Avella D. M., Contreras R., Khuong-Huu F. ^{13}C and ^1H NMR investigations of quinic acid derivatives: Complete spectral assignment and elucidation of preferred conformations // *Magn. Res. Chem.* 1989. Vol. 27. No. 6. P. 544–555.
12. Гайдукевич О. А., Скаковский Е. Д., Тychинская Л. Ю., Ломоткин С. А. Исследование методом ЯМР распределения жирных кислот в глицеридах растительных масел // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в*. 2009. Вып. VII. С. 188–191.
13. Волкович А. Н., Ломоткин С. А., Глоба И. И., Скаковский Е. Д., Тychинская Л. Ю., Гайдукевич О. А. Изучение липидов семян яблок и ягод физико-химическими методами // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в*. 2009. Вып. VII. С. 210–214.
14. Smith K. M., Goff D. A., Abraham R. J. The NMR spectra of Porphyrins. 27-Proton NMR spectra of Chlorophylla and Pheophytin-a // *Org. Magn. Reson.* 1984. Vol. 22. No. 12. P. 779–783.

References

1. Skakovskiy Ye. D., Tychinskaya L. Yu., Matveychuk S. V., Karankevich E. G., Agabalaeva E. D., Reshetnikov V. N. NMR spectroscopy in the study of water extracts of fenugreek (*Trigonella foenum graecum* L.). *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2014, vol. 81, no. 4, pp. 542–546 (In Russian).
2. Cicero N., Corsaro C., Salvo A., Vasi S., Giofre S. V., Ferrantelli V., Di Stefano V., Mallamace D., Dudo G. The metabolic profile of lemon juice by proton HR-MAS NMR: the case of the PGI Interdonato Lemon of Messina. *Natural Product Research*, 2015, vol. 29, no. 20, pp. 1894–1902.
3. Gattuso G., Barreca D., Gargiulli C., Leuzzi U., Caristi C. Flavonoid Composition of Citrus Juices. *Molecules*, 2007, vol. 12, no. 8, pp. 1641–1673.

4. Chau C. F., Huang Y. L. Comparison of the Chemical Composition and Physicochemical Properties of Different Fibers Prepared from the Peel of Citrus Sinensis L. Cv. Liucheng. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, vol. 51, no. 9, pp. 2615–2618.
5. Chamblee T. S., Clark B. C. Jr., Brewster G. B., Radford T., Iacobucci G. A. Quantitative Analysis of Volatile Constituents of Lemon Peel Oil. Effects of Silica Gel Chromatography on the Composition of Its Hydrocarbon and Oxidized Fractions. *J. Agric. Food Chem.*, 1991, vol. 39, no. 1, pp. 162–169.
6. Vekari S. A., Protopapadakis E. E., Papadopoulou P., Papanicolaou D., Panou C., Vamvakias M. Composition and Seasonal Variation of the Essential Oil from Leaves and Peel of a Cretan Lemon Variety. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, vol. 50, no. 1, pp. 147–153.
7. Misharina T. A., Terenina M. B., Krikunova N. I., Kalinchenko M. A. Effect of the composition of essential oils of lemon on their antioxidant properties and stability of components. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2010, no. 1, pp. 87–92 (In Russian).
8. Bocco A., Cuvelier M. E., Richard H., Berset C. Antioxidant Activity and Phenolic Composition of Citrus Peel and Seed Extracts. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, vol. 46, no. 6, pp. 2123–2129.
9. Curatolo W., Neuriger L. J., Ruben D., Haberkorn R. Two-dimensional J-resolved ¹H-nuclear magnetic resonance spectroscopy of α , β -D-glucose at 500 MHz. *Carbohydrate Res.*, 1983, vol. 112, no. 2, pp. 297–300.
10. Barclay T., Ginie-Markovic M., Johnston M. R., Cooper P., Petrovsky N. Observation of the Keto tautomer of D-fructose in D₂O using ¹H NMR spectroscopy. *Carbohydrate Res.*, 2012, vol. 347, no. 1, pp. 136–141.
11. Flores-Parra A., Gatierez-Avella D. M., Contreras R., Khuong-Huu F. ¹³C and ¹H NMR investigations of quinic acid derivatives: Complete spectral assignment and elucidation of preferred conformations. *Magn. Res. Chem.*, 1989, vol. 27, no. 6, pp. 544–555.
12. Gaydukevich O. A., Skakovskii Ye. D., Tychinskaya L. Yu., Lamotkin S. A. NMR analysis of the distribution of fatty acids in vegetable oil glycerides. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, 2009, issue VII, pp. 188–191 (In Russian).
13. Volkovich A. N., Lamotkin S. A., Globa I. I., Skakovskii Ye. D., Tychinskaya L. Yu., Gaydukevich O. A. Study of lipids of apples and berries seeds by physico-chemical methods. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry and Technology Organic Substances, 2009, issue VII, pp. 210–214 (In Russian).
14. Smith K. M., Goff D. A., Abraham R. J. The NMR spectra of Porphyrins. 27-Proton NMR spectra of Chlorophylla and Pheophytin-a. *Org. Magn. Reson.*, 1984, vol. 22, no. 12, pp. 779–783.

Информация об авторах

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

Латышевич Дарья Николаевна – младший научный сотрудник. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: dashalatyshovich@yandex.ru

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

Ламоткин Сергей Александрович – кандидат химических наук, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: jossby@rambler.ru

Information about the authors

Skakovskiy Yevgeniy Dominikovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Latyshevich Dar'ya Nikolaevna – Junior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashalatyshovich@yandex.ru

Tychinskaya Lyudmila Yul'yevna – PhD (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Lamotkin Sergey Aleksandrovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Physical and Chemical Methods for Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

Поступила 22.09.2017

УДК 664:543.632.514.64

А. Н. Никитенко¹, С. А. Ламоткин¹, О. М. Найдюк², А. В. Бусуматорова²¹Белорусский государственный технологический университет²Институт мясо-молочной промышленности**ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АКРИЛАМИДА В ЧИПСАХ**

В статье дана токсико-гигиеническая характеристика акриламида. Рассмотрены пути попадания и факторы образования акриламида в пищевых продуктах. Проанализированы результаты определения содержания акриламида в продовольственном сырье и пищевых продуктах. Проведен анализ методов определения акриламида. Объектами исследования были чипсы из картофеля и яблок, реализуемые в торговле Республики Беларусь. В образцах определено содержание акриламида методом газовой хроматографии. Проведенные экспериментальные исследования позволили установить, что высокое содержание акриламида (более 1200 мкг/кг) было в образцах чипсов из картофеля, изготовленных путем обжарки в масле. В остальных образцах картофельных и яблочных чипсов количество акриламида не превысило критического уровня. Исследования по изучению количества акриламида в картофельных и яблочных чипсах дополняют сведения о пищевой продукции, реализуемой в Республике Беларусь.

Ключевые слова: акриламид, методика, чипсы яблочные, чипсы из картофеля, метод газовой хроматографии.

A. N. Nikitenko¹, S. A. Lamotkin¹, O. M. Najduik², A. V. Busumatorova²¹Belarusian State Technological University²Institute of Meat and Dairy Industry**STUDY OF ACRYLAMIDE CONTENT IN CHIPS**

The article gives a toxic-hygienic characteristic of acrylamide. The ways of penetration and factors of acrylamide formation in food products are considered. The results of the determination of the content of acrylamide in food raw materials and food products are analyzed. The analysis of methods for the determination of acrylamide is carried out. The research subjects were potato and apples chips sold in the trade of the Republic of Belarus. The samples contain the acrylamide content by gas chromatography. Experimental studies made it possible to establish that a high content of acrylamide (more than 1200 µg/kg) was in samples of potato chips made by roasting in oil. In the remaining samples of potato and apple chips, the amount of acrylamide did not exceed the critical level. Research to study the amount of acrylamide in potato and apple chips will supplement information on food products sold in the Republic of Belarus.

Key words: acrylamide, methods, apple chips, potato chips, gas chromatography method.

Введение. Здоровье человека тесно связано с качеством и безопасностью продуктов питания. Поэтому промышленное производство пищи направлено на недопущение вероятного возникновения опасностей и недопустимого риска для людей, как от исходного сырья, материалов, вспомогательных компонентов, так и несоблюдения технологического процесса изготовления продукции, а также других условий на всех этапах жизненного цикла. Направленность процессов термической обработки заключается в обеспечении безопасности пищевых продуктов в течение установленного срока годности. Вместе с тем, воздействие технологических факторов может стать источником возникновения токсичных компонентов в пище.

В 2002 г. Национальным управлением продовольствия Швеции, а в 2003 г. Управлением по контролю за продуктами и лекарствами США (FDA) представлены данные о высоком

содержании акриламида в сухих завтраках, печенье, сухариках, картофеле-фри, картофельных и кукурузных чипсах, хлебе, тостах, термически обработанном кофе, миндале. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), содержание акриламида в пищевых продуктах может составлять от нескольких десятков микрограмм на килограмм (хлеб) до тысяч микрограмм на килограмм (чипсы) [1]. Известно, что акриламид – мутаген, способствующий развитию ряда заболеваний. При любом пути поступления в организм человека акриламид и его производные действуют на нервную систему как нейротоксин, нарушающий координацию движений, вызывающий атаксию, судороги. Акриламид – канцерогенное соединение, стимулирующее рост опухолевых клеток, негативно влияющее на мужскую и женскую фертильность, функцию печени и почек, внутриутробное и дальнейшее развитие ребенка [2].

Одной из причин высокого содержания акриламида в приготовленных пищевых продуктах считается присутствие его в воде на уровне, во многом превышающем допустимый. Это объяснение базируется на использовании флокулянтов на основе акриламида для очистки воды, химической обработки осадков, а также их широкого использования во многих отраслях промышленности (целлюлозно-бумажной, косметической, текстильной) [3]. Наряду с этим, существует предположение об образовании акриламида в результате реакции Майяра при нагревании аминокислот и сахаров [2].

ВОЗ и Научный комитет по продовольствию (SCF) Европейского Союза подтвердили озабоченность по факту выявления акриламида в ряде пищевых продуктов. Контролирующие органы Канады и США официально внесли акриламид в список токсичных веществ продуктов питания [1].

Распространенность снеков (продуктов для быстрого и легкого утоления голода, закусок, употребление которых происходит между делом, на ходу [4]), стабильность их доли в международном торговом обороте продовольствия, расширение ассортимента данной продукции, как в Республике Беларусь (РБ), так и в странах Евразийского Экономического Союза, обуславливает необходимость обеспечения безопасности данной продукции для разных групп людей, особенно детей.

Самым популярным видом снеков являются чипсы. Традиционно чипсы изготавливают из свежего картофеля либо пеллет (заготовок из картофельной и других видов муки в смеси с другими компонентами). Несмотря на высокий спрос, альтернативой картофельному сырью является использование фруктов, в первую очередь яблок, для изготовления чипсов [5].

Производство продуктов на основе картофеля и яблок является одним из направлений пищевой перерабатывающей промышленности Республики Беларусь.

В стране установлена предельно допустимая концентрация акриламида в питьевой воде [6]. Норматива по содержанию акриламида в снеках и другой пищевой продукции нет. Вероятно, это связано с малочисленностью данных по содержанию акриламида в пищевых продуктах, технологии производства которых освоены в Республике Беларусь, или реализуемых торговых стран.

Основная часть. Характеристика акриламида (амида акриловой кислоты, 2-пропенамида, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2$) представлена в табл. 1.

Химические свойства акриламида положены в основу аналитических подходов к измерению его содержания. Используется колоримет-

рический метод определения количества акриламида. Соединение реагирует с диазометаном в растворе метанол-эфир с образованием производного пиразолина, который далее вступает в реакцию с 4-диметилциннамальдегидом с образованием светло-пурпурного комплекса Шиффового основания. Однако эта реакция не специфична и, кроме акриламида, аналогичное окрашивание могут также давать другие органические соединения.

Таблица 1
Химические свойства акриламида [7]

Молекулярная масса	71,08
Температура плавления	84,5°C
Плотность, d_4^{30}	1,122
Давление пара	0,93 Па (25°C) 9,3 Па (50°C)
Растворимость (г на 100 г растворителя, °C)	211,5 (вода) 155,0 (метанол) 86,2 (этанол) 63,1 (ацетон)
Температура кипения	125°C/25 мм рт. ст.

Газохроматографическое (ГХ) определение акриламида традиционно основано на получении 2,3-дибромпропионамида и последующем его детектировании с помощью детектора по захвату электронов или пламенно-ионизационного детектора [8, 9].

Для исследования количества акриламида также применяется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, который обладает хорошей чувствительностью и основан либо на УФ-детектировании, либо совместном применении масспектрометрии. Методы разделения на основе жидкостной хроматографии исключают необходимость получения производных акриламида, но являются дорогостоящими [10].

Однако не все из вышеперечисленных методов используются при определении содержания акриламида в пищевых продуктах. В частности переводение акриламида в бромпроизводные имеет ряд сложностей, которые заключаются в длительной пробоподготовке, множественности идентифицируемых производных и отсутствии безопасности для оператора. Поэтому весьма перспективным является использование ГХ метода без дериватизации акриламида.

Целью работы было исследовать содержание акриламида в чипсах. Объектами исследования стали образцы картофельных чипсов, реализуемых в торговой сети г. Минска. Также испытаниям подвергались чипсы из яблок, полученные в результате гидротермической обработки сырья при температуре $(75 \pm 5)^\circ\text{C}$, 3–5 мин и высушивания при температуре не выше 120°C .

Таблица 2

Характеристика объектов исследования

Шифр образца	Идентификационные признаки	Страна-производитель
1	Чипсы из картофеля, изготовленные путем обжарки в масле; цвет: от светло-желтого до желтого, равномерный; форма: овальная, продолговатая	РФ
2	Чипсы на основе картофеля, пеллеты, изготовленные путем обжарки в печи; цвет: светло-желтый, равномерный; форма: прямоугольная	РБ
3	Чипсы из натурального картофеля, изготовленные путем обжарки в масле; цвет: от светло-желтого до темно-желтого, вкрапления подгарков; форма: овальная, продолговатая	РФ
4	Чипсы на основе картофеля, пеллеты, изготовленные обжаркой в масле; цвет: светло-желтый, равномерный; форма: соломка	РБ
5	Чипсы из яблок, изготовленные из пюре	РБ
6	Чипсы из яблок	РБ

Исследовали также образцы на основе яблочного пюре, в состав которых в количестве не более 10% вводили муку пшеничную высшего сорта марки М54-28 (СТБ 1666), крахмал картофельный высшего сорта (ГОСТ 7699). Чипсы на основе яблок были высушены до влажности, не превышающей 12%. Характеристика объектов исследования приведена в табл. 2.

Исследование содержания акриламида в чипсах проводили в следующей последовательности. Образцы измельчали до однородной массы, добавляли воду в соотношении 1:3 и оставляли на водяной бане при температуре 70°C в течение 30 мин. Далее смесь тщательно смешивали с 1-пропанолом, фильтровали, полученный фильтрат центрифугировали при скорости не менее 2000 об/мин 15 мин. К 10 см³ надосадочной жидкости добавляли 200 мг растительного масла. Воду и 1-пропанол удаляли на ротаторном испарителе при давлении около 50 мм рт. ст. и температуре 60–70°C, длительность испарения не превышала 4–5 мин. Остаток от испарения перемешивали с ацетонитрилом и гексаном. Фазу ацетонитрила отделяли и повторно несколько раз экстрагировали гексаном.

Анализ полученного экстракта осуществляли на газовом хроматографе «Хроматэк Кристалл 5000» с капиллярной колонкой, заполненной цианопропилфенилполисилоксаном. Длина колонки составляла 100 м, диаметр – 0,25 мм. В качестве газа-носителя использовали азот. Объем вводимой пробы – 1 мкл. Условия хроматографирования следующие: изотермический режим при 140°C в течение 4 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 3°C/мин до температуры 180°C. Изотермический режим при данной температуре поддерживали в течение 40 мин. После чего

снова следовал программированный подъем температуры со скоростью 3°C/мин до 240°C. Все результаты получены в условиях повторяемости (лаборатория, исследователь, оборудование и реагенты, испытания в течение одного временного интервала). В качестве внутреннего стандарта использовали ацетонитрил. Идентификацию пиков осуществляли по времени удерживания, которое для ацетонитрила составило 18,5 мин, акриламида – 52,5 мин.

В результате проведенных исследований акриламид обнаружен в образцах картофельных чипсов из натурального картофеля, полученных путем обжарки в масле, произведенных на территории Российской Федерации (образец № 3). Количество определенного акриламида составило (1260 ± 40) мкг/кг сухого вещества. Во всех остальных исследуемых продуктах акриламид содержался в количестве, не превышающем 40 мкг/кг.

Учитывая, что содержание акриламида в воде для изготовления пищевых продуктов не должно превышать предельно допустимой концентрации, можно предположить, что появление акриламида связано с образованием его в процессе производства.

Это подтверждает высказанное ранее предположение об образовании соединения из аспарагиновой кислоты и сахарозы при продолжительном воздействии температуры. Производство чипсов из яблок рассмотренными способами не способствует образованию акриламида.

Заключение. Проведенные экспериментальные исследования позволили установить высокое содержание акриламида в образцах чипсов из картофеля, изготовленных путем обжарки в масле, что указывает на необходимость привлечения пристального внимания к контролю акриламида. Особенно потому, что такая

продукция входит в набор регулярно употребляемых продуктов людей многих возрастных групп, особенно детей и подростков. Исследования в данном направлении способствуют сбору статистических результатов для разра-

ботки методики определения содержания акриламида в пищевых продуктах. Методика необходима для контроля качества и безопасности ряда пищевых продуктов на содержание рассмотренного токсиканта.

Литература

1. Swedish researchers report acrylamide found in starchy foods // *Chemical & Engineering News*. 2002. P. 38.
2. Всемирная организация здравоохранения. Акриламид, содержащийся в пищевых продуктах, представляет потенциальную угрозу для здоровья: информационная записка ИНФОСАН // Всемирная организация здравоохранения. 2005. № 2/2005.
3. Lipp D., Kozakiewicz J. Acrylamide polymers. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 1. NY: 4 Molyneux, 1991. P. 66–87.
4. Обзор рынка сэнзов / Консалтинговое агентство «Market Advice» // *Пищевая промышленность*. 2002. № 2. С. 14–19.
5. Никитенко А. Н. Технология чипсов из яблок, районированных на территории Республики Беларусь: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.01 / А. Н. Никитенко; Могилев. гос. ун-т продовольствия. Могилев, 2014. 27 с.
6. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: СанПиН 10-124 РБ 99: утв. постановлением Главного государственного санитарного врача Респ. Беларусь 19.10.1999. № 46 [Электронный ресурс]. URL: http://minzdrav.gov.by/ru/static/acts/tehnicheskie/teksty/voda_vodosnabjenie. (дата обращения: 05.10.2017).
7. Рабинович В. А. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1980. 398 с.
8. Методика выполнения измерений концентраций акриламида в питьевой воде методом газожидкостной хроматографии: МВИ.МН 4550-2012. Минск, 2012. 27 с.
9. Jezussek M., Schieberile P. Methods for determination of acrylamide in food // *J. Agric. Chem.* 2003. Vol. 51(27). P. 7866–7871.
10. Rosén J., Hellenäs K. Analysis of acrylamide in cooked foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry // *Analyst*. 2002. Vol. 127. P. 800–802.

References

1. Swedish researchers report acrylamide found in starchy foods. *Chemical & Engineering News*, 2002, p. 38.
2. Acrylamide contained in food represents a potential health hazard: information note INFOSAN. *Vsemirnaya organizatsiya zdavookhraneniya* [World Health Organization], 2005, no. 2/2005.
3. Lipp D., Kozakiewicz J. Acrylamide polymers. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 1. NY, Molyneux, 1991. P. 66–87.
4. Snack Market Overview. *Pishchevaya promyshlennost'* [Food Industry], 2002, no. 2, pp. 14–19.
5. Nikitenko A. N. *Tekhnologiya chipsov iz yablok, rayonirovannykh na territorii Respubliki Belarus': Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Technology of chips from apples, zoned on the territory of the Republic of Belarus. Abstract of thesis cand. of tech. sci.]. Mogilev, 2014. 27 p.
6. SanPiN 10-124 RB 99. Drinking water and water supply of populated areas. Drinking water. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control. Available at: http://minzdrav.gov.by/ru/static/acts/tehnicheskie/teksty/voda_vodosnabjenie (accessed 05.10.2017).
7. Rabinovich V. A. *Kratkiy khimicheskiy spravochnik* [A Brief Chemical Handbook]. Leningrad, Khimia Publ., 1980. 398 p.
8. MVI.MN 4550-2012. Methods for performing measurements of acrylamide concentrations in drinking water by the method of gas-liquid chromatography. Minsk, 2012. 27 p.
9. Jezussek M., Schieberile P. Methods for determination of acrylamide in food. *J. Agric. Chem.*, 2003, no. 51(27), pp. 7866–7871.
10. Rosén J., Hellenäs K. Analysis of acrylamide in cooked foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Analyst*, 2002, vol. 127, pp. 800–802.

Информация об авторах

Никитенко Анастасия Николаевна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный

технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dennast9@mail.ru

Ламоткин Сергей Александрович – кандидат химических наук, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: jossby@rambler.ru

Найдюк Ольга Марьяновна – младший научный сотрудник. Институт мясо-молочной промышленности (220075, г. Минск, пр-т Партизанский, 172, Республика Беларусь). E-mail: naj-olga@yandex.by

Бусуматорова Алина Викторовна – младший научный сотрудник. Институт мясо-молочной промышленности (220075, г. Минск, пр-т Партизанский, 172, Республика Беларусь). E-mail: alina.shaporeva95@mail.ru

Information about the authors

Nikitenko Anastasiya Nikolaevna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Physical and Chemical Methods for Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dennast9@mail.ru

Lamotkin Sergey Aleksandrovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Physical and Chemical Methods for Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

Najduik Olga Mar'yanovna – Junior Researcher. Institute of Meat and Dairy Industry (172, Partizanskiy Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: naj-olga@yandex.by

Busumatorova Alina Viktorovna – Junior Researcher. Institute of Meat and Dairy Industry (172, Partizanskiy Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alina.shaporeva95@mail.ru

Поступила 05.11.2017

УДК 542.61:547.9:663.543

Н. В. Брушко¹, В. А. Лось¹, М. Н. Кутузов², О. В. Стасевич¹
¹Белорусский государственный технологический университет
²Череповецкий государственный университет (Российская Федерация)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЖИДКОСТНОЙ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СВЕКЛОВИЧНОГО ЖОМА

В данной работе осуществлен сравнительный анализ эффективности жидкостной экстракции биологически активной феруловой кислоты из отходов переработки сахарной свеклы и выделения ее с помощью сверхкритической флюидной экстракции. Общий процесс выделения феруловой кислоты включал в себя стадии высушивания, измельчения свекловичного жома, его щелочного и последующего кислотного гидролиза, нейтрализации, экстракции, концентрирования на роторном испарителе. При проведении жидкостной экстракции соотношение растительного сырья, водной фазы и этилацетата составляло 1 : 13,5 : 13,5. Сверхкритическую флюидную экстракцию проводили диоксидом углерода с добавлением 0,5% водного раствора этанола в качестве соразтворителя при температуре 47°C и давлении 165–350 атм. Качественную и количественную оценку содержания феруловой кислоты в получаемых экстрактах контролировали методом тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии соответственно. В результате было выявлено, что сверхкритическая флюидная экстракция является более селективной в сравнении с жидкостной и позволяет получать экстракт с чистотой 10,025 мас. %, что выше, чем при использовании жидкостной экстракции 8,92 мас. %. Однако сверхкритическая флюидная экстракция феруловой кислоты из свекловичного жома обеспечивает ее выход в 66,5 раза ниже выхода экстракта, полученного традиционным жидкостным способом извлечения, и поэтому является неэффективной.

Ключевые слова: феруловая кислота, свекловичный жом, жидкостная экстракция, сверхкритическая флюидная экстракция, гидролиз, углекислый газ, тонкослойная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, масс-детекция, способы выделения.

N. V. Brushko¹, V. A. Los¹, M. N. Kutuzov², O. V. Stasevich¹
¹Belarusian State Technological University
²Cherepovets State University (Russian Federation)

THE COMPARATIVE ANALYSIS OF LIQUID AND SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION OF FERULIC ACID FROM SUGAR BEET PULP

The effectiveness of liquid extraction of biologically active ferulic acid from sugar beet pulp in comparison with supercritical fluid extraction has been studied in this work. The general process of isolation of ferulic acid included the stages of drying, grinding of sugar beet pulp, its alkaline and following acid hydrolysis, neutralization, extraction of ferulic acid and its concentration at rotary evaporator. The proportion of plant material, water phase and ethyl acetate has been 1 : 13.5 : 13.5. Supercritical fluid extraction has been held by carbon dioxide with addition of 0.5% water ethanol at temperature 47°C and pressure 165–350 atm. The qualitative and quantitative amount of ferulic acid has been estimated by the methods of thin-layer and high performance liquid chromatography in the received extracts. As a result, supercritical fluid extraction is more selective than liquid mode of extraction because it gives the purity of received fraction 10.025 wt %. In comparison, the liquid extraction gives only purity 8.92 wt %. Though, the supercritical fluid extraction gives the yield of ferulic acid less than liquid extraction in 66,5 times, that is why it is not effective.

Key words: ferulic acid, sugar beet pulp, liquid extraction, hydrolysis, supercritical fluid extraction, carbon dioxide, thin-layer chromatography, high performance liquid chromatography, mass-detection, the modes of isolation.

Введение. Фенилпропаноиды – это природные соединения, содержащие в своей структуре одну или более фенилпропановых единицы, которые обладают широким спектром биологической активности, в том числе антиоксидантной и противоопухолевой. Фенилпропаноиды подразделяются на простые (коричные кислоты

и спирты) и сложные (лигнаны, флаволигнаны), в основном эти соединения содержатся в растительном сырье (лекарственные травы, зерновые культуры, овощи, отходы переработки сельскохозяйственного сырья). Особый интерес представляет собой феруловая кислота (ФК), ранее нами было показано, что она содержится

в отходах переработки сахарной свеклы в концентрации 0,2 мас. % [1].

Таким образом, выделение данного биологически активного вещества (БАВ) из свекловичного жома является актуальной задачей, так как на ее основе возможно создание профилактических и косметических средств, такой способ является альтернативным вариантом переработки свекловичного жома.

Наиболее часто для извлечения БАВ из растений применяют экстракционные технологии с использованием жидкого растворителя. Особый интерес для выделения БАВ представляет собой сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ), которая осуществляется, как правило, диоксидом углерода в сверхкритическом (в виде флюида) состоянии с или без добавления растворителя, увеличивающего полярность экстрагирующего флюида. Такой тип экстракции дает возможность осуществлять селективную экстракцию целевых БАВ, и таким образом получать экстракты из растительного сырья определенного состава.

Основная часть. Целью работы является сравнительный анализ жидкостной и сверхкритической флюидной экстракции феруловой кислоты из свекловичного жома.

Объектом исследования являлись образцы свекловичного жома, предоставленные ОАО «Городской сахарный комбинат».

Процесс выделения феруловой кислоты из растительного сырья в общем включает в себя следующие стадии [2, 3]:

- 1) высушивание растительного сырья при температуре, не превышающей 50°C;
- 2) измельчение сырья;
- 3) проведение щелочного гидролиза растительного сырья в течение 24 ч (4 н. NaOH);
- 4) проведение кислотного гидролиза полученной суспензии растительного сырья в течение 3 ч (концентрированная HCl, pH = 2);
- 5) нейтрализация полученной суспензии растительного сырья (NaOH, pH = 7);
- 6) экстракция феруловой кислоты из полученной суспензии растительного сырья;
- 7) упаривание органической фазы на роторном испарителе при пониженном давлении при температуре, не превышающей 50°C.

Как видно, перед экстракцией осуществляли стадии измельчения и гидролиза растительного сырья. Известно, что измельчение растительного материала значительно повышает эффективность экстракции за счет увеличения границы раздела фаз между твердым материалом и жидкостью. Комбинирование двух видов гидролиза обеспечивает полное высвобождение феруловой кислоты из сополимерного состояния, в котором она присутствует в растении, связанная с полисахаридами, в основном араби-

нозой и лигнинами. Щелочная обработка по существу обеспечивает гидролитическое расщепление сложноэфирных связей, а кислотная – расщепление простых эфирных связей.

Выделение феруловой кислоты из гидролизованного сырья при проведении жидкостной экстракции (ЖЭ) осуществляли этилацетатом.

Ранее нами было показано, что наиболее эффективные и экономически целесообразные условия жидкостной экстракции феруловой кислоты из свекловичного жома предусматривают частичную декантацию водной фазы после гидролиза и последующую экстракцию суспензии этилацетатом, при этом соотношение растительного сырья, водной фазы и этилацетата должно составлять 1 : 13,5 : 13,5. Данный эффективный способ жидкостной экстракции позволяет снизить расход этилацетата и повысить содержание феруловой кислоты в выделяемой фракции до 8,92 мас. % по сравнению с экстрактом, который получали в соответствии со способом, описанным в литературе [3].

Однако известно, что жидкостные методы обладают низкой селективностью по отношению к конкретным компонентам. В связи с этим на кафедре биологии ФГБОУ ВО «Череповецкий государственный университет» (Российская Федерация) было проведено исследование применения метода СФЭ для выделения феруловой кислоты из отходов переработки сахарной свеклы на установке Rexo S-Series Reactor System. Подготовку сырья осуществляли путем применения щелочного и кислотного гидролиза, соотношение сырья и гидролизующего агента было таким же, как для ЖЭ (1 : 13,5). Также СФЭ подвергали и негидролизованное сырье, так как имелись сведения о возможности извлечения ФК без предварительного гидролиза [4]. Экстракцию проводили при давлении 165–170 атм, в качестве флюида использовали CO₂, в роли соразтворителя выступал 5%-й водный этанол (соотношение сырье : соразтворитель = 1 : 13,5) [4], температура и скорость потока составляли 46°C и 24 см³/мин соответственно. После проведения экстракции при 165–170 атм повышали давление в системе до 350 атм (предел для данного оборудования 400 атм). Собирали экстракт из приемника, а также оставшуюся жидкую фракцию в реакторе.

Из одного и того же сырья параллельно была проведена жидкостная экстракция ФК, условия которой описаны выше. Качественную идентификацию в полученных экстрактах осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах для ТСХ Kieselgel 60 F254 (Merck, США) в системе растворителей: вода : пропанол-2 : 25%-й водный раствор аммиака (1 : 8 : 1). Проявление пластин проводили в УФ-свете при длине волны 254 нм, а также в

парах йода. Идентификацию соединений осуществляли путем сравнения окраски пятна и показателя R_f в с окраской и показателем $R_f = 0,5$ стандартного образца ФК (Sigma, США).

Количественный анализ полученных экстрактов проводили на хроматографе Waters с масс-спектрометрическим детектором на колонке с обращенно-фазным силикагелем C18 Symmetry 250 \times 4,6 мм. Элюирование осуществляли смесью ацетонитрила и бидистиллированной воды (20 : 80), подкисленной муравьиной кислотой до pH = 2,45, в изократическом режиме со скоростью потока элюента 0,5 см³/мин.

Идентификацию ФК осуществляли по времени удерживания $t_R = 21,1$ мин, которое совпадало со временем удерживания стандартного образца феруловой кислоты, а также по УФ и масс-спектру в области положительных ионов, в котором наблюдался сигнал с $m/z = 195,55$, соответствующий молекулярному иону $[M + H]^+$, то есть феруловой кислоте. Количественное определение ФК осуществляли методом абсолютной калибровки при помощи графика, построенного по стандартным растворам ФК с концентрациями 0, 150, 550, 750, 1000 мкг/см³. Уравнение прямой при этом имело вид $y = 2316,372x + 253022,2$, коэффициент корреляции (R^2) равнялся 0,951.

Результаты количественного анализа феруловой кислоты в полученных экстрактах с применением СФЭ представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что проведение СФЭ без предварительного гидролиза исходного сырья не эффективно, феруловая кислота в полученных экстрактах не была обнаружена. Также было выявлено, что основное количество феруловой кислоты извлекается при давлении 165–170 атм, при его повышении до 350 атм наблюдается дальнейшее выделение ФК, основная часть ФК извлекается в приемник. Далее было проанализировано остаточное содержание ФК в сырье после проведения СФЭ. Для этого прогидролизованное сырье подвергли экстракции водной фазой и этилацетатом в соотношении 1 : 13,5 : 13,5, а непрогидролизованное сырье перед экстракцией предваритель-

но подвергали гидролизу. Результаты количественного определения, а также качественного анализа экстрактов по компонентному составу методом ТСХ представлены в табл. 2.

Таблица 1

Условия и количественные характеристики сверхкритической флюидной экстракции ФК

Давление при СФЭ и место сбора экстракта	Содержание ФК в экстракте, мас. %	
	с гидролизом сырья	без гидролиза сырья
165–170 атм, реактор	0,054	Не обнаружена
350 атм, реактор	0,046	
165–170 атм, приемник	13,002	
350 атм, приемник	8,460	
Итого в приемнике (165–350 атм)	10,025	

Как видно из табл. 2, сверхкритическая флюидная экстракция является более селективным методом по сравнению с методом традиционной жидкостной экстракции и позволяет извлекать ФК только с четырьмя сопутствующими компонентами, в то время как жидкостная экстракция осуществляет извлечение не менее 10 компонентов, включая ФК. Таким образом, метод СФЭ позволяет получать фракцию феруловой кислоты с чистотой 10,025 мас. %, что выше чем при использовании ЖЭ (8,92 мас. %). Однако, как видно из табл. 2, сверхкритическая флюидная экстракция феруловой кислоты из свекловичного жома обеспечивает ее выход в 66,5 раз ниже выхода экстракта, полученного традиционным жидкостным способом извлечения, и поэтому является неэффективной.

Закключение. Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, что наиболее эффективно и экономически целесообразно получать феруловую кислоту с применением способа жидкостной экстракции, предусматривающего частичную декантацию водной фазы после гидролиза и последующую экстракцию суспензии этилацетатом, при этом соотношение растительного сырья, водной фазы и этилацетата должно составлять 1 : 13,5 : 13,5.

Таблица 2

Сравнительная характеристика результатов сверхкритической флюидной и жидкостной экстракций феруловой кислоты из свекловичного жома

Критерий оценки	Используемый метод				
	ЖЭ	СФЭ			
		без гидролиза	остаток в сырье	с гидролизом	остаток в сырье
Выход ФК по отношению к сухому сырью, мас. %	0,266	ФК не обнаружено	0,209	0,004	0,049
Количество выделенных компонентов	10	–	–	4	–
Чистота получаемого экстракта, мас. %	8,92	10,025			

Данный способ экстракции позволяет получить экстракт с содержанием в нем ФК 8,92 мас. % и выходом 0,266 мас. % по отношению к сухому сырью. Несмотря на то, что селективность сверхкритической флюидной экстракции выше, было установлено, что она является неэффективной при выделении ФК из свеклович-

ного жома по сравнению с жидкостной экстракцией, так как выход ФК уменьшился в 66,5 раз. Полученные результаты могут быть использованы сахарными комбинатами Республики Беларусь и Российской Федерации в качестве основы для разработки технологий альтернативной утилизации отходов переработки сахарной свеклы.

Литература

1. Шемет С. Н., Брушко Н. В., Стасевич О. В. Определение феруловой кислоты в сахарной свекле и продуктах ее переработки // Тезисы докладов 80-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 1–12 февраля 2016 г. Минск, 2016. С. 64.
2. Брушко Н. В., Феськова Е. В., Стасевич О. В. Влияние условий жидкостной экстракции на выделение феруловой кислоты из свекловичного жома // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2017. № 1. С. 98–101.
3. Tilay A., Bule M., Kishenkumar J., Annapure U. Preparation of ferulic acid from agricultural wastes: it's improved extraction and purification // *Agricultural and food chemistry*. 2008. № 56. P. 7644–7648.
4. Gharoof K., AL-Juhaimi F. Y., Choi Y. H. Supercritical Fluid Extraction of Phenolic Compounds and Antioxidants from Grape (*Vitis labrusca* B.) Seeds // *Plant Foods Hum Nutr*. 2012. Vol. 67. P. 407–414.

References

1. Shemet S. N., Brushko N. V., Stasevich O. V. Determination of ferulic acid in sugar beetroot and its pulp. *Tezisy dokladov 80-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov* [Thesis of 80th scientific technical conference for higher-education teaching personnel, research scientist, PhD students]. Minsk, 2016, p. 64 (In Russian).
2. Brushko N. V., Feskova E. V., Stasevich O. V. The influence of liquid extraction conditions of the isolation of ferulic acid from sugar beet pulp. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemistry technologies, Biotechnology, Geoecology, 2017, no. 1, pp. 98–101 (In Russian).
3. Tilay A., Bule M., Kishenkumar J., Annapure U. Preparation of ferulic acid from agricultural wastes: it's improved extraction and purification. *Agricultural and food chemistry*, 2008, no. 56, pp. 7644–7648.
4. Gharoof K., AL-Juhaimi F. Y., Choi Y. H. Supercritical Fluid Extraction of Phenolic Compounds and Antioxidants from Grape (*Vitis labrusca* B.) Seeds. *Plant Foods Hum Nutr*, 2012, vol. 67, pp. 407–414.

Информация об авторах

Брушко Николай Владимирович – выпускник магистратуры кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kostik029345@mail.ru

Лось Вадим Анатольевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: los.vadim2011@yandex.by

Кутузов Михаил Николаевич – старший преподаватель кафедры биологии. Череповецкий государственный университет (162600, г. Череповец, пр-т Луначарского, 5, Вологодская обл., Российская Федерация). E-mail: kutuzov35@gmail.com

Стасевич Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: stasevich@belstu.by

Information about the authors

Brushko Nikolai Vladimirovich – graduate Master's degree student, the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kostik029345@mail.ru

Los Vadim Anatol'evich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: los.vadim2011@yandex.by

Kutuzov Michail Nicolaevich – Senior Lecturer, the Department of Biology. Cherepovets State University (5, Lunacharsky prospect, 162600, Cherepovets, Vologda region, Russian Federation). E-mail: kutuzov35@gmail.com

Stasevich Ol'ga Viktorovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: stasevich@belstu.by

Поступила 04.10.2017

УДК 621.926

П. Е. Вайтехович

Белорусский государственный технологический университет

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛЫ ДАВЛЕНИЯ АБРАЗИВНЫХ ЧАСТИЦ
НА ЛОПАСТИ РОТОРА-УСКОРИТЕЛЯ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ МЕЛЬНИЦЫ**

Проведен анализ силового воздействия на частицы измельчаемого материала при их движении вдоль лопастей ротора-ускорителя центробежной мельницы. Отмечено, что нормальное давление, а, соответственно, и трение о лопасть создается инерционными силами. Составлены уравнения движения частиц вдоль лопасти, по которым установлены изменения относительной скорости по их длине. Предложена методика расчета ее усредненных значений. По величине этой скорости рассчитаны инерционные силы для роторов с разной схемой установки лопастей. Установлено влияние конструктивных особенностей ротора и его скоростных характеристик на величину силы давления, которая оказывает решающее влияние на абразивный износ, обусловленный истирающим воздействием. Опробированный метод определения силы давления абразивных частиц на лопасти может стать важной составляющей комплексной модели расчета их износа.

Ключевые слова: мельница, ротор, лопасть, относительная скорость, инерционные силы, сила давления, абразивные частицы, износ.

P. Ye. Vaytekhovich

Belarusian State Technological University

**DETERMINATION OF PRESSURE FORCES ABRASIVE PARTICLES
TO THE BLADES OF THE ROTOR – ACCELERATOR CENTRIFUGAL MILL**

The analysis of the force action on the particles of comminuted material during their movement along the rotor blades of the centrifugal accelerator of the centrifugal mill. Noted that the normal pressure and, respectively, and the friction of the blade creates inertial forces. The equations of motion of a particle along the blade, which the changes of the relative velocity along their length. The methods of calculating the average values. The magnitude of this velocity is calculated inertial forces for rotors with different scheme of installation of the blades. The influence of design features of the rotor and its speed characteristics on the magnitude of the pressure force which has a decisive influence on the abrasive wear due to the abrasive impact. The tested method of determining the pressure forces abrasive particles to the blades may become an important component of a comprehensive model for the calculation of wear and tear.

Key words: mill, rotor, blade, the relative velocity, inertia force, pressure force, abrasive particles, wear.

Введение. Центробежные мельницы относятся к классу измельчителей ударного действия. Принцип их работы заключается в разгоне измельчаемого материала с помощью ротора-ускорителя до высокой скорости с последующим ударом об отбойную поверхность. Отечественным производителем таких мельниц является «НПО Центр» [1]. Это предприятие выпускает широкую гамму типоразмеров ударно-центробежных измельчителей разной производительности.

Научное и конструкторское подразделения «НПО Центр» постоянно занимаются совершенствованием помольных агрегатов и их основных узлов с целью повышения эффективности измельчения, снижения энергозатрат и абразивного износа элементов конструкции.

Одним из новшеств в последнее время стала замена изогнутых лопастей ротора-ускорителя на прямые. Они проще в изготовлении и обес-

печивают снижение удельного энергопотребления [2]. Но вместе с тем появляется дополнительная и весьма существенная проблема, связанная с повышением абразивного износа, особенно лопастей ускорителя. В связи с этим данная работа посвящена разработке одного из фрагментов методики расчета и прогнозирования абразивного износа в роторе-ускорителе с прямыми лопастями.

Основная часть. В зависимости от технологических потребностей в ударно-центробежных мельницах могут использоваться роторы с разными схемами установки таких лопастей (рис. 1).

В отличие от изогнутых лопастей, здесь не образуются слои самофутеровки. Весь материал, равномерно подаваемый в центральную часть ротора, под воздействием больших инерционных сил прижимается к лопастям и движется с увеличивающейся скоростью вдоль их

поверхности. Естественно, что на поверхности контакта возникают значительные силы трения и, как следствие этого, абразивный износ лопастей.

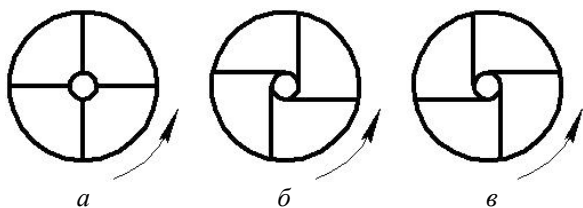


Рис. 1. Схема установки лопасти:
а – радиальные; б – повернутые по ходу вращения;
в – повернутые против вращения

По своей сути износ под воздействием истирания очень близок к процессу шлифования [3]. Из всех моделей шлифования наибольший интерес представляет модель Ходакова [4, 5]. Она основана на предположении, что одиночное зерно абразива, заглубившись в обрабатываемую поверхность под действием нормальной силы давления, снимает с металла стружку, поперечное сечение которой равно площади сегмента заглубления. Абсолютно аналогичное явление наблюдается и при движении прижатых к лопасти частиц измельчаемого материала в ударно-центробежной мельнице. Очевидно, что величина сегмента заглубления зависит от размера зерна и глубины его внедрения в обрабатываемую поверхность. Анализ зависимостей для определения заглубления [4] показал, что в качестве основного параметра в них фигурирует сила нормального давления.

Так по Герцу для случая внедрения абсолютно твердого шара в упругое полупространство

$$h = \sqrt[3]{\left[\frac{3F(1-\mu^2)}{4E}\right]^2 \frac{1}{\sqrt[3]{r_0}}}, \quad (1)$$

где F – сила давления; μ – коэффициент Пуассона; E – модуль упругости; r_0 – радиус зерна.

Хейфец для пластической деформации предложил формулу вида

$$h = \sqrt{\frac{F}{2\sigma_T}}, \quad (2)$$

где σ_T – предел текучести.

Приведенные формулы подтверждают, что при различных стадиях деформации решающее значение имеет величина силы давления. Отсюда возникает необходимость ее определения для конкретного случая движения абразивных частиц вдоль лопастей ротора-ускорителя центробежной мельницы. Сила давления появляется из-за воздействия инерционных сил в высокочастотном роторе. Определить ее можно

по анализу силовой схемы (рис. 2). Здесь рассмотрен случай, когда прямые лопасти установлены тангенциально и направлены по ходу вращения ротора.

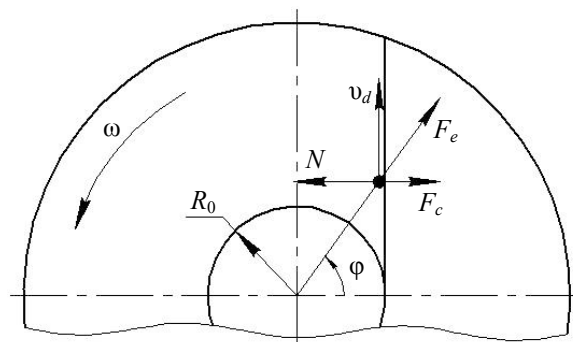


Рис. 2. Силовая схема

Сила давления частицы на лопасть F равна по модулю нормальной реакции N и противоположна ей по направлению. Согласно схеме

$$F = F_c + F_e \cos \varphi, \quad (3)$$

где F_c – кориолисова сила; F_e – переносная инерционная сила.

С учетом выражений для определения инерционных сил для лопастей, повернутых по ходу вращения (рис. 1, б):

$$F = 2m\omega v_d + m\omega^2 r \cos \varphi, \quad (4)$$

где m – масса частицы, кг; ω – угловая скорость ротора, рад/с; v_d – относительная скорость, м/с; r – текущий радиус, м.

Если движение рассматривается в полярной системе координат, то $\cos \varphi = R_0 / r$, где R_0 – начальный радиус установки лопастей, а относительная скорость

$$v_d = \sqrt{v_r^2 + v_\varphi^2} = \sqrt{\dot{r}^2 + r\dot{\varphi}^2}. \quad (5)$$

Для ротора с лопастями, повернутыми против хода (рис. 1, в), сила давления

$$F = 2m\omega v_d - m\omega^2 r \sin \varphi, \quad (6)$$

где $\sin \varphi = R_0 / r$.

В случае радиальных лопастей (рис. 1, а) инерционная переносная сила F_e направлена вдоль лопасти, и тогда $F = F_c$ или

$$F = 2m\omega v_d. \quad (7)$$

Причем здесь отсутствует угловое перемещение в относительном движении, и скорость $v_d = \dot{r}$.

Массу частицы измельчаемого материала, присутствующую во всех формулах для расчета силы давления, можно выразить через ее размер и плотность:

$$m = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho, \quad (8)$$

где r_0 – радиус частицы, м; ρ – плотность материала частицы, кг/м³.

Тогда окончательно эти формулы примут вид:

1) радиальные лопасти:

$$F = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho (2\omega v_d); \quad (9)$$

2) повернутые по ходу вращения:

$$F = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho (2\omega v_d + \omega^2 R_0); \quad (10)$$

3) повернутые против хода вращения:

$$F = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho (2\omega v_d - \omega^2 R_0). \quad (11)$$

Остается открытым вопрос об определении относительной скорости v_d . Метод ее расчета разработан ранее [6, 7] для решения задачи о скорости частиц на выходе из ротора. Она решалась на основе уравнений относительного движения, записанных в полярной системе координат с учетом трения по диску и лопасти. Движение, ограниченное соответствующей формой лопасти, сводилось к одному дифференцированному уравнению по радиальной координате.

Отличие данной задачи заключается в том, что здесь не надо учитывать трение частиц по диску. Расчетные уравнения для относительной скорости v_d при этом несколько упрощаются и принимают вид:

1) радиальные лопасти:

$$\dot{r} = -2f\omega\dot{r} + \omega^2 r; \quad (12)$$

2) повернутые по ходу вращения:

$$\begin{aligned} \dot{r} = & \frac{r}{1 - (R_0 / r)^2} - 2f\omega\dot{r} + \\ & + \omega^2 r - 2\omega \frac{r}{\sqrt{1 - (R_0 / r)^2}}; \end{aligned} \quad (13)$$

3) повернутые против хода вращения:

$$\begin{aligned} \dot{r} = & \frac{r}{1 - (R_0 / r)^2} - 2f\omega\dot{r} + \omega^2 r + \\ & + 2\omega \frac{r}{\sqrt{1 - (R_0 / r)^2}}, \end{aligned} \quad (14)$$

где f – коэффициент трения частицы о лопасти.

С использованием пакета прикладных программ Mathcad по уравнениям (12)–(14) проведены расчеты относительной скорости частиц для всех

трех схем установленных лопастей. При этом начальный радиус установки лопастей ротора составляет 80 мм, его диаметр – 460 мм. Угловая скорость оставалась неизменной – 440 рад/с. Результаты представлены на рис. 3 в виде графических зависимостей изменения относительной скорости по радиусу ротора (длине лопасти).

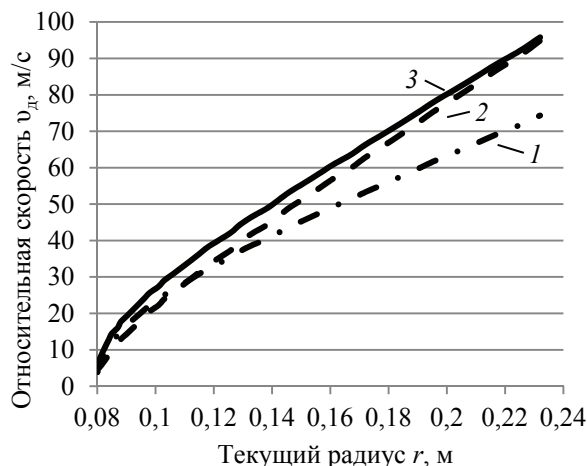


Рис. 3. Изменение относительной скорости по радиусу ротора:

1 – радиальные; 2 – повернутые по ходу; 3 – повернутые против хода

По зависимостям видно, что относительная скорость существенно изменяется по длине лопасти, увеличиваясь от начального значения почти до 100 м/с и более. Как показали расчеты для всех схем [6], изменение угловой скорости ротора в диапазоне 390–470 рад/с также не оказывает значимого влияния на нее. Относительная скорость при тангенциально установленных лопастях, повернутых как по ходу, так и против него, несколько выше чем радиальных. Имея все данные, можно вернуться к выполнению основной задачи – расчету силы давления по формулам (9)–(11). Результаты этой работы для угловой скорости 440 рад/с представлены на рис. 4.

Сила давления возрастает с увеличением радиуса ротора (длины лопасти). Ее значение для тангенциально установленных лопастей, повернутых вперед по направлению вращения выше, чем для двух других схем. При чем, на начальном участке сила давления для лопастей, повернутых против хода вращения, принимает отрицательное значение. Это свидетельствует о том, что на данном участке частицы вообще не соприкасаются с лопастью, они отрываются от лопасти инерционными силами.

При проведении инженерных расчетов вполне допустимо использовать усредненную по длине лопасти относительную скорость \tilde{v}_d , по которой затем определяются такие же значения сил давления и трения.

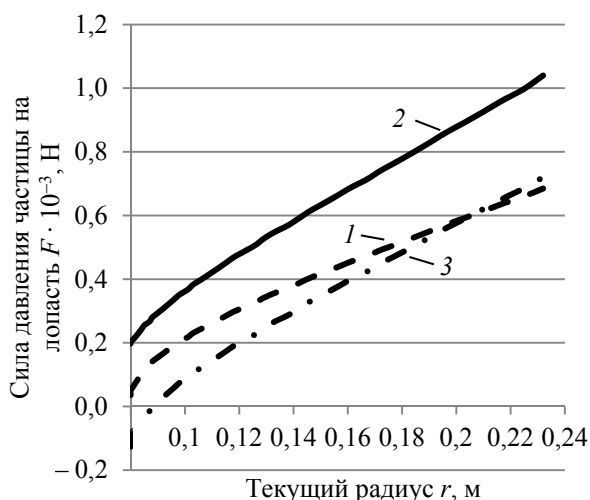


Рис. 4. Изменение силы давления по радиусу ротора:

1 – радиальные; 2 – повернутые по ходу;
3 – повернутые против хода

Эта скорость рассчитывается по формуле

$$\tilde{v}_d = \frac{\int_{R_n}^R v_d dr}{R - R_n}. \quad (15)$$

Функциональная связь $v_d = f(r)$ в виде эмпирической формулы устанавливается при математической обработке соответствующих расчетных зависимостей.

По результатам расчета несколькостораживает абсолютное значение силы давления, ее малая величина. Но следует учитывать, что эта сила определена для частиц диаметром $d_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ м. Предварительные расчеты показали, что площадь ее контакта с лопастью будет иметь порядок 10^{-12} м². В результате получим давление на лопасть примерно 10^8 Па = 10^2 МПа. Это довольно существенная величина для трения и абразивного износа.

Заключение. В работе предложена методика и алгоритм расчета силы давления частиц измельчаемого материала на лопасти ротора центробежной мельницы. Эта сила является преобладающим фактором абразивного износа. Установлено влияние конструктивных особенностей ротора и его скоростных характеристик на величину силы давления. Опробированный метод может стать одной из основных составляющих комбинированной модели расчета и прогнозирования абразивного износа в ударно-центробежных мельницах.

Литература

1. Бароха Э. Л., Воробьев В. В., Горобец А. В. Центробежные дробилки и мельницы ударного типа // Центробежная техника – высокие технологии: материалы 3-й Междунар. науч.-техн. конф. Минск, 9–10 сентября 2008 г. Минск, 2008. С. 5–15.
2. Таболич А. В., Иванов Е. Н., Бондаренко С. Н. Способы повышения износостойкости конструкции ускорителя центробежно-ударных мельниц ОАО «НПО Центр» // Переработка минерального сырья. Инновационные технологии и оборудование: материалы 6-й Междунар. науч.-техн. конф. Минск, 4–5 октября 2016 г. Минск, 2016. С. 9–14.
3. Байкалов А. Н. Введение в теорию шлифования материалов. Киев: Наукова думка, 1978. 207 с.
4. Ходаков Г. С. Механизм абразивного шлифования стекла // Оптико-механическая промышленность. 1985. № 5. С. 31–36.
5. Ходаков Г. С. Закономерности шлифования оптических материалов инструментом с монослойным распределением абразивных зерен // Оптико-механическая промышленность. 1985. № 8. С. 8–12.
6. Вайтехович П. Е., Гребенчук П. С., Таболич А. В. Модель движения материала в роторе-ускорителе центробежно-ударной дробилки // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 102–105.
7. Вайтехович П. Е., Гребенчук П. С., Таболич А. В., Верховодко А. А. Влияние конструктивных особенностей ротора на скорость измельчаемого материала в центробежно-ударных дробилках // Горная механика и машиностроение. 2017. № 2. С. 54–63.

References

1. Barokha E. L., Vorob'yev V. V., Gorobets. A. V. Centrifugal crushers and mills impact type. *Centrobezhnaya tekhnika – vysokie tekhnologii: materialy 3-y Mezhdunarodnoy naychno-tekhnicheskoy konferentsii* [Centrifugal equipment – high technologies: materials of 3rd international scientific and technical conference]. Minsk, 2008, pp. 5–15 (In Russian).
2. Tabolich A. V., Ivanov E. N., Bondarenko S. N. Ways of improving the durability of the design accelerator, centrifugal impactmills. Mineral Processing. *Innovatsionye tekhnologii i oborudovanie: materialy 6-y Mezhdunarodnoy naychno-tekhnicheskoy konferentsii* [Innovative technologies and equipment: proceedings of the 6th International scientific-technical conference]. Minsk, 2016, pp. 31–36 (In Russian).

3. Baykalov A. N. *Vvedenie v teoriyu shlifovaniya materialov* [Introduction to the theory of grinding of materials]. Kiev, Navukova dumka Publ., 1978. 207 p.

4. Khodakov G. S. the Mechanism of abrasive grinding of glass. *Optiko-mekhanicheskaya promyshlennost'* [Optical-mechanical industry], 1985, no. 5, pp. 31–36 (In Russian).

5. Khodakov G. S. Regularities of grinding of optical materials by tools with a monolayer distribution of the abrasive grains. *Optiko-mekhanicheskaya promyshlennost'* [Optical-mechanical industry], 1985, no. 5, pp. 8–12 (In Russian).

6. Vaytekhovich P. Ye., Grebenchuk P. S., Tabolich A. V. Model of the motion of material in the rotor – accelerator centrifugal impact crusher. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 3: Chemistry and technology of inorganic substances, pp. 102–105 (In Russian).

7. Vaytekhovich P. Ye., Grebenchuk P. S., Tabolich A. V., Verkhovodko A. A. Influence of design features of the rotor speed comminuted material in a centrifugal impact crusher. *Gornaya mekhanika i mashinostroenie* [Mining mechanics and engineering], 2017, no. 2, pp. 54–63 (In Russian).

Информация об авторе

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

Information about the author

Vaytekhovich Petr Yevgen'yevich – DSc (Engineering), 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: vpe51@mail.ru

Поступила 29.09.2017

УДК 678.4.023

Т. Н. Кухта¹, Н. Р. Прокопчук²¹ Институт БелНИИС² Белорусский государственный технологический университет**ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК
И ИХ ОТВЕРДИТЕЛИ (ОБЗОР)**

Выполнен анализ литературных данных по пленкообразователям и их отвердителям для порошковых красок. Рассмотрены термопластичные и термореактивные порошковые краски, технологии получения покрытий из них и их свойства, преимущества и недостатки. Термопластичные пленкообразователи – полимеры: полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, сополимеры этилена с винилацетатом, насыщенные полиэферы образуют покрытия без отвердителей, за счет фазового перехода: жидкий расплав – твердая пленка. Особое внимание уделено термореактивным олигомерам и отвердителям для них: эпоксидным, эпоксидно-полиэфирным (гибридным), акриловым, полиэфирным с концевыми функциональными карбоксильными группами. Приведены молекулярные структуры пленкообразующих олигомеров и отвердителей для них, схемы химических реакций их взаимодействия при нагревании с образованием пространственных макромолекулярных сеток, неплавких и нерастворимых, обеспечивающих повышенные декоративно-защитные, антикоррозионные, электроизоляционные свойства, атмосферостойкость, твердость, адгезию к металлам, долговечность. Показана перспективность создания и применения термореактивных олигомерных пленкообразователей.

Ключевые слова: порошковые краски, термопластичные и термореактивные пленкообразователи, отвердители, покрытия, свойства.

T. N. Kukhta¹, N. R. Prokopchuk²¹Institute BelNIIS²Belarusian State Technological University**POWDER PAINTS FILMING AND CURING AGENTS (REVIEW)**

The literature data on film-formers and their hardeners for powder paints are analyzed. Thermoplastic and thermosetting powder paints, technologies for obtaining coatings from them and their properties, advantages and disadvantages are considered. Thermoplastic film formers – polymers: polyethylene, polyvinyl chloride, polyamides, ethylene-vinyl acetate copolymers, saturated polyesters form coatings without hardeners, due to a phase transition: liquid melt-solid film. Particular attention is paid to thermosetting oligomers and hardeners for them: epoxy, epoxy-polyester (hybrid), acrylic, polyester with terminal functional carboxyl groups. Molecular structures of film-forming oligomers and hardeners for them, schemes of chemical reactions of their interaction during heating with the formation of spatial macromolecular networks, non-meltable and insoluble, providing enhanced decorative-protective, anticorrosive, electrical insulating properties, weather resistance, hardness, adhesion to metals, durability are presented. The prospects of creating and using thermoset oligomeric film-forming agents are shown.

Key words: powder paints, thermoplastic and thermoset film-forming agents, hardeners, coatings, properties.

Введение. Создание порошковых красок (ПК) и быстрое освоение их производства – одно из наиболее значимых достижений XX в. в лакокрасочной промышленности. Более быстрые темпы развития производства ПК по сравнению с жидкими свидетельствуют о их важности, большой значимости и перспективности.

ПК не только не уступают жидким лакокрасочным материалам по технологичности, удобству применения и эксплуатационным характеристикам покрытий, но во многом превосходят их [1].

Состав современных порошковых красок стал сложнее. Число компонентов красок возросло с 3–4 до 10 и более [2].

Порошковые лакокрасочные материалы – многокомпонентные дисперсные системы, состоящие из твердых частиц-пленкообразователей и разделяющей их среды – воздуха. Они могут быть непигментированными – лаками и пигментированными – красками. Наибольшее применение имеют краски, образующие непрозрачные (кроющие) покрытия тех или иных цветов.

Лаки используют там, где цвет покрытия не имеет существенного значения или по условиям эксплуатации необходимо, чтобы покрытие не закрывало фактуру покрываемой поверхности, например в мебельном производстве, при лакировании проводов, некоторых видов пластмасс и т. д.

Как и к жидким краскам, к порошковым предъявляется ряд требований; главные из них – способность к тонкослойному нанесению на поверхность и формированию покрытий, обладающих комплексом необходимых свойств.

Имея близкие с жидкими красками состав (по сухому остатку) и назначение, ПК, однако, существенно отличаются от них по свойствам. Эти отличия вытекают из разного их физического состояния. Если традиционные жидкие краски – растворы и дисперсии – типичные жидкие тела, и для их оценки используются показатели и методы, свойственные жидкому состоянию вещества, то порошковые лакокрасочные материалы относятся к группе твердых (порошковых) тел; для них характерны иные свойства и идентификация осуществляется методами, типичными для твердого (порошкообразного) состояния вещества [3].

Законы, по которым перемещаются частицы в порошковых телах, отличны от законов течения жидкостей. Подвижность порошков гораздо меньше, чем жидкостей, она не зависит от температуры. В них по-разному передается давление [4, 5].

Как любые порошковые тела, ПК относятся к дисперсионным системам, являясь грубыми дисперсиями [6].

То, что в ПК в качестве дисперсионной (разделяющей частицы) среды выступает воздух, а не растворитель или вода, как это имеет место в жидких лакокрасочных материалах, делает их технически, экологически и экономически выгодными в применении. ПК поэтому условно относят к материалам со 100%-ным сухим остатком [3].

Наиболее типичными компонентами порошков для покрытий являются: пленкообразующие вещества (смолы, отвердители, при необходимости – ускорители) [7].

Основная часть. Пленкообразователи (полимеры, олигомеры) составляют основу порошковых красок и во многом определяют их свойства и свойства готовых покрытий [1].

Сами по себе полимеры, за редким исключением, невозможно использовать в производстве ЛКМ, так как предварительно их необходимо перевести в форму, пригодную для переработки. Поэтому изготавливают органические растворы и дисперсии или водные растворы и дисперсии, где тонко распределенные полимеры пригодны для переработки в виде более или менее низковязких жидкостей. Однако существует еще одна возможность: распределение полимеров в воздухе, то есть образование аэрозолей. Стабильные аэрозоли во многом похожи на жидкости, в первую очередь они должны быть подвижными, чтобы обеспечить их подачу и нанесение. Полученные таким способом так

называемые порошковые ЛКМ обладают преимуществом при нанесении и пленкообразовании, так как практически не выделяют органических компонентов. Пленкообразователи измельчаются до порошкообразного состояния доступными техническими методами. Полученные порошки должны оставаться стабильными при обычных условиях хранения. Они образуют стабильные аэрозоли, т. е. эффективно переходят в псевдосжиженное состояние.

Самым распространенным и практически единственным методом нанесения является электростатическое распыление, поэтому аэрозоли должны обладать хорошими диэлектрическими свойствами, хорошо принимать заряд. Они плавятся в определенном температурном диапазоне и имеют вязкость расплава, которая обеспечивает хороший розлив ЛКМ. Величина значений температур стеклования и размягчения обеспечивает возможность измельчения связующего или композиции на доступном мелющем оборудовании до порошкообразного состояния, т. к. во время этого процесса происходит выделение тепла. Затем порошок просеивают до определенного гранулометрического состава, в результате получается стабильный при хранении продукт. Во время получения и хранения необходимо соблюдать определенный температурный режим. Так как в случае связующих для порошковых ЛКМ хорошая растворимость не имеет значения, предпочтительными являются частично кристаллические структуры. Хотя у них температура размягчения выше, при повышении температуры кривая вязкости становится практически вертикально падающей. Температурный диапазон и вязкость плавления порошковых ЛКМ взаимосвязаны с реакцией сшивки. Перед отверждением расплав хорошо растекается, обеспечивая формирование гладкого покрытия [8].

В зависимости от молекулярной массы применяемые пленкообразователи могут быть полимерами, олигомерами и мономерами. Наибольшее применение в порошковых красках получили полимеры-термопласты кристаллической и аморфной структуры и реакционноспособные олигомеры-реактопласты. Твердые (кристаллические) мономеры по экономическим соображениям пока не нашли промышленного применения, хотя покрытия на их основе представляют значительный практический интерес.

Достоинством термопластов как пленкообразователей является стабильность получаемых на их основе композиций, быстрое (в течение нескольких минут) формирование покрытий, доступность.

Покрытия из многих термопластов, однако, имеют низкую адгезионную прочность, поэтому приходится ее улучшать.

В отличие от термопластов, реактопласты образуют неплавкие и нерастворимые покрытия с повышенной адгезионной прочностью.

Вследствие низкой вязкости их расплавов создаются условия для получения тонких покрытий с хорошим декоративным внешним видом, аналогичных покрытиям из жидких красок. Время формирования таких покрытий, а равно как и стабильность исходных составов при хранении, определяется их реакционной способностью. Как правило, существующие промышленные составы на реактопластах имеют большее время отверждения, чем составы на термопластах. Тем не менее, благодаря комплексу ценных свойств получаемых покрытий и более низкой температуре их формирования предпочтение отдается термореактивным пленкообразователям [3].

При выборе полимера следует учитывать, что у химически отверждающихся пленкообразователей должно быть точно сбалансировано соотношение температуры стеклования, средней молекулярной массы, средней функциональности и реакционной способности. Используемые полимеры должны позволять расплавить композицию в экструдере так, чтобы в этот момент не произошло образования полимерной сетки. Кроме того, полимер в расплаве не должен спекаться, образовывать агломераты при хранении, а при горячей сушке должен плавиться таким образом, чтобы расплав, растекаясь по поверхности, образовывал пленку хорошего качества до завершения реакции отверждения. Поэтому в качестве пленкообразователей для порошковых ЛКМ целесообразно использовать аморфные полимеры с температурой стеклования 40–50°C и высокой молекулярной массой, содержащие функциональные группы, за счет взаимодействия которых при высокой температуре протекает отверждение [7].

Классификация красок по типу пленкообразователя в основном исходит из названия полимера или олигомера, входящего в их состав [9].

Состав пленкообразователей для порошковых красок пока нельзя признать широким по сравнению с тем, на котором базируется производство жидких ЛКМ. Основную долю выпуска составляют полиэфирные, эпоксидные и гибридные составы. В меньшем объеме производятся полиакрилатные, полиуретановые [10].

Термопластичные пленкообразователи. Термопласты, обладая свойством обратимого плавления, при нагревании выше температуры плавления образуют на подложке пленку, которая после охлаждения превращается в покрытие. В настоящее время к термопластичным порошковым ЛКМ предъявляются следующие требования:

- сохранение твердого состояния при нормальной температуре;
- стабильность при хранении при нормальной и повышенной (до 40°C) температуре без образования комков;
- вязкость расплава должна позволять образовывать пленку;
- хорошая адгезия к различным подложкам;
- хорошая совместимость с пигментами.

Термопласты при температурах использования порошковых ЛКМ обладают очень высокой вязкостью расплава, что приводит к образованию ПК слишком большой толщины (более 100 мкм). Другим недостатком термопластичных порошковых ЛКМ является ограниченная диапазоном размягчения пленкообразователя возможность температурного воздействия, а также требующий более высоких затрат способ размола, так как в связи с высокой пластичностью термопластов его приходится производить при охлаждении. К более высоким затратам при работе с термопластичными ЛКМ приводит и большая толщина получаемых покрытий. Еще одним недостатком термопластов является их невысокая адгезия к окрашиваемым поверхностям и вследствие этого необходимость введения в рецептуру ЛКМ специальных добавок, повышающих адгезионную прочность [9]. Их применяют преимущественно для получения покрытий функционального назначения: химически стойких, противокоррозионных, антифрикционных, электроизоляционных.

Пленкообразователями для термопластичных ПК в основном [7] являются следующие полимеры: полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, сополимеры этилена с винилацетатом, насыщенные полиэфирные.

Термопластичные ПК применяют для получения покрытий, к декоративным свойствам которых не предъявляются высокие требования.

ПК на основе **полиэтилена** дешевы, их наносят чаще всего на установках кипящего слоя, покрытия формируют при температурах 240–250°C. Для некоторых подложек необходимо грунтование поверхности. Нестабилизированные покрытия неатмосферостойки, склонны к старению и растрескиванию.

Порошковые краски на основе **полиамидов** (чаще всего используют полиамид-12 – продукт полимеризации лауринлактама) наносят в кипящем слое. Для их пленкообразования требуются температуры 250–270°C. Получаемые покрытия твердые, абразивостойкие, с более высокой атмосферостойкостью, чем полиэтиленовые, однако они склонны к пожелтению и могут адсорбировать воду. Из термопластичных ПК их применяют чаще всего.

ПК на основе **поливинилхлорида** содержат пластификатор, за счет чего образуют эластичные покрытия, также склонные к пожелтению. ПВХ-краски дешевы, их наносят чаще всего способом электростатического распыления, покрытия формируют при 250–260°C. Для многих подложек необходимо применение грунтовок.

ПК на основе **сополимера этилена с винилацетатом**, как и полиэтиленовые, наносят в кипящем слое, температура формирования покрытий составляет 200–260°C. Покрытия отличаются хорошей адгезией, эластичностью, коррозионной стойкостью и высокой атмосферостойкостью [7].

Термопластичные насыщенные полиэфир. Линейные полиэфир на основе ароматических дикарбоновых кислот можно также использовать в качестве порошковых смол. Так как они практически не несут реакционноспособных групп, они не могут сшиваться. Из-за высокой температуры стеклования они хорошо переходят в порошкообразную форму. В отличие от использования в жидких органосодержащих ЛКМ, здесь применение находят и частично кристаллические полиэфир. Для отверждения покрытия, нанесенного чаще всего методом электростатического распыления, требуются достаточно высокие температуры (240–400°C).

Полученные покрытия имеют хорошую адгезию, они эластичные, стойкие к воздействию воды и достаточно стойкие к атмосферным воздействиям [8].

Термореактивные пленкообразователи. Термореактивные полимеры применяют преимущественно для получения покрытий функционального назначения: химически стойких, противокоррозионных, антифрикционных, электроизоляционных.

Реактопласты, используемые в составе термоотверждаемых порошковых ЛКМ, после завершения химической реакции отверждения, протекающей при нагревании, утрачивают свои первоначальные термопластичные свойства и больше не могут быть повторно расплавлены под воздействием высоких температур. Пространственная полимерная сетка может образовываться в результате реакции полимеризации или поликонденсации [9].

Термореактивные краски служат для получения как функциональных покрытий, так и защитно-декоративных. Для получения покрытий функционального назначения наиболее широко применяют эпоксидные составы. Их наносят слоями 100–150 мкм на нагретую поверхность в аппаратах кипящего слоя (многократно чередуя нагрев и погружение в порошок) или струйным распылением. Так наносят покрытия на роторы и статоры электродвигате-

лей, на трубы (снаружи и изнутри), металлическую арматуру, проволоку, сетку, катушки.

Основная доля потребления термореактивных красок, однако, приходится на защитно-декоративные покрытия, для которых внешний вид наиболее важен. Такие покрытия обычно имеют небольшую толщину (25–100 мкм). Наиболее распространенный способ их нанесения – электростатическое распыление. Трудно перечислить все области применения этих покрытий. В качестве примера можно указать окрашивание бытовой техники (холодильники, стиральные машины и т. д.), защиту авто- и мотодеталей, изделий хозяйственного назначения, а также лакирование металлических и других изделий [12].

Для формирования качественного покрытия на основе реактопластов необходимы достаточно высокая температура отверждения, а также хорошее смачивание и качество окрашиваемой поверхности. Существенным препятствием для обеспечения достаточной стабильности при хранении (отсутствия слеживаемости) реактопластов является необходимость обеспечения определенной температуры плавления и низкой вязкости расплава, требуемой для достижения хорошего растекания [9].

Эпоксидные олигомеры. Это первый тип олигомеров для ПК, появившихся на рынке в середине XX в. Основным сырьем для их получения служат ароматические (диановые) смолы с молекулярной массой 1500–3000, температурой стеклования 50–65°C и температурой размягчения (по методу Меттлера) 80–100°C. Реже применяют смолы на основе бисфенола F и новولاков.

Традиционные эпоксидные смолы способны отверждаться различными отвердителями за счет реакции полиприсоединения, при этом не образуются какие-либо побочные продукты реакции. Благодаря этому даже в толстых слоях покрытия однородные. В качестве отвердителей находят применение следующие соединения: дициандиамида (также его замещенные и производные), полифенолы, ангидриды кислот.

Дициандиамида (рис. 1) представляет собой кристаллическое вещество ($T_{пл} = 209–212^\circ\text{C}$, NH-эквивалентная масса 21 г/моль), которое из-за плохой растворимости в эпоксидных смолах вводят в состав порошковых красок в виде очень мелкого порошка. В отличие от аминов, используемых в жидких лакокрасочных материалах, дициандиамида менее реакционноспособен, поэтому требует применения катализаторов. Часто вместо него используют замещенные дициандиамида (арилбисуанида), так как они более активны. Если дициандиамида отверждает эпоксидную смолу в течение 15–30 мин при 185–220°C,

то его замещенные продукты – в течение 10–15 мин при 150–180°C. NH_x -группы дициандиамида или его производных взаимодействуют с оксирановым кольцом эпоксидного пленкообразователя по реакции полиприсоединения.

Дициандиамид имеет до пяти подвижных атомов водорода, однако его эффективная реакционная способность невысока. Возможно, что дициандиамид каталитически действует на самоотверждение эпоксидных смол, при этом образующиеся ОН-группы цепи реагируют с концевыми эпоксидными группами. Поэтому необязательно иметь стехиометрическое количество дициандиамида, чтобы обеспечить отверждение эпоксидной смолы. Например, для отверждения относительно низкомолекулярной твердой эпоксидной смолы требуется 3–5% (по массе) дициандиамида.

Фенольные отвердители. Ими могут быть как фенолы, например бисфенол А, так и их аддукты с эпоксидными смолами. Реакционно-способными группами в этих соединениях могут быть как метилольные (резольные смолы), так и фенольные гидроксилы (новолачные смолы). Активность резольных смол выше, чем новолачных.

Так как фенольные ОН-группы не очень активны, для отверждения необходимы высокие температуры или применение катализаторов. Эффективными катализаторами являются замещенные имидазолы (например, 2-метилимидазол). Торговые марки фенольных отвердителей часто имеют в своем составе такие катализаторы.

Катализированные системы отверждаются в течение 10–20 мин при 130–160°C. Катализатор ускоряет также самоотверждение эпоксидных

смол. Поэтому катализированные фенольные отвердители применяют в количествах, меньших, чем стехиометрическое. Механизм отверждения схематично представлен на рис. 2.

Ангидридные отвердители сначала реагируют с гидроксильными группами эпоксидных смол с образованием сложноэфирных мостиков или свободных карбоксильных групп.

Последние могут реагировать с эпоксидными группами с получением β -гидроксизэфиров, образуя пространственную структуру. Реакция схематично представлена на рис. 3.

Наиболее распространенным ангидридным отвердителем является пиромеллитовый ангидрид, его часто комбинируют с тримеллитовым ангидридом. Кроме того, в качестве отвердителей применяют аддукты тримеллитового ангидрида. Для ускорения реакции используют амины и амидины (например, 2-фенилимидазолин). При этом количество применяемого ангидрида меньше стехиометрически рассчитанного.

Покрытия из эпоксидных порошковых красок, содержащих указанные отвердители, обладают высокой адгезией к металлам и хорошими защитными свойствами. Они сочетают высокую твердость с достаточной эластичностью, химически стойки, однако склонны к пожелтению, а под воздействием атмосферы теряют блеск и «мелят». Эти покрытия применяют в основном для эксплуатации внутри помещений, в частности для окрашивания изделий машиностроения, металлической мебели, домашней техники, емкостей, труб, а также для электроизоляции. Краски в основном наносят распылением в электрополе, однако их можно наносить и на установках в кипящем слое [11].

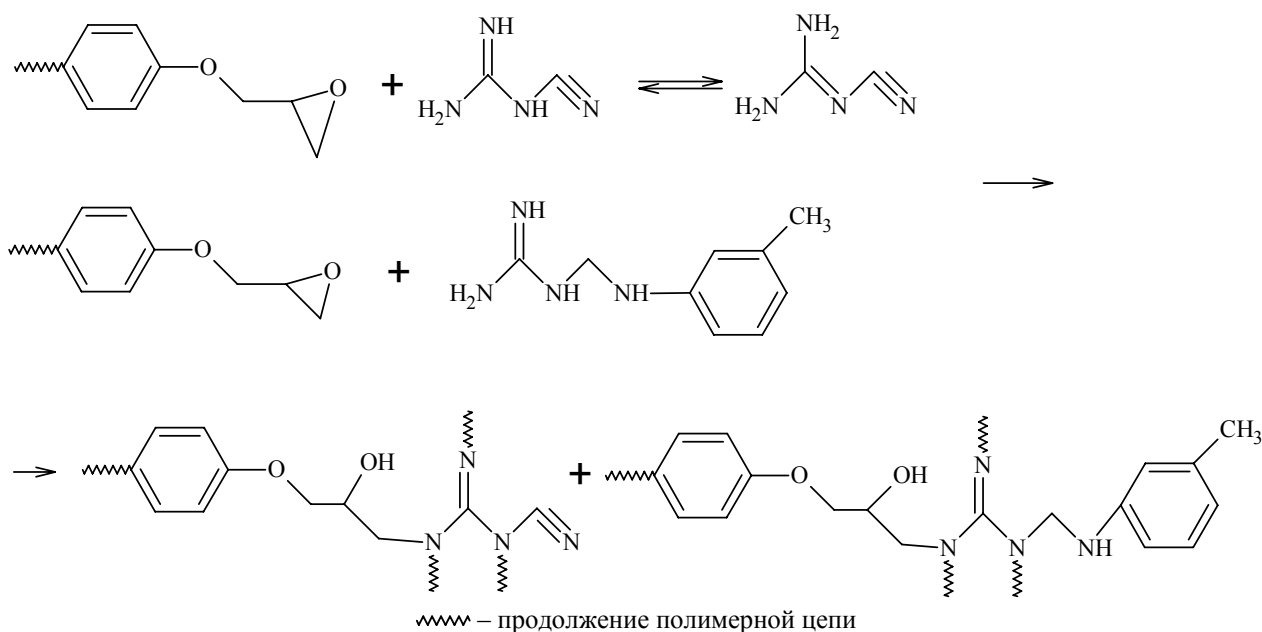


Рис. 1. Схема реакции взаимодействия эпоксидной смолы с дициандиамидом и толуилбисгуанидом

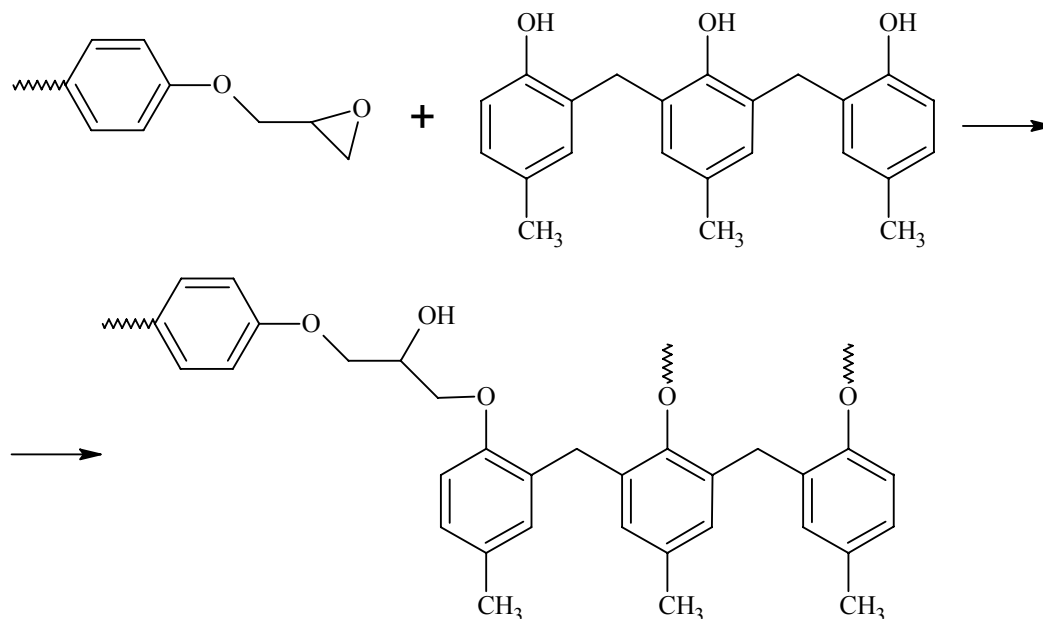


Рис. 2. Схема реакции отверждения эпоксидных смол фенольными новолачными смолами

Эпоксидно-полиэфирные (гибридные) пленкообразователи. Представляют собой смесь эпоксидной и полиэфирной смол. Последняя содержит свободные карбоксильные группы. Обе смолы должны иметь температуру стеклования не ниже 50°C , поэтому полиэфир является продуктом взаимодействия ароматических карбоновых кислот и относительно короткоцепных полиспиртов.

Схема реакции отверждения представлена на рис. 4.

Соотношение полиэфира и эпоксидной смолы в смеси составляет 70 : 30 – 50 : 50.

Стехиометрическое соотношение эпоксида ($m_{\text{эпоксид}}$) и полиэфира ($m_{\text{полиэфир}}$) рассчитывается по функциональным группам, исходя из кис-

лотного числа полиэфира (к. ч.) и эпоксиэквивалента эпоксида (эп. экв):

$$m_{\text{эпоксид}} / m_{\text{полиэфир}} = (\text{к. ч.} \cdot \text{эп. экв}) / 56\ 100.$$

Так как кислотные группы полиэфира реагируют не только с эпоксидными группами с образованием β -гидроксиэфиров, но и катализируют самоотверждение эпоксидной смолы, используют небольшой избыток эпоксидной смолы. Реакция карбоксильных и эпоксидных групп катализируется фосфинами, солями фосфония, третичными аминами, а также органическими солями металлов, которые традиционно применяют в реакциях этерификации и переэтерификации. Температура отверждения в зависимости от катализатора составляет $140\text{--}200^{\circ}\text{C}$.

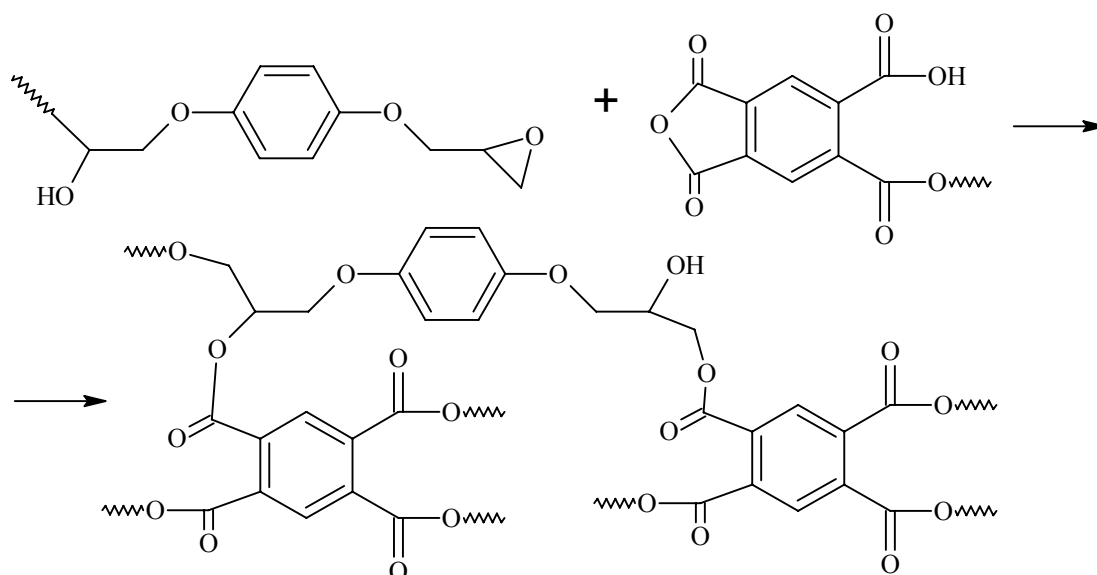


Рис. 3. Схема реакции отверждения эпоксидных смол ангидридами кислот

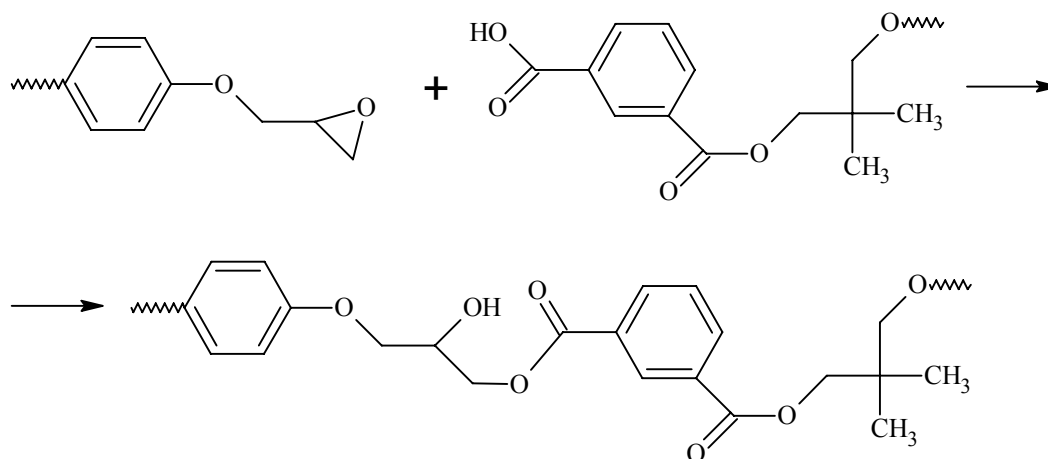


Рис. 4. Схема реакции взаимного отверждения эпоксидной смолы и карбоксилсодержащего полиэфира

Эпоксидно-полиэфирные (гибридные) краски – самые распространенные в Европе среди порошковых материалов. Предпочтительным методом нанесения является электростатическое распыление. Покрытия на основе этих красок обладают комплексом ценных свойств. Несмотря на пониженную по сравнению с эпоксидными покрытиями коррозионную и химическую стойкость, они более атмосферостойки и менее склонны к пожелтению. В них хорошо сочетаются высокая твердость с хорошей эластичностью.

Применение гибридных составов допускается для наружных покрытий (металлическая садовая мебель, емкости различного назначения). Однако предпочтительно их используют для окрашивания бытовой техники, металлической мебели, полок, деталей оборудования и швейных машин, пылесосов, велосипедов, мопедов и других преимущественно металлических изделий.

Порошковые ЛКМ из карбоксилсодержащих полиэфиров и эпоксидных смол находят широкое применение в сфере промышленной окраски. Их используют для окрашивания стиральных машин, холодильников и другой бытовой техники, нагревательных приборов, деталей станков, металлических полок, решеток, резервуаров и металлической садовой мебели. Причем пигментированные системы с соотношением компонентов 70 : 30 обладают достаточно высокой атмосферостойкостью [11].

Полиакриловые пленкообразователи. Получают на основе полимеров и сополимеров алкилакрилатов. Для обеспечения необходимой температуры стеклования сокомпонентами в сополимерах могут быть акрилаты, метакрилаты (например, метилметакрилат) или стирол. Смолы должны содержать различные функциональные группы, позволяющие отверждать их с образованием покрытий. Порошковые краски производят

на основе акриловых смол с эпоксидными, карбоксильными и гидроксильными группами.

Для их получения используют акриловые смолы с относительно небольшой молекулярной массой, получаемые, как правило, полимеризацией в растворе с последующим испарением (вакуумной отгонкой) растворителя. Поэтому такие смолы достаточно дороги. Более дешевый метод их синтеза – полимеризация в массе. Однако из-за ряда побочных реакций при синтезе и не совсем подходящего молекулярно-массового распределения акриловые смолы требуемого качества получить не удалось.

Полиакриловые порошковые краски по области применения конкурируют с полиэфирными. Так как они более дорогие, их выпускают в меньших количествах и используют в тех случаях, когда от покрытий требуется особенно хороший внешний вид и высокая атмосферо- и химическая стойкость [11].

Более других распространены полиакриловые краски на основе эпоксидно-акриловых смол (или глицидилсодержащих полиакрилатов), представляющих собой сополимеры с мономерами, содержащими эпоксидные группы. Практически во всех случаях при сополимеризации в качестве сомономера используется глицидилметакрилат (рис. 5).

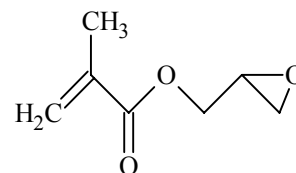


Рис. 5. Структурная формула глицидилметакрилата

Эпоксидно-акриловые смолы получают сополимеризацией в растворе. После вакуумной

дистилляции (отгонки растворителя) твердую смолу измельчают. Для изготовления порошковой краски полученный порошок смешивают с отвердителем, пигментами и необходимыми добавками, смесь экструдуют, измельчают и просеивают.

Отвердителями для эпоксиакрилатов являются высшие поликарбоновые кислоты (например, додекандикарбоновая кислота, азелаиновая кислота) и ангидриды поликарбоновых кислот. При получении покрытий ангидриды сначала взаимодействуют с гидроксильными группами; образующиеся при этом карбоксильные группы реагируют с эпоксидными группами. При этом в смоле образуются β-гидроксиды эфиры, способные в свою очередь снова взаимодействовать с ангидридами. Реакция отверждения схематично представлена на рис. 6.

Возможно отверждение не только по эпоксидным группам, но и за счет гидроксильных групп, образующихся при присоединении карбоновой кислоты к эпоксидно-акриловой смоле (например, блокированными полиизоцианатами).

Описанные реакции отверждения покрытий протекают при температурах 140–160°C. Это позволяет применять данные порошковые материалы для серийного окрашивания автомобилей с сохранением принятого по технологии режима отверждения покрытий.

Покрытия на основе эпоксидно-акриловых смол и таких отвердителей, как алифатические и ароматические поликарбоновые кислоты и их производные, отличаются хорошей атмосферной и химической стойкостью, высокой твердостью и блеском, устойчивостью к пожелтению. Их предпочтительно применяют для получения атмосферостойких непигментированных (лаковых) и пигментированных покрытий

для серийного окрашивания автомобилей и других видов транспорта [11].

Полиакриловые порошковые краски можно получать не только на основе эпоксидно-акриловых смол, но и на других полиакриловых пленкообразователях с разными функциональными группами. Определенный интерес представляют карбоксил- и гидроксилсодержащие полиакрилаты.

Акриловые смолы, содержащие карбоксильные группы, получают полимеризацией в массе. Они имеют относительно высокую молекулярную массу, кислотное число 50–80 мг КОН/г и температуру размягчения 100–130°C.

Отвердителями для них, как и для карбоксилсодержащих полиэфиров, служат триглицидилизоцианурат, глицидиловые эфиры поликарбоновых кислот, гидроксилалкиламида, эпоксидные смолы [13]. При отверждении этих пленкообразователей эфирами поликарбоновых кислот или гидроксилалкиламидами образуются свето- и атмосферостойкие покрытия.

Акриловые смолы, содержащие карбоксильные группы, хорошо зарекомендовали себя в красках по металлу для наружного применения. Температуры их отверждения выше, чем эпоксидно-акриловых порошковых красок, и составляют 170–200°C.

Другими пленкообразователями для порошковых красок являются полиакрилаты, содержащие гидроксильные группы. Для их отверждения, как и для ОН-полиэфиров, пригодны блокированные полиизоцианаты (тримеры изофорондиизоцианата, блокированные ε-капролактамом) или полиуретдионы. Порошковые краски на их основе образуют покрытия, которые по атмосферостойкости значительно превосходят аналогичные полиэфирные покрытия. Главный недостаток этих красок – высокая стоимость [7].

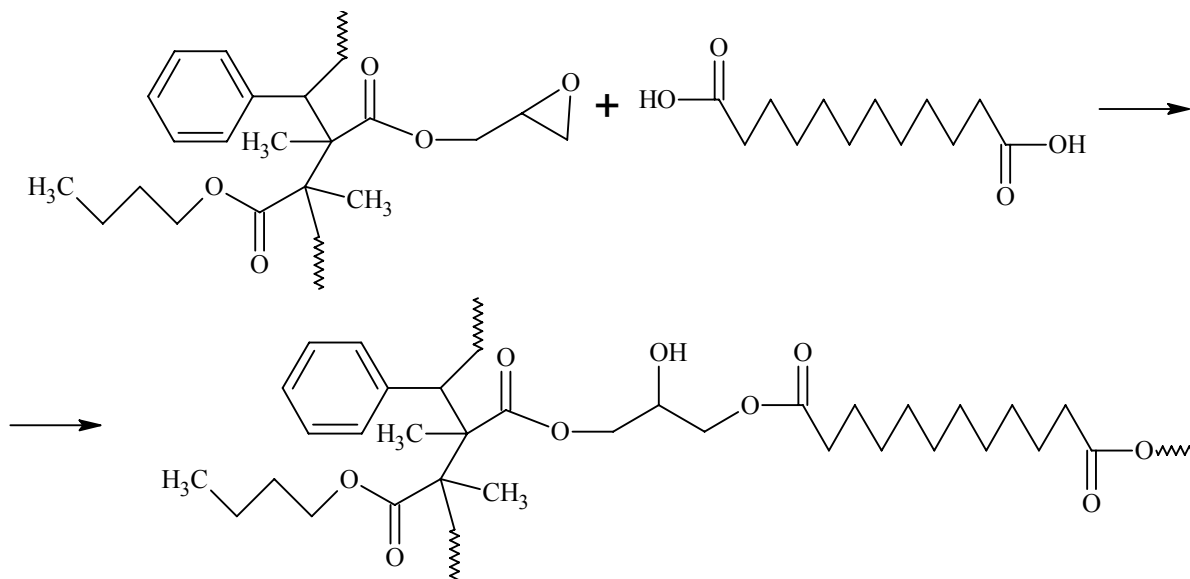


Рис. 6. Схема реакции отверждения эпоксидно-акриловых смол поликарбоновыми кислотами

Карбоксилсодержащие полиэфирные смолы.

Основой полиэфирных красок, как и гибридных, являются карбоксилсодержащие полиэфиры. В качестве отвердителя для них в течение длительного времени применяют триглицидилизотиоцианурат (рис. 7) [7, 14, 15, 16].

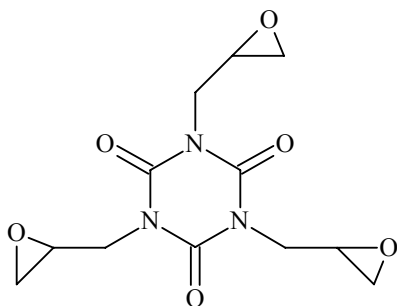


Рис. 7. Структурная формула триглицидилизотиоцианурата

Триглицидилизотиоцианурат (ТГИЦ) отличается от эпоксидной смолы на основе бисфенола А более высокой реакционной способностью. Торговая марка ТГИЦ имеет эп. экв = 100–108, температуру плавления 88–98°C. Для отверждения 90 ч. полиэфира с к. ч. = 50 мг КОН/г требуется 10 ч. (по массе) ТГИЦ [11].

Доступный для переработки триглицидилизотиоцианурат имеет эквивалентную эпоксидную массу 100–108 г/моль и благоприятный интервал температур плавления: 88–98°C. Он намного более реакционноспособный, чем ароматические эпоксидные смолы [8].

Сложные полиэфиры [17], пригодные для сшивки триглицидилизотиоциануратом, в большинстве случаев имеют относительно низкое кислотное число (25–50 мг КОН/г), однако проявляют тенденцию к повышению средней молекулярной массы (2000–4000 г/моль). Метод присоединения ангидрида используют редко, преимущественно их получают из терефталевой и изофталевой кислот в результате неполной этерификации и прекращения реакции конденсации при повышенном кислотном числе. Некоторые из таких полиэфиров, представленных в продаже, называют также особым классом связующих, не содержащих тримеллитового ангидрида. Сложные полиэфиры и триглицидилизотиоцианурат чаще всего комбинируют в стехиометрическом количественном отношении.

Для отдельных полиэфиров с кислотным числом 35 мг КОН/г (эквивалентная масса COOH тогда равна 1603 г/моль) соотношение компонентов составляет примерно 93 : 7 с ТГИЦ. При выборе полиэфира с более высоким кислотным числом и использовании большего количества триглицидилизотиоцианурата, понижается температура стеклования. В целом температура

стеклования полиэфиров для проведения сшивки должна быть выше (более 60°C), чем у полиэфиров, сшиваемых эпоксидными смолами.

Покрытия, полученные на основе комбинации карбоксилсодержащего полиэфира и ТГИЦ, обладают хорошей атмосферостойкостью и не выцветают. Они достаточно твердые и одновременно эластичные, и обладают относительно высокой стойкостью к воздействию различных химических веществ. Поэтому их предпочитают использовать в атмосферостойких порошковых покрытиях [8].

Однако отвердитель ТГИЦ относится к токсичным веществам. Триглицидилизотиоцианурат вызывает раздражение слизистых оболочек, оказывает сенсibilизирующее и мутагенное действие (группа 2 веществ, вредных для здоровья).

В качестве альтернативы ТГИЦ для отверждения карбоксилсодержащих полиэфиров в порошковых красках используют глицидиловые эфиры терефталевой (диглицидиловые эфиры) и тримеллитовой кислот (триглицидиловые эфиры). Их смешивают и получают продукт, готовый к продаже. Эквивалентная эпоксидная масса композиции равна 141–154 г/моль, средняя функциональность 2,3 на моль, диапазон температуры размягчения 30–102°C. Так как триглицидилтримеллитат является жидким веществом, а диглицидилтерефталат – кристаллическим, и смесь образует своего рода эвтектику, вязкость расплава ниже, чем у других отвердителей (11,5 мПа · с при 100°C, ТГИЦ 320 мПа · с).

Из-за повышенной эквивалентной массы для стехиометрической сшивки необходимо использовать большее количество отвердителя (например, 92 : 8 для полиэфира с кислотным числом 35 мг КОН/г). Так как глицидиловый эфир вызывает понижение температуры стеклования, сшиваемые полиэфиры должны иметь более высокую температуру размягчения. Функциональные группы глицидиловых эфиров менее реакционноспособны, чем эпоксидные группы ТГИЦ [8].

Такие порошковые ЛКМ тоже обладают хорошей атмосферостойкостью.

Другой отвердитель карбоксилсодержащих полиэфиров – β -гидроксиалкиламид, у которого β -гидроксильные группы при индуктивном эффекте амидной группы вступают в реакцию с карбоксильными группами при низких температурах как «нормальные» гидроксильные группы. В ассортименте торговых продуктов представлены N,N,N',N' -(тетра-2-гидроксиэтил)-диамид адипиновой кислоты и N,N,N',N' -(тетра-2-гидроксипропил)-диамид адипиновой кислоты (рис. 8).

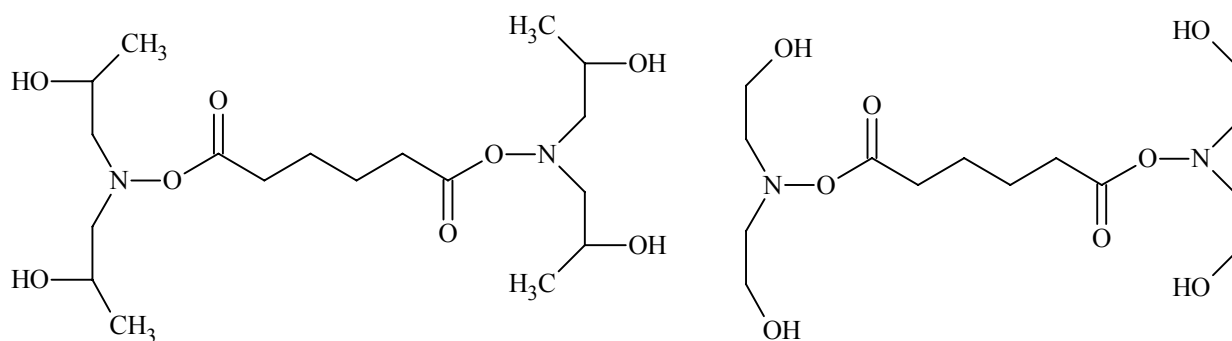


Рис. 8. Структурная формула N,N,N',N' -(тетра-2-гидроксипропил)-диамид адипиновой кислоты и N,N,N',N' -(тетра-2-гидроксиэтил)-диамид адипиновой кислоты

Так как при данной реакции этерификации происходит отщепление воды, в качестве добавок необходимо использовать специальные пластификаторы и деаэраторы. Это относится, прежде всего, к толстослойным покрытиям, у которых в противном случае после горячей сушки могут появиться на поверхности дефекты в виде булавочных проколов. В принципе, здесь можно использовать те же сложные полиэфиры, которые отверждают ТГИЦ, или глицидиловые эфиры. Покрытия на основе карбоксилсодержащих полиэфиров и β -гидроксиалкиламинов хоть и являются атмосферостойкими, но стойкость к воздействию воды и кислот у них ниже, и из-за амидной структуры они склонны к пожелтению [8].

Известна композиция, содержащая смесь частиц полиэфира с карбоксильными группами, способная взаимодействовать между собой, причем полиэфир имеет температуру стеклования $30\text{--}85^\circ\text{C}$ и кислотное число, равное $20\text{--}80$. Композиция в расчете на 100% полиэфира содержит $6\text{--}8\%$ ТГИЦ в качестве агента сшивания, причем ТГИЦ частично заменен на средство на основе β -гидроксиалкиламида [18].

Покрытия, полученные из такого состава, атмосферостойки и не склонны к пожелтению. Они имеют высокую твердость и относительно хорошо противостоят воздействию химических сред, поэтому такие составы широко используют для окрашивания изделий наружного применения.

В последнее время отвердитель ТГИЦ вошел в число токсичных веществ и запрещен для применения в современных материалах. Вместо него разработаны альтернативные, менее токсичные продукты. К ним относятся прежде всего глицидиловые эфиры ароматических поликарбоновых кислот, например, глицидиловые эфиры терефталевой и тримеллитовой кислот (рис. 8).

Несмотря на то, что эти соединения менее активны, чем ТГИЦ, с их применением образуются покрытия, близкие по свойствам покрытиям, отвержденным ТГИЦ.

В качестве отвердителей используют и другие классы соединений. Например, эффективно реагируют с карбоксильными группами 3-гидроксиламины алифатических дикарбоновых кислот. Эти продукты малотоксичны, характеризуются относительно высокими температурами плавления (120°C) и не пригодны для низкотемпературного формирования покрытий. Технически доступным отвердителем является тетраakis-2-гидроксиалкиладипинамид (рис. 10) [13].

Взаимодействие β -гидроксиламинов с карбоксильными группами протекает по реакции поликонденсации с выделением воды. Реакционная вода должна испаряться без нарушения покрытий, что ограничивает толщину пленки. Покрытия с их применением отверждаются в течение $8\text{--}40$ мин при $150\text{--}200^\circ\text{C}$. Они обладают столь же высокой атмосферной стойкостью, как и покрытия с ТГИЦ.

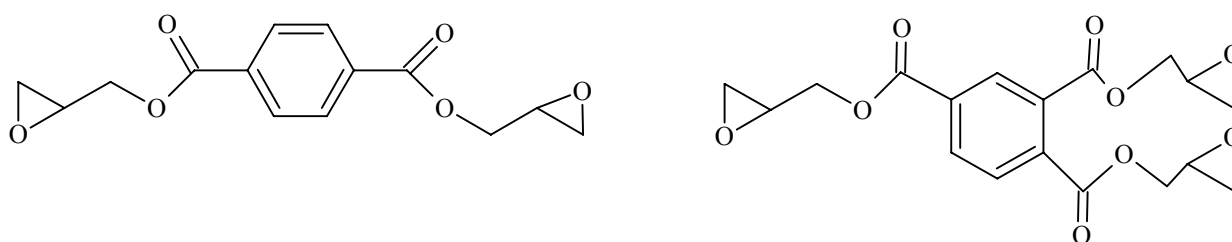


Рис. 9. Отвердители для порошковых полиэфирных красок

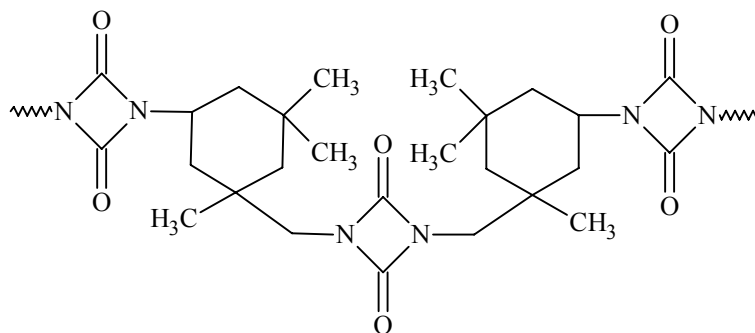


Рис. 10. Структурная формула полиуретдиона на основе изофорондиизоцианата

Полиэфир-уретановые пленкообразователи. Другой группой полиэфирных материалов являются пленкообразователи на основе гидроксилсодержащих полиэфиров, отверждаемые блокированными полиизоцианатами. Эти полиэферы имеют относительно низкие значения гидроксильного числа (25–60 мг KOH/г) и, как правило, высокую температуру размягчения. В качестве блокированных полиизоцианатов особенно распространено применение аддуктов изофорондиизоцианата. Есть два метода блокирования таких полиизоцианатов: ϵ -капролактамом или получением полиуретдионов (рис. 10).

Блокированные ϵ -капролактамом полиизоцианат-аддукты реагируют с гидроксильными группами полиэфира при 160–180°C с образованием полимеров трехмерного строения. ϵ -капролактамы в значительной части остаются в пленке, играя роль желатинирующего пластификатора, улучшающего растекание расплава. Другая часть его испаряется.

Для увеличения эффективности полиизоцианатов как отвердителей применяют катализаторы отверждения, например, соли олова.

Получаемые покрытия эластичны и обладают высокой химической и атмосферостойкостью. Их применяют для получения высококачественных однослойных покрытий.

Полиуретдионы не содержат блокирующих агентов. Под влиянием уже упомянутых катализаторов при температуре выше 170°C они расщепляются на диизоцианаты, которые реагируют с гидроксильными группами полиэфира. При этом практически отсутствуют продукты распада, что исключает загазованность атмосферы и опасность образования дефектов в пленке. Свойства получаемых покрытий аналогичны, как и при использовании блокирующих систем [8].

Несмотря на значительный прогресс в развитии химии и технологии порошковых красок, особенно в последнюю четверть XX в., все еще остается немало проблем как в отношении разработки новых более качественных материалов,

так и совершенствования технологии получения покрытий. В перспективе предполагается разработка красок для покрытий со специальными свойствами, особенно материалов для наружного окрашивания автомобилей, которые не уступали бы по декоративным и эксплуатационным свойствам покрытиям на основе жидких органорастворимых красок. В настоящее время успешно проводятся разработки автомобильных порошковых красок и покрытий, обеспечивающих получение специальных эффектов.

Важной задачей является улучшение растекания расплавов в тонких слоях. Ее решение заключается не только в оптимизации состава красок, но и в разработке технологии получения тонкодисперсных порошков, одновременно сыпучих и способных к псевдооживлению.

Решаются вопросы применения порошковых красок для нанесения на другие подложки, а именно, древесину и пластмассы. Для этого необходимо снизить температуру отверждения. Для этих целей разработаны порошковые краски УФ- и высокоскоростного теплового отверждения. Все еще остается проблема получения тонкослойных (20–30 мкм) и толстослойных (до 500 мкм) покрытий при одноразовом нанесении и др.

Заключение. Проведенный анализ литературных данных по пленкообразователям и их отвердителям для порошковых красок показал, что пленкообразователи подразделяют на термопластичные полимеры и терморреактивные олигомеры. Термопластичные: полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, сополимеры этилена с винилацетатом, насыщенные полиэферы образуют покрытия без отвердителей, за счет фазового перехода: жидкий расплав – твердая пленка. Эти покрытия преимущественно химстойкие, антифрикционные, но не обладают высокими декоративными свойствами и атмосферостойкостью. Терморреактивные олигомеры: эпоксидные смолы (отвердители для них: дициандиамида, полифенолы, ангидриды кислот), эпоксидно-полиэфирные (гибридные) –

смеси эпоксидной и полиэфирной смол со свободными карбоксильными группами (реакция карбоксильных и эпоксидных групп катализируется фосфинами, третичными аминами, органическими солями металлов), акриловые смолы с эпоксидными карбоксильными и гидроксильными группами (отвердители для них: поликарбоновые кислоты и их ангидриды), карбоксилсодержащие полиэфирные смолы (отвердители триглицидилизоцианурат, примид) образуют покрытия за счет реакций полимеризации или

поликонденсации пленкообразователей с отвердителями при нагревании с образованием пространственных макромолекулярных сеток, неплавких и нерастворимых. Термореактивные покрытия превосходят термопластичные по защитно-декоративным, электроизоляционным свойствам, твердости, атмосферостойкости, долговечности, химстойкости, по адгезии к металлам. Сырьевая база для производства смол и отвердителей расширяется, объемы их производства постоянно возрастают.

Литература

1. Яковлев А. Д. Актуальные вопросы технологии порошковых лакокрасочных материалов и покрытий // ЛКМ. 2004. № 4. С. 2–24.
2. Яковлев А. Д., Ильиных А. В. Поговорим о порошковых красках // Промышленная окраска. 2015. № 1. С. 35–39.
3. Яковлев А. Д. Порошковые краски. Л.: Химия, 1987. 216 с.
4. Клейн Г. К. Строительная механика сыпучих тел. М.: Стройиздат, 1977. 256 с.
5. Андрианов Е. И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. М.: Химия, 1982. 256 с.
6. Прокопчук Н. Р., Шутова А. Л., Казаков П. П. Химия и физика пленкообразующих веществ. Минск: БГТУ, 2014. 365 с.
7. Stoye D., Freitag W. Paints, coatings and solvents. New York: Basel: Cambridge; Tokyo: Wiley-VCH, 1998. 423 p.
8. Пот У. Полиэфиры и алкидные смолы / пер. с нем. Л. В. Казаковой. М.: Пэйнт-Медиа, 2009. 232 с.
9. Яковлев А. Д. Современные порошковые лакокрасочные материалы // ЛКМ. 2004. № 1–2. С. 2–24.
10. Spyrou E. Powder Coatings. Chemistry and Technology. Vincentz Network, 2012. 380 p.
11. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М.: Пэйнт-Медиа, 2007. 237 с.
12. Яковлев А. Д. Порошковые краски. Технология покрытий / пер. с англ. СПб.: Промкомплект, Химиздат, 2001. 256 с.
13. Moran D. K., Verlaak J. M. I. Acid-Functional Acrylic Resins in Acrylic Hybrid Powder Coatings // Modern Paint and Coatings. 1993. P. 23.
14. Budnowski M. Herstellung und Eigenschaften der diastomeren Triglycidylisocyanurate // Chemie. Nr. 80. 1968. S. 851–852.
15. Kittel H. Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen. Stuttgart: Hirzel Verlag, 1998. 624 s.
16. Stoye D., Freitag W. Lackharze Chemie, Eigenschaften und Anwendung. München: Carl Hanser Verlag, 1996. 477 s.
17. Термореактивный материал для покрытий: пат. 2249605 РФ, МПК 7 С 09 D 5/03, 133/06, 167/00, 177/06 / К. Андерс, Р. Альберт; заявитель «ЭМС-Хеми АГ» (Швейцария). № 01/00938; заявл. 29.01.2001; опублик. 10.04.2005 // Официальный бюл. нац. центра интеллектуал. собственности. 2005. № 10.
18. Порошковая лакокрасочная композиция: пат. 696240 Швейцария, МПК 7 С 08 G, 63/00; Koike Nobuyuki, Kuwahara Shojiro; Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. N 960925; заявл. 12.10.2004; опублик. 20.03.2007.

References

1. Yakovlev A. D. Actual issues of technology of powder paints and coatings. *LKM* [Russian coatings journal], 2004, no. 4, pp. 2–24 (In Russian).
2. Yakovlev A. D., Il'inykh A. V. Let's talk about powder paints. *Promyshlennaya okraska* [Industrial painting], 2015, no. 1, pp. 35–39 (In Russian).
3. Yakovlev A. D. *Poroshkovyye kraski* [Powder paints]. Leningrad, Khimiya Publ., 1987. 216 p.
4. Kleyn G. K. *Stroitel'naya mekhanika syrachikh tel* [Granular materials structural mechanics]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1977, 256 p.
5. Andrianov Ye. I. *Metody opredeleniya strukturno-mekhanicheskikh kharakteristik poroshkoobraznykh materialov* [Methods for determining the structural and mechanical characteristics of powdery materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1982. 256 p.

6. Prokopchuk N. R., Shutova A. L., Kazakov P. P. *Khimiya i fizika plenkoobrazuyushchikh veshchestv* [Chemistry and Physics of Film-Forming Substances]. Minsk, BGTU Publ., 2014. 365 p.
7. Stoye D., Freitag W. *Paints, coatings and solvents*. New York: Basel: Cambridge; Tokyo: Wiley-VCH, 1998. 423 p.
8. Poth U. *Polyester und Alkydharze*. Vincentz Network, Hannover, 2014. 256 p. (Russ. ed.: Kazakova L. V., Zhechev S. S., Sakharova L. A. *Poliefiry i alkidnye smoly*. Moscow, Paint-Media Publ., 2009. 232 p.).
9. Yakovlev A. D. Modern Powder Paint and Coating Materials. *LKM* [Russian coatings journal], 2004, no. 1–2, pp. 2–24 (In Russian).
10. Spyrou E. Powder Coatings. Chemistry and Technology. Vincentz Network, 2012. 380p.
11. Müller B., Poth U. *Lackformulierung und Lackrezeptur*. Vincentz Network, Hannover, 2005. 300 p. (Russ. ed.: Yakovlev A. D. *Lakokrasochnye materialy i pokrytiya. Printsipy sostavleniya retseptur*. Moscow, Paint-Media Publ., 2007. 237 p.).
12. Liberto N. *Powder Coating. The Complete Finisher's Handbook*. The Powder Coatings Institute, 1999. 419 p. (Russ. ed.: Yakovlev A. D. *Poroshkovye kraski. Tekhnologiya pokrytiy*. St. Petersburg, Promkomplekt Publ., 2001. 256 p.).
13. Moran D. K., Verlaak J. M. I. Acid-Functional Acrylic Resins in Acrylic Hybrid Powder Coatings. *Modern Paint and Coatings*, 1993, p. 23.
14. Budnowski M. Preparation and Properties of Diastomeric Triglycidylisocyanurates. *Chemie* [Chemistry], no. 80, 1968, pp. 851–852.
15. Kittel H. *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*. Stuttgart, S. Hirzel Verlag Publ., 1998. 624 s.
16. Stoye D., Freitag W. *Lackharze Chemie, Eigenschaften und Anwendung*. München, Carl Hanser Verlag Publ., 1996. 477 P. [In German]
17. Kaplan A., Raykh A. *Termoreaktivnyy material dlya pokrytiy* [Thermosetting coating material]. Patent RF, no. 2249605, 2010.
18. Nobuyuki K., Shojiro K. Powder paint and varnish composition. Patent CH, no. 696240, 2004.

Информация об авторах

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных и композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Кухта Татьяна Николаевна – заведующая научно-исследовательским отделом полимерных материалов. Институт БелНИИС (220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 15Б, Республика Беларусь). E-mail: kuhta_tatiana@mail.ru

Information about the authors

Prokopchuk Nikolai Romanovich – corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Kukhta Tatiana Nikolaevna – Head of the Scientific Research Department of Polymer Materials. Institute BelNIIS (15B, F. Skoriny str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuhta_tatiana@mail.ru

Поступила 02.10.2017

УДК 678.728.026

Е. П. Усс, Ж. С. Шашок, А. В. Касперович, О. А. Кротова
Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРА
НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ОЛИГОМЕРНЫХ СРЕДАХ**

Исследовано влияние модификации эластомерных композиций в среде низкомолекулярного полиэтиленоксида на деформационно-прочностные свойства резин. Для проведения испытаний использовались наполненные эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18, а также комбинации синтетических полиизопренового (СКИ-3) и полибутадиенового (СКД) каучуков, предназначенные для производства резиновых виброизоляторов для автотракторной техники. Модификацию осуществляли путем погружения вулканизованных до заданной степени вулканизации образцов резины в ненапряженном состоянии в среду жидкого полиэтиленоксида и выдерживали при температуре $(140 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение различных промежутков времени. Определение деформационно-прочностных характеристик полученных образцов осуществляли на разрывной машине Тензометр Т 220 DC. Выявлены зависимости изменения упруго-прочностных свойств вулканизатов, а также показателя относительной остаточной деформации сжатия от природы полимерной матрицы и от продолжительности модификации.

Установлено, что модификация наполненных эластомерных композиций на основе каучуков различной природы в среде низкомолекулярного полиэтиленоксида способствует увеличению условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве резин, а также позволяет снизить значение показателя относительной остаточной деформации сжатия. Выявлено оптимальное время проведения процесса модификации, обеспечивающее получение вулканизатов с наилучшим комплексом деформационно-прочностных свойств.

Ключевые слова: каучук, эластомерная композиция, модификация, полиэтиленоксид, деформационно-прочностные свойства.

E. P. Uss, Zh. S. Shashok, A. V. Kasperovich, O. A. Krotova
Belarusian State Technological University

**THE INFLUENCE OF POLYMER NATURE ON PROPERTIES
OF ELASTOMER COMPOSITIONS MODIFIED
BY OLIGOMERIC ENVIRONMENTS**

Influence of modification of elastomer compositions in the environment of low molecular weight polyethylene oxide on deformation and strength properties of rubbers are investigated. For testing was used, filled elastomer compositions based on butadiene-nitrile rubber BNKS-18, as well as combinations of synthetic polyisoprene (SKI-3) and polybutadiene (SKD) rubbers, designed the production of rubber vibration isolators for tractors. The modification was carried out by keeping of rubber samples cured to a predetermined degree in the unstressed condition in the environment of liquid polyethylene oxide at temperature of $(140 \pm 2)^\circ\text{C}$ at different time. Determination of deformation and strength characteristics of modified samples was carried out on a tensile testing machine Tensometer T 220 DC. It was found the revealed dependences of change of elastic and strength properties and compression set of vulcanizates from nature of polymer matrix and modification time.

It is established that the modification of filled elastomeric compositions based on rubbers of different nature in the environment of low molecular weight polyethylene oxide contributes to increase the conditional tensile strength and elongation at break of rubbers, and also reduces the value of its compression set. It was found the optimum time of the modification process, ensuring the obtaining of vulcanizates with the best set of deformation and strength properties.

Key words: rubber, elastomer composition, modification, polyethylene oxide, deformation and strength properties.

Введение. Получение высококачественных резинотехнических изделий является важнейшей проблемой в резиновой промышленности. Одним из наиболее эффективных способов повышения качества резин является их модифи-

цирование в жидких олигомерных средах. Применение олигомерных модификаторов полифункционального действия позволяет улучшать в целом комплекс свойств эластомерных материалов. В качестве перспективных модификаторов

широко используются поверхностно-активные вещества, представляющие собой дифильные вещества и отличающиеся структурой полярной и неполярной части молекул (гипофильно-липофильным балансом). Характерным свойством ПАВ является их способность адсорбироваться на границе раздела фаз. При этом молекулы ПАВ вследствие дифильного строения могут адсорбироваться как на полярных, так и на неполярных адсорбентах, ориентируясь в поверхностном слое различным образом. Природа поверхности при этом радикально изменяется, и наиболее общим следствием этого процесса является понижение поверхностного натяжения. Покрывая поверхность твердых тел тончайшими адсорбционными слоями, ПАВ позволяют при введении их в систему в весьма малых количествах резко изменять условия взаимодействия фаз и ход физико-химических процессов [1–3].

Другим ценным свойством ПАВ является их способность к самопроизвольному мицеллообразованию в растворах [4]. Так, мицеллообразование в неводных средах происходит под действием сил притяжения между полярными группами ПАВ и взаимодействия углеводородных радикалов с растворителем. Образующиеся мицеллы обращенного вида содержат внутри полярные группы, окруженные слоем из углеводородных радикалов. Вследствие мицеллярной структуры ПАВ в растворах способны к сольubilизации, что улучшает растворимость веществ, нерастворимых в данном растворителе. При сольubilизации в растворах неионогенных ПАВ, например полиэтиленоксидов, молекулы сольubilизата располагаются на поверхности мицелл среди беспорядочно изогнутых полиоксиэтиленовых цепей [5].

Резиновая смесь является гетерогенной системой, поэтому использование в ее составе ПАВ приводит к улучшению распределения и диспергирования труднорастворимых порошкообразных компонентов смесей, таких как вулканизующие агенты, ускорители серной вулканизации, оксид цинка, модификаторы и др., регулированию межфазных взаимодействий на границах раздела фаз при образовании действительного агента вулканизации и т. д., вследствие чего изменяются и некоторые свойства вулканизатов [6–8]. В связи с этим применение олигомерных поверхностно-активных веществ в качестве модифицирующих сред для эластомерных композиций на основе полярных и неполярных каучуков с целью улучшения комплекса их свойств является актуальным направлением исследовательских работ.

Основная часть. Цель данной работы – сравнительный анализ деформационно-прочност-

ных свойств эластомерных композиций на основе каучуков различной природы, модифицированных в среде низкомолекулярного полиэтиленоксида.

Объектами исследования являлись наполненные эластомерные композиции на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, предназначенные для производства резиновых виброизоляторов для автотракторной техники. Наполненные композиции на основе синтетического бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18 нашли широкое применение в производстве уплотнительных резинотехнических изделий, работающих в условиях контакта с нефтепродуктами. Образцом сравнения являлись немодифицированные образцы композиций на основе полярных и неполярных каучуков, полностью свулканизованные в прессе при температуре $(142 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Модифицирование эластомерных композиций в жидкой среде осуществляли следующим образом: вначале образцы композиций вулканизовали в прессе при температуре $(142 \pm 2)^\circ\text{C}$ до достижения минимальной степени вулканизации, при которой образцы обладали необходимой каркасностью, монолитностью и свободно извлекались из пресс-формы без нарушения их геометрических размеров. При данной степени вулканизации прогнозировали наибольшее проникновение среды в объем резины. Затем образцы выдерживали в ненапряженном состоянии в среде модификатора при температуре $(140 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 30–90 мин. Температура модифицирования для эластомерных композиций, содержащих полиизопреновый каучук, свыше 150°C нецелесообразна ввиду использования серной вулканизующей системы в данной композиции. Повышение температуры модифицирования может вызвать реверсию вулканизации композиций, которая объясняется распадом и перегруппировкой полисульфидных поперечных связей, а также деструкцией молекулярных цепей каучука и приводит к ухудшению ряда механических свойств резин [9].

В качестве модифицирующих сред использовали низкомолекулярный полиэтиленоксид с молекулярной массой 400 (ПЭО 400). Низкомолекулярный полиэтиленоксид относится к неионогенным поверхностно-активным веществам. Дифильные молекулы таких ПАВ состоят из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными, но неионогенными группами на конце, обуславливающими растворимость этих веществ. ПЭО 400 является нетоксичным, имеет приемлемые физико-химические свойства, характеризуется доступностью сырья, простотой

синтеза и низкой стоимостью, что делает его перспективным модификатором для эластомеров. ПЭО 400 представляет собой бесцветную вязкую жидкость [10].

Деформационно-прочностные характеристики образцов определяли на разрывной машине Тензометр Т 220 DC в соответствии с ГОСТ 270–75. Способность вулканизатов сохранять эластические свойства после старения в сжатом состоянии оценивали по величине относительной остаточной деформации сжатия (ООДС) по ГОСТ 9.029–74 в течение $(24 \pm 0,5)$ ч при температурах $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ для резин на основе комбинации СКИ-3 + СКД и $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ для резин на основе БНКС-18.

В ходе проведенных ранее исследований эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков было установлено [11, 12], что при их термомодифузионном модифицировании в среде ПЭО 400, во-первых, происходит адсорбция поверхностно-активных молекул полиэтиленоксида на участках поверхности эластомерного материала. Во-вторых, происходит последующая диффузия молекул ПЭО в поверхностные слои материала за счет его структурной неоднородности и, в-третьих, вследствие наличия градиента концентрации формируется градиентная структура, различающаяся характером распределения модификатора между поверхностным слоем и объемом материала.

Параметр растворимости δ , $(\text{МДж}/\text{м}^3)^{0,5}$, часто используется для предсказания растворимости полимера в различных органических растворителях, а также предварительной оценки совместимости полимеров друг с другом или с пластификатором. Условия смешения полимеров наиболее благоприятны, если энтальпия смешения стремится к нулю, что возможно при максимальной близости параметров растворимости смешиваемых компонентов, и характеризуются параметром совместимости β [13–16]:

$$\beta = (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (1)$$

где δ_1 и δ_2 – параметры растворимости смешиваемых компонентов.

В то же время данное соотношение параметров растворимости полимера и пластификатора не всегда имеет прогнозируемый характер, поскольку отражает только ван-дер-ваальсовы взаимодействия и не учитывает специфических межмолекулярных взаимодействий функциональных групп полимера и растворителя.

Таким образом, разность значений параметров растворимости полиэтиленоксидов и исследуемых каучуков может являться мерой их способности к совмещению (диспергированию). Следует отметить, что чем больше различия в параметрах растворимости компонентов,

тем хуже совместимость. При этом при значениях $\beta = 0 \pm 0,5$ можно считать полимеры хорошо совместимыми [15, 16]. Если диспергаторы, пластификаторы имеют сродство к полимеру, то они самопроизвольно проникают в полимер, т. е. происходит процесс набухания [17].

Для оценки термодинамического сродства полиэтиленоксидов с исследуемыми каучуками были найдены значения их параметров растворимости (табл. 1) путем теоретического расчета по методу Смолла исходя из условных величин энергий взаимодействия различных групп атомов, входящих в состав основного звена молекулярной цепи полимера в соответствии с уравнением [18]:

$$\delta = \frac{\rho \cdot \sum F}{M}, \quad (2)$$

где ρ – плотность ПЭО, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\sum F$ – сумма мольных констант взаимодействия атомных группировок, входящих в элементарное звено, $(\text{Дж} \cdot \text{м}^3)^{0,5}/\text{моль}$ [19]; M – молекулярная масса мономерного звена, $\text{кг}/\text{моль}$.

В табл. 1 представлены значения параметров растворимости и совместимости для систем «каучук – полиэтиленоксид».

Таблица 1

Параметры растворимости и совместимости для систем «каучук – ПЭО»

Полимер	δ , $(\text{МДж}/\text{м}^3)^{0,5}$	β , $\text{МДж}/\text{м}^3$
БНКС-18	18,2	0,36
СКИ-3	16,9	0,49
СКД	17,2	0,16
ПЭО 400	17,6	–

Параметры растворимости каучуков БНКС-18, СКИ-3 и СКД соответственно равны 18,3, 16,9 и 17,2 $(\text{МДж}/\text{м}^3)^{0,5}$. Сопоставление параметров растворимости олигомеров (табл. 1) с эластомерами показывает, что ПЭО с молекулярной массой 400 термодинамически совместим со всеми исследуемыми каучуками: БНКС-18, СКИ-3 и СКД. При этом система «ПЭО – СКД» имеет минимальный параметр совместимости β , равный $0,16 \text{ МДж}/\text{м}^3$.

Таким образом, на основании рассчитанных данных можно предположить, что молекулы модифицирующей среды, термодинамически совместимой с эластомерами, диффундируя в поверхностные слои образцов резины, будут образовывать однофазную систему, что, по видимому, может положительно сказаться на прочностных свойствах вулканизатов [13].

Показатели прочностных свойств характеризуют способность материала сопротивляться

разрушению под действием механических напряжений. При этом прочностные показатели резин зависят от типа каучука, состава резиновой смеси, степени вулканизации, распределения и типа поперечных связей, условий испытаний и т. д. [20]. В табл. 2 представлены основные физико-механические показатели исследуемых резин.

На основании проведенных исследований установлено, что с увеличением времени модифицирования образцов резин на основе бутадиен-нитрильного каучука в среде низкомолекулярного полиэтиленоксида 400 условная прочность при растяжении образцов изменяется по экстремальной кривой, а относительное удлинение при разрыве снижается. Наилучшие значения деформационно-прочностных характеристик наблюдаются для резин, модифицированных в течение 60 мин. В данном случае для модифицированного образца значение показателя условной прочности составляет 8,6 МПа, относительное удлинения при разрыве – 180%, а для немодифицированного условная прочность – 7,5 МПа, относительное удлинение – 200%.

В случае эластомерных композиций на основе неполярных каучуков общего назначения наблюдается аналогичная зависимость, как и для композиций на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука. Так, с увеличением времени модифицирования от 30 до 60 мин показатель условной прочности при растяжении увеличивается с 12,6 до 15,7 МПа, а относительное удлинение при разрыве модифицированных изменяется от 295 до 375%. При этом для немодифицированного образца значение показателя прочности составляет 12,6 МПа, а относительное удлинения – 310%. При дальнейшем увеличении времени модифицирования до 90 мин наблюдается снижение упруго-прочностных

показателей модифицированных резин, что может быть эффектом пластифицирования системы вследствие избытка олигомерного компонента в поверхностном слое исследуемого образца. Твердость по Шору А модифицированных резин как на основе полярного, так и неполярных каучуков находится в пределах экспериментальной погрешности.

Такой характер изменения деформационно-прочностных свойств исследуемых резин может быть обусловлен поверхностно-активными свойствами низкомолекулярного полиэтиленоксида и непосредственно его влиянием на коллоидно-химические процессы, протекающие в поверхностных слоях резин и на некоторой глубине. В частности, для резин на основе неполярных каучуков роль ПЭО, вероятно, сводится к концентрированию труднорастворимых полярных компонентов вулканизирующей системы в полярном ядре обратных мицелл, образуемых полиоксиэтиленовыми цепями, облегчении взаимодействия их друг с другом и более эффективному их распределению в эластомерной композиции, что способствует более полному использованию вулканизирующего агента. В случае резин на основе бутадиен-нитрильного каучука происходит, по-видимому, концентрирование полярных молекул ПЭО и полярных компонентов вулканизирующей системы в более полярной фазе. При этом в состав мицелл поверхностно-активного ПЭО, в отличие от неполярных каучуков, помимо полярных вулканизирующих агентов могут входить и полярные фрагменты полимерных цепей каучука. В результате такого действия поверхностно-активных полиэтиленоксидов на процесс вулканизации эластомерных композиций может уменьшаться также доля побочных реакций, что соответственно снизит дефекты цепей сетки.

Таблица 2

Физико-механические показатели немодифицированных и модифицированных в среде ПЭО 400 резин

Время модифицирования, мин	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору А, усл. ед.
Резины на основе БНКС-18А			
Немодифицированный образец	7,5	200	69,8
45	8,6	160	72,4
60	8,6	180	73,0
75	8,5	125	72,1
90	8,9	130	71,8
Резины на основе СКИ-3 и СКД			
Немодифицированный образец	12,6	310	70,3
30	12,4	295	69,9
45	13,5	320	70,0
60	15,7	375	70,6
75	14,8	350	71,0
90	14,1	325	71,0

Кроме того, улучшение прочностных свойств резин на основе полярного каучука может быть обусловлено образованием межмолекулярных связей физического типа между полярными макромолекулами ПЭО и БНК. Диффузия молекул полиэтиленоксида в эластомерные композиции на основе полярных и неполярных каучуков может способствовать и снижению внутренних напряжений в материале, возникающих вследствие незавершенности релаксационных процессов [6–8, 21, 22].

Относительная остаточная деформация при сжатии характеризует способность резин сохранять эластические свойства после выдержки в сжатом состоянии при заданных условиях и складывается из обратимой и необратимой составляющих. Обратимая часть обусловлена релаксационной природой высокоэластической деформации резин, полное восстановление исходной формы образца достигается при определенных температурно-временных условиях выдержки образца после снятия нагрузки. Необратимая часть остаточной деформации обусловлена процессами сшивания и деструкции пространственной сетки деформированного вулканизата. В результате уменьшается количество цепей пространственной сетки, поддерживающих напряжение в деформированном образце и стремящихся восстановить его исходную форму. Сшивание молекулярных цепей каучука ковалентными связями фиксирует деформированное состояние вулканизата, препятствуя восстановлению исходной формы образца [23].

В табл. 3 приведены данные исследования влияния модифицирования исследуемых резин на показатель ООДС.

Таблица 3

Относительная остаточная деформация сжатия резин

Время модифицирования, мин	ООДС, %
Резины на основе БНКС-18А	
Немодифицированный образец	35,0
45	31,3
60	25,4
75	20,4
90	16,5
Резины на основе СКИ-3 и СКД	
Немодифицированный образец	19,7
30	14,5
45	13,2
60	11,7
75	11,5
90	10,4

Из представленных в табл. 3 данных видно, что модифицированные образцы характеризуются более низкими значениями показателя ООДС по сравнению с немодифицированными образцами. При этом наибольшее снижение значений показателя ООДС от 35,0% до 16,5% наблюдается у образцов на основе бутадиен-нитрильного каучука. С увеличением времени модифицирования показатель ООДС резин снижается. Это, вероятно, связано с такими факторами, как формирование более плотной пространственной структуры, обусловленной повышением плотности поперечного сшивания и образованием межмолекулярных связей физического типа между полярными группами макромолекул ПЭО и БНК, а также разрушение слабых полисульфидных связей серных вулканизатов с образованием более прочных связей с меньшей степенью сульфидности при модифицировании в среде полиэтиленоксидов.

Для модифицированных образцов резин на основе каучуков общего назначения также наблюдается существенное снижение показателя ООДС. Так, для модифицированных резин показатель ООДС уменьшается в 1,4–1,9 раз по сравнению с немодифицированным образцом. Изменение показателя ООДС модифицированных резин может быть обусловлено влиянием полиэтиленоксидов на процесс окончательного формирования вулканизационной структуры и природы поперечных связей образцов.

Заключение. В ходе проведенного сравнительного анализа свойств резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18 и комбинации каучуков СКИ-3 + СКД, модифицированных в среде низкомолекулярного полиэтиленоксида, установлено увеличение условной прочности при растяжении вулканизатов до 25%, относительного удлинения при разрыве – до 21%, снижение показателя ООДС в 1,1–2 раза. Такое изменение физико-механических показателей модифицированных резин может быть связано с изменением структуры поверхностных и объемных слоев композиций в результате диффузии низкомолекулярного полиэтиленоксида в эластомерную матрицу. В результате поверхностно-активных свойств полиэтиленоксида, по-видимому, происходит изменение коллоидно-химических характеристик системы при протекании процесса довулканизации эластомерных композиций в модифицирующей среде. Кроме того, изменение структуры композиций на основе БНКС-18 может быть также обусловлено образованием межмолекулярных связей физического типа между гидроксильными группами молекул полиэтиленоксида и нитрильными группами макромолекул каучука.

Выявлено, что с увеличением времени модифицирования в жидких средах происходит ухудшение физико-механических показателей вулка-

низатов на основе полярных и неполярных каучуков, что может быть связано с пластифицирующим действием олигомерной среды в эластомере.

Литература

1. Абрамзон А. А. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: справ. пособие. Л.: Химия, 1984. 391 с.
2. Толстая С. Н. Применение ПАВ в полимерных материалах. М.: Химия, 1976. 176 с.
3. Инсарова Г. В. Влияние поверхностно-активных веществ на переработку резиновых смесей и свойства резин. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. 49 с.
4. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.
5. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. 400 с.
6. Писаренко Т. И., Гришин Б. С. ПАВ и серная вулканизация полиизопрена // Каучук и резина. 1992. № 2. С. 6–11.
7. Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986. 216 с.
8. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 288 с.
9. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истерик, 2009. 504 с.
10. Дымент О. М., Казанский К. С., Мирошников А. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976. 376 с.
11. Модифицирование формовых резиновых изделий на основе бутадиен-нитрильных каучуков в жидкой среде / Е. П. Усс [и др.] // Каучук и резина. 2010. № 5. С. 19–22.
12. Технологии многоуровневого модифицирования резинотехнических изделий для автомобильных агрегатов / Е. П. Усс [и др.] // Горная механика и машиностроение. 2011. № 3. С. 31–44.
13. Тугорский И. А., Потапов Е. Э., Шварц А. Г. Химическая модификация эластомеров. М.: Химия, 1993. 304 с.
14. Аскадский А. А., Кондращенко В. И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1. 544 с.
15. Оценка параметра растворимости алкилфенолформальдегидных смол / Н. А. Охотина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 7. С. 114–118.
16. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов. М.: Высш. школа, 1992. 552 с.
17. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
18. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972. 224 с.
19. Шутилин Ю. Ф. Физикохимия полимеров. Воронеж: Воронежский государственный университет, 2012. 838 с.
20. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
21. Исследование влияния ПАВ на свойства каучуков и наполненных резиновых смесей / Т. И. Писаренко [и др.] // Каучук и резина. 1987. № 4. С. 13–16.
22. Влияние ПАВ на озоностойкость резин / М. П. Фармаковская [и др.] // Каучук и резина. 1988. № 10. С. 44–45.
23. Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.

References

1. Abramzon A. A. *Poverkhnostnye yavleniya i poverkhnostno-aktivnye veshchestva: sprav. posobie* [Surface phenomena and surfactants: a reference guide]. Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 391 p.
2. Tolstaya S. N. *Primenenie PAV v polimernykh materialakh* [The use of surfactants in polymer materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 176 p.
3. Insarova G. V. *Vliyanie poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na pererabotku rezinovykh smesey i svoystva rezin* [The influence of surfactants on the processing of rubber compounds and properties of rubbers]. Moscow, CNITJeneftehim Publ., 1980. 49 p.

4. Rusanov A. I. *Mitselloobrazovanie v rastvorakh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv* [Micelle formation in solutions of surface-active substances]. St. Petersburg, Khimiya Publ., 1992. 280 p.
5. Frolov Yu. G. *Kurs kolloidnoy khimii. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy* [Course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 400 p.
6. Pisarenko T. I., Grishin B. S. Surfactants and sulfur vulcanization of polyisoprene. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1992, no. 2, pp. 6–11 (In Russian).
7. Dontsov A. A., Kanauzova A. A., Litvinova T. V. *Kauchuk-oligomernye kompozitsii v proizvodstve rezinovykh izdeliy* [Rubber-oligomeric compositions in the manufacture of rubber products]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p.
8. Dontsov A. A. *Protsessy strukturirovaniya elastomerov* [The process of structuring elastomers]. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 288 p.
9. Kornev A. Ye., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology elastomeric materials]. Moscow, Isterik Publ., 2009. 504 p.
10. Dymont O. M., Kazanskiy K. S., Miroshnikov A. M. *Glikoli i drugie proizvodnye okisey etilena i propilena* [Glycols and other derivatives of oxides of ethylene and propylene]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 376 p.
11. Uss E. P., Kasperovich A. V., Shashok Zh. S., Pyatov I. S., Maksimova Yu. A., Vrublevs-kaya Yu. I. Modification of moulded rubber products based on butadiene-nitrile rubbers in the liquid medium. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 2010, no. 5, pp. 19–22 (In Russian).
12. Uss E. P., Polonik V. D., Eysymont E. I., Avdeychik S. V., Prushak D. A. Multi-layered modification of rubber products for automobile units. *Gornaya mehanika i mashinostroenie* [Mining mechanical and engineering], 2011, no. 3, pp. 31–44 (In Russian).
13. Tutorskiy I. A., Potapov Ye. E., Shvarts A. G. *Khimicheskaya modifikatsiya elastomerov* [Chemical modification of elastomers]. Moscow, Khimiya Publ., 1993. 304 p.
14. Askadskiy A. A., Kondrashchenko V. I. *Komp'yuternoe materialovedenie polimerov* [Computer material science of polymers]. Moscow, Nauchnyy mir Publ., 1999. Vol. 1. 544 p.
15. Okhotina N. A., Vedyashkina D. A., Ilyazov M. F., Savelchev A. P. Estimation of the solubility parameter of the resins alkylphenolformaldehyde. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan technological University], 2011, no. 7, pp. 114–118 (In Russian).
16. Kireev V. V. *Vysokomolekulyarnye soedineniya: ucheb. dlya vuzov* [High-molecular compounds: a textbook for high schools]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1992. 552 p.
17. Tager A. A. *Fizikokhimiya polimerov* [Physicochemistry of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 544 p.
18. Shvarts A. G., Dinzbura B. N. *Sovmeshchenie kauchukov s plastikami i sinteticheskimi smolami* [The combination of rubber with plastics and synthetic resins]. Moscow, Khimiya Publ., 1972. 224 p.
19. Shutilin Yu. F. *Fizikokhimiya polimerov* [Physicochemistry of polymers]. Voronezh: Voronezhskiy gosudastvennyy universitet Publ., 2012. 838 p.
20. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Hlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk, RosZITLP Publ., 2003. 276 p.
21. Pisarenko T. I., Grishyn B. S., Maslikhova K. P., Bukanov A. M. Study of the effect of surfactants on the properties of filled rubbers and rubber compounds. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1987, no. 4, pp. 13–16 (In Russian).
22. Farmakovskaya M. P., Shapkin A. N., Doncov A. A., Mikhaylova G. N. Influence of surfactants on otositelnosti rubber. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1988, no. 10, pp. 44–45 (In Russian).
23. Fedyukin D. L., Makhlis F. A. *Tekhnicheskie i tehnologicheskie svoystva rezin* [Technical and technological properties of rubbers]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 240 p.

Информация об авторах

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

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

Касперович Андрей Викторович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andkasp@belstu.by

Кротова Ольга Александровна – ассистент кафедры аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

Information about the authors

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

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

Kasperovich Andrey Victorovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Head of the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andkasp@belstu.by

Krotova Olga Aleksandrovna – Assistant, the Department of Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

Поступила 23.10.2017

УДК 541.49:546.492:546.562

А. Е. Соколовский

Белорусский государственный технологический университет

**ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ
В СИСТЕМЕ $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$**

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

Ключевые слова: алюминий, медь, потенциометрия, диализ, гидроксокомплексы.

A. E. Sakalouski

Belarusian State Technological University

THE HYDROCOMPLEXATION IN THE SYSTEM $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$

The hydrolysis processes in the system $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The experimental data have been obtained under following conditions: metal ions concentration – 0.01 mol/l, molar ratio $Al^{3+} : Cu^{2+} = 1 : 1$, ionic strength – 0.3 mol/l ($NaNO_3$), temperature – $(25 \pm 0,1)^\circ C$, pH-range – 2.1–4.3. The distribution of different Al (III) and Cu (II) forms upon pH value has been calculated upon experimental data. It has been established that Al (III) and Cu (II) not form heteronuclear hydroxocomplexes. The carried out researches can be used at development of technology of sewage treatment.

Key words: aluminum, copper, potentiometry, dialysis, hydrocomplexes.

Введение. При гидролизе ионов Al^{3+} происходит образование полиядерных гидроксокомплексов, а в системах $Fe^{3+} - Al^{3+} - NO_3^- - H_2O$ и $Cr^{3+} - Al^{3+} - NO_3^- - H_2O$ образуются гетерополиядерные гидроксокомплексы [1–3]. Ион алюминия (III) образует гетерополиядерные гидроксокомплексы с ионами ртути (II) и цинка (II) [4, 6] и не вступает во взаимодействие с ионами кадмия (II), марганца (II), свинца (II) и кобальта (II) [4, 5, 7, 8]. Изучение гидролитического взаимодействия ионов Al^{3+} с ионами Cu^{2+} проводилось только методом потенциометрического титрования [9], поэтому целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системе $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$.

Для проведения исследований выбраны методы потенциометрического титрования и диализа. Последний позволяет определить долю моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов металлов в растворе. Содержание аквакомплексов и моноядерных форм может быть рассчитано с использованием литературных данных по константам гидролиза.

Основная часть. В работе использовали растворы нитратов алюминия (III) и меди (II), полученные растворением нитратов алюминия (III) и меди (II) в азотной кислоте. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.».

Измерения pH в процессе гидролиза проводили на иономере И-150 с термостатируемой pH-метрической ячейкой. Диализ и обработку его результатов осуществляли по методике, изложенной в источнике [3]. Время выдерживания растворов в диализаторе составляло 7 сут.

Определение содержания ионов алюминия (III) и меди (II) в секциях диализатора выполнялось следующим образом: вначале определялась сумма ионов методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии индикатора ПАН. Затем к такой же аликвоте раствора добавляли кристаллический фторид натрия для маскировки иона Al^{3+} и проводили обратное титрование солью меди (II) в присутствии того же индикатора [10]. По результатам титрования определяли концентрацию Cu^{2+} . Концентрацию иона Al^{3+} рассчитывали по разности результатов титрования.

Растворы для исследований с различным мольным отношением $OH / \Sigma Me$ готовили из исходных растворов нитратов алюминия (III) и меди (II), в которых определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество $NaOH$, необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения $OH / \Sigma Me$, и количество $NaNO_3$, требуемое для

поддержания постоянной ионной силы. Затем проводили смешение расчетных количеств исходных растворов нитратов металлов, 0,2 М раствора КОН и 1 М раствора NaNO_3 . При частичной нейтрализации свободной кислоты мольное отношение $\text{OH} / \Sigma\text{Me}$ обозначали знаком «-», если количество основания превышало суммарное количество металлов, - знаком «+». После термостатирования при температуре 25°C к растворам добавляли дистиллированную воду до необходимого объема. Приготовленные растворы выдерживали в термостате при температуре 25°C в течение 7 сут. Этого времени достаточно для установления равновесия [1–2].

Поддерживались следующие условия проведения эксперимента: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; мольное отношение $\text{Al}^{3+} : \text{Cu}^{2+} = 1 : 1$; ионная сила – 0,3 моль/л (NaNO_3); температура – $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ с помощью воздушного термостата. Определение pH растворов проводили через 7 сут после приготовления. При отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} > 1,25$ в растворах наблюдалась опалесценция, а при еще больших значениях происходило образование осадка.

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

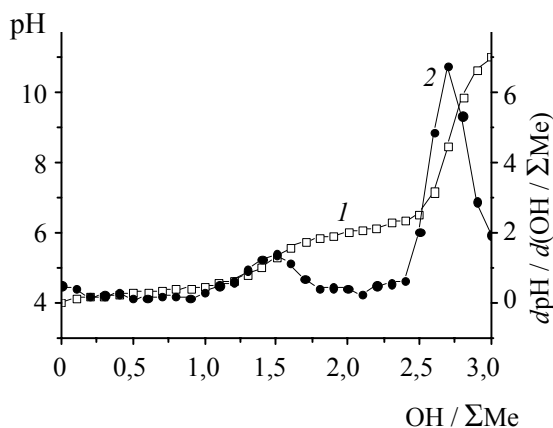


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования системы $\text{Al}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$:
1 – интегральная; 2 – дифференциальная

Таким образом, результаты потенциометрического титрования не позволяют однозначно установить возможность гетерополиядерного гидроксокомплексообразования.

Результаты исследований, проведенных с использованием метода диализа, представлены в таблице, где приведены равновесные значения pH растворов и коэффициенты диализа (d), которые были рассчитаны по формуле

$$d = \frac{c_{\phi}}{c_p},$$

где c_{ϕ} и c_p – концентрации иона металла в фоновой и рабочей ячейках соответственно.

Как следует из приведенных данных, коэффициенты диализа алюминия (III) при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} \geq 0$ начинают уменьшаться, что указывает на присутствие в растворе полиядерных комплексов алюминия (III).

Коэффициенты диализа Al (III) и Cu (II) в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

OH / ΣMe	pH	$d(\text{Al}^{3+})$	$d(\text{Cu}^{2+})$
-1,0	2,18	1,0	1,0
-0,5	2,6	1,0	1,0
0	3,66	0,91	1,0
0,25	3,72	0,86	1,0
0,5	3,8	0,79	1,0
0,75	3,82	0,70	1,0
1,0	3,87	0,62	1,0
1,25	3,95	0,48	1,0
1,75	4,1	0,29	1,0
2,0	4,28	0,25	1,0

Коэффициенты диализа меди (II) равны 1. По результатам, полученным в настоящей работе, полиядерные комплексы алюминия (III) в системе $\text{Al}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ образуются уже при $\text{pH} \geq 3,6$.

Образование осадка в приготовленных растворах не происходило.

Молярные концентрации моноядерных (c_m) и полиядерных (c_n) форм рассчитывали по уравнению [3]:

$$d = \frac{0,5c_m}{c_n + 0,5c_m},$$

где d – коэффициент диализа; $c_m + c_n = 0,01$ моль/л.

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

$$\omega_n = \frac{1-d}{1+d}$$

Посредством данного уравнения на основании полученных данных была вычислена молярная доля полиядерных гидроксокомплексов (ω_n) алюминия (III) и меди (II).

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания моноядерных комплексов алюминия (III) и меди (II), для которого использовались константы гидролиза [11, 12]: $pK_1 = 4,0$; $pK_2 = 5,7$ для алюминия (III) и $pK_1 = 9,4$; $pK_2 = 9,6$ для меди (II). Расчеты показали, что в условиях эксперимента доля моноядерных комплексов меди (II) пренебрежимо мала по сравнению с долей аквакомплексов, поэтому на рис. 2 приведены только результаты расчетов для форм алюминия (III). При увеличении отношения $OH/\Sigma Me$ происходит постепенное снижение доли аквакомплексов алюминия (III). Доля моноядерных гидроксоформ вначале возрастает, а затем уменьшается. Доля полиядерных форм быстро увеличивается и доходит до 70%, что совпадает с результатами работ [4, 5].

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в системе $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ при гидролизе образуются только полиядерные комплексы алюминия (III), а ионы Cu^{2+} в реакцию с полиядерными комплексами алюминия (III) не вступают и гетерополиядерных гидроксокомплексов не образуют. Таким образом, в рамках одной методики изучено шесть систем, включающих ионы алюминия (III) с двухзарядными катионами. Это системы $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [5], $Al^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- -$

H_2O , $Al^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [4], $Al^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [6], $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [7] $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ [8] и система $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$, описанная в данной работе. В двух из них: $Al^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Al^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ установлено образование гетерополиядерных гидроксокомплексов. В четырех других, напротив, в процессе гидролиза образовывались только полиядерные формы алюминия (III).

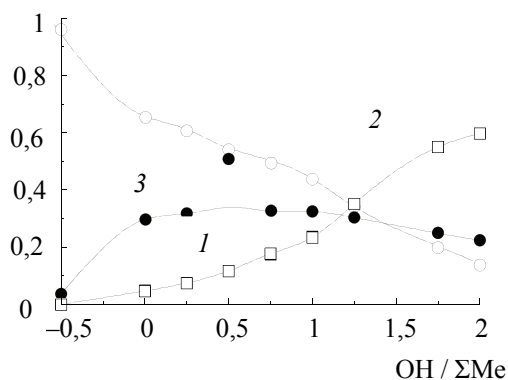


Рис. 2. Распределение комплексных форм в системе $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$:
1 - $Al(H_2O)_6^{3+}$; 2 - полиядерные комплексы Al^{3+} ;
3 - $AlOH(H_2O)_5^{2+}$

Закключение. Методами диализа и потенциометрического титрования установлено, что в системе $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ образуются полиядерные гидроксокомплексы алюминия (III), а гетерополиядерные гидроксокомплексы не образуются.

Литература

1. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование алюминия (III) с железом (III) // Весці акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 3. С. 9–14.
2. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе $Al(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$ // Весці акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 4. С. 5–8.
3. Копылович М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах $(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$ и $Fe(III) - Al(III) - NO_3^- - H_2O$ // ЖНХ. 1995. Т. 40, вып. 6. С. 1037–1041.
4. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Исследование процесса гидроксокомплексообразования в системах $Al^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Al^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // ЖПХ. 2009. Т. 82, вып. 1. С. 165–167.
5. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системах $Fe^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ и $Al^{3+} - Pb^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. 2008. Вып. XVI. С. 14–16.
6. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системе $Al^{3+} - Zn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. 2010. Вып. XVIII. С. 115–117.
7. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системе $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. 2011. № 3. С. 34–36.
8. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системе $Al^{3+} - Mn^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. 2012. № 3. С. 84–86.
9. Радион Е. В. Гетероядерные гидроксокомплексы алюминия (III) и 3d-металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Институт химии неводных растворов. Иваново, 1990. 20 с.

10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 264 с.
11. Давыдов Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск: Наука і тэхніка, 1978. 223 с.
12. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

References

1. Radion E. V., Zalevskaya T. L., Baev A. K. Heteronuclear hydroxyl complexation of aluminum (III) with ferrum (III). *Vestsi academii navuk Belarusi* [Proceedings of the Academy of Sciences of Belarus], Chemical series, 1994, no. 3, pp. 9–14 (In Russian).
2. Radion E. V., Zalevskaya T. L., Baev A. K. Heteronuclear hydroxyl complexation in the Al (III) – Cr (III) – NO_3^- – H_2O system. *Vestsi academii navuk Belarusi* [Proceedings of the Academy of Sciences of Belarus], Chemical series, 1994, no. 4, pp. 5–8 (In Russian).
3. Kopylovich M. N., Radion E. V., Baev A. K. The scheme of heteronuclear hydroxo-complex formation in (III) – Cr (III) – NO_3^- – H_2O and Fe (III) – Al (III) – NO_3^- – H_2O . *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1995, vol. 40, no. 6, pp. 1037–1041 (In Russian).
4. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Investigation of the process of hydroxo-complex formation in $\text{Al}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ systems. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2009, vol. 82, no. 1, pp. 165–167 (In Russian).
5. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydro-complex formation in $\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ systems. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 3, Chemistry and technology of inorganic substances, 2008, issue XVI, pp. 14–16 (In Russian).
6. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydrocomplex formation in the $\text{Al}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ system. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 3, Chemistry and technology of inorganic substances, 2010, issue XVIII, pp. 115–117 (In Russian).
7. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydro-complex formation in the $\text{Al}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ system // *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 3, Chemistry and technology of inorganic substances, 2011, no. 3, pp. 34–36 (In Russian).
8. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydrocomplex formation in the $\text{Al}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ system // *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 3, Chemistry and technology of inorganic substances, 2012, no. 3, pp. 84–86 (In Russian).
9. Radion E. V. *Geteroyadernye gidroksokompleksy alyuminiya (III) i 3d-metallov: Avtoref. dis. cand. khim. nauk* [Heteronuclear hydroxocomplexes of Aluminum (III) and 3d-metals: Abstract of thesis cand. of chem. sci.]. Ivanovo, 1990. 20 p.
10. Shwartsenbakh G., Flaschka G. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric titration]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 264 p.
11. Davydov Yu. P. *Sostoyaniye radionuklidov v rastvore* [The state of radionuclides in solutions]. Minsk, Navuka i tehnik Publ., 1978. 223 p.
12. Lurie Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 448 p.

Информация об авторе

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

Information about the author

Sakalouski Aliaksandr Evgenievich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk). E-mail vecfmme@tut.by

Поступила 11.10.2017

УДК 66.013:665.6

С. С. Латышев, А. И. Юсевич

Белорусский государственный технологический университет

**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПРОЕКТИРОВАНИИ
ПРОМЫШЛЕННЫХ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ**

В статье рассмотрены особенности прединвестиционной и инвестиционной стадий проектирования промышленных нефтехимических объектов в Республике Беларусь. Приведен состав документов, выпускаемых на прединвестиционной стадии. Описана последовательность разработки проектной документации с выпуском проекта в одну или две стадии. Рассмотрены типовые проектные организации нефтехимического и энергетического сектора Беларуси и Казахстана с анализом состава по основным отделам. Приведен список основных марок проектной документации.

Показана последовательность работ от получения технического задания от заказчика до начала разработки проектной документации всеми отделами. Рассмотрены основные этапы разработки проектной документации (планирование, проектирование, выпуск) с описанием. Для каждого этапа приведены примеры используемого программного обеспечения (ПО) с описанием основных преимуществ выбранных программ. Приведены положительные примеры используемой системы автоматизированного проектирования (САПР) на реальных объектах.

Большое внимание уделено современной тенденции проектирования с использованием BIM-технологий, описаны основные уровни развития данной технологии и ее значимость в современном мире. Приведены примеры сокращения издержек при внедрении BIM-подхода в проектировании.

Показаны шаги, предпринимаемые государством в области реализации современного подхода к проектированию и строительству промышленных нефтехимических объектов.

Ключевые слова: проектная документация, архитектурный проект, строительный проект, PFD, P&ID, BIM, нефтехимический комплекс, 3D проектирование, планирование, САПР.

S. S. Latyshau, A. I. Usevich

Belarusian State Technological University

**MODERN TRENDS IN DESIGN
OF INDUSTRIAL PETROCHEMICAL FACILITIES**

The article describes the features of pre-investment and investment stages of the design of industrial petrochemical facilities in the Republic of Belarus. The set of documents issued at the pre-investment stage is provided. The sequence of the project documentation development with the release of single or two-stage projects is described. The typical design organizations of the Belarusian and Kazakhstan petrochemical and power sectors along with the analysis of the structure of the main departments are examined. The list of main disciplines of design documentation is given.

The work sequence starting from receiving the Client's technical assignment to the beginning of the design documentation development by all departments is shown. The main stages of the design documentation development (planning, design, release) with the description are reviewed. Examples of the software used for each stage describing the main advantages of the selected programs are specified. Positive examples of CAD use at real projects are provided.

Much attention is paid to the modern BIM technology trends used in the design. The main development levels of this technology and its significance in the modern world are described. Examples of cost reduction while implementing the BIM approach in the design are given.

The State specific steps related to implementation of a modern approach in design and construction of industrial petrochemical facilities are shown.

Key words: design documentation, architectural design, construction design, PFD, P&ID, BIM, industrial petrochemical facilities, 3D, planning.

Введение. К проектам нефтехимических производств предъявляют серьезные требования по экологической, экономической, технологической и конструктивной частям. При этом сроки выполнения проектных и строительных

работ становятся все короче. Для соответствия современным требованиям необходимо закладывать передовые решения еще на стадии проработки концепции будущего производства. В этой ситуации на первый план выходит ин-

женер-проектировщик. Его квалификация и владение современными САПР во многом определяют успех реализации всего проекта.

Основная часть. В Республике Беларусь для проектирования промышленных объектов 1–4 класса [1] сложности выделяют две стадии: прединвестиционную и инвестиционную.

Прединвестиционная стадия включает в себя [2]:

- разработку предпроектной документации, необходимой для архитектурной и инженерной подготовки к реализации инвестиционного проекта в строительстве;
- финансовую и экономическую оценку инвестиционного проекта;
- подготовку и выдачу комплекта разрешительной документации на проектирование, возведение, реконструкцию и (или) реставрацию объектов строительства.

Инвестиционная стадия включает в себя [2]:

- разработку проектной документации, необходимой для проектного обеспечения реализации инвестиционного проекта в строительстве;
- возведение объекта и ввод его в эксплуатацию;
- государственную регистрацию создания объекта недвижимости и возникновения прав на него.

На прединвестиционной стадии разрабатывают следующие документы:

- декларация о намерениях;
- обоснование инвестиций и план управления проектом;
- бизнес-план (в установленных случаях);
- задание на проектирование.

Состав вышеприведенных документов подробно описан в приложениях А–Ж ТКП 45-1.02-298-2014.

Для проектирования наибольший интерес и значение представляет задание на проектирование (ЗнП), состав которого указан в приложении Е ТКП 45-1.02-298-2014. Не менее важным является перечень исходных данных, где приведены технические условия (ТУ) и разрешительные документы на проектирование.

Для качественного составления ЗнП и ТУ уже на прединвестиционной стадии необходимо иметь модель будущего производства, где учтены все качественные и количественные показатели, определена основная технология и основное оборудование, рассчитана площадь производства и каждого здания, определена технология вспомогательных производств и многое другое. Для решения такой комплексной задачи в сжатые сроки уже не достаточно просто навыков проектировщиков и выполнения «по старинке», с получением традиционных чертежей – необходим совре-

менный подход и передовое программное обеспечение (ПО).

После получения от заказчика задания на проектирование с перечнем исходных данных и инженерных изысканий, инженер-проектировщик приступает к разработке проектной документации на инвестиционной стадии. В ЗнП заказчик определяет стадийность проекта. При разработке проекта в одну стадию делают строительный проект (стадия «С»), который является одновременно и утверждаемой частью. При двухстадийном проектировании делают архитектурный проект (стадия «А», утверждаемая первая стадия), и строительный проект (вторая стадия).

Архитектурный проект – стадия разработки проектной документации на возведение, реконструкцию, реставрацию, капитальный ремонт, благоустройство объекта строительства, в ходе которой создается система взаимосвязанных проектных документов, обеспечивающих представление о размещении, физических параметрах, художественно-эстетических качествах объекта строительства, а также о возможных последствиях его воздействия на окружающую среду и определяющих технико-экономические показатели объекта строительства.

Строительный проект – стадия разработки проектной документации, в ходе которой создается система взаимосвязанных проектных документов, обеспечивающих непосредственную реализацию инвестиций в строительство.

При разработке проекта в две стадии соотношение стоимости стадии «А» и стадии «С» оценивается как 40% к 60% (Постановление № 11 МАС РБ от 21.03.2014). При этом соотношение объема работ, которые надо выполнить на стадии «А», к стадии «С» можно оценить как 60% к 40%. Это обусловлено тем, что стадия «А» является утверждаемой в экспертизе и отклонение от решений архитектурного проекта на стадии «С» нежелательно. Также на экспертизу необходимо предоставить сметы проекта, а это подразумевает оценку всего объема работ, материалов и других затрат, и если проект уникальный, то эту информацию невозможно получить из ранее выполненных проектов. Отклонение от архитектурного проекта допустимо, но при этом необходимо повторно проходить экспертизу, что влечет за собой дополнительные финансовые затраты и смещение выпуска документации на срок от одного до двух месяцев из-за повторного прохождения экспертизы. Кроме всего прочего, разработку стадии «С» могут поручить другой проектной фирме, которая получит основную прибыль и проект, проработанный на 60–70%. Если проектный институт уверен, что он будет выполнять

две стадии проекта, то сразу выполняется вторая (детальная) стадия, и из полученной документации формируется пакет документов для стадии «А». Это позволяет сократить сроки и затраты.

Таким образом, виден явный перекося в методике оценки стоимости проектов на государственном уровне и того объема работы, который необходимо выполнить на начальной стадии. Поэтому без современных подходов к проектированию данная работа может оказаться убыточной.

Структура проектных компаний. Каждая компания самостоятельно определяет структуру проектного подразделения в зависимости от направления деятельности, но типовый набор отделов определяется марками основных комплектов чертежей (см. таблицу). На рис. 1 приведено процентное соотношение численности сотрудников по отделам проектных институтов нефтехимического и энергетического профиля.

Как видно из приведенных диаграмм (рис. 1), основными отделами в нефтехимических проектных организациях являются «технологии» (ТК + ТХ) и «строители» (АС, КЖ + КМ), в энергетическом секторе значительную роль играют «электрики» (ЭО, ЭС).

От того, как организована структура отделов, налажены взаимосвязи между подразделениями, приняты системы контроля проектной документации, насколько отлажено и автоматизировано это взаимодействие, зависит успех выпуска документации и реализации проекта.

Этапы разработки проектной документации. Работа над проектом начинается с задания на проектирование, где, помимо всего прочего, указана технология, которая выбрана для основного процесса (если процесс лицензируемый), а также прилагаются принципиальные схемы основного процесса (PFD – Process Flow Diagram). Если процесс не сложный и не требует лицензиара, то принципиальные схемы разрабатываются непосредственно ТХ отделом и согласуются с заказчиком.

После составления PFD основного процесса начинается составление принципиальных схем всего производства с учетом всех вспомогательных цехов/установок. После согласования основных решений с заказчиком ТХ отдел приступает к разработке компоновки производства, формируются основные требования к конструкциям помещений, этажерок, технологических эстакад, составляются ТЗ для всех марок. Параллельно с этим начинается работа над монтажно-технологическими схемами (P&ID – piping and instrumentation diagram).

Только после того, как отдел ТХ разработал компоновку будущего производства и согласо-

вал ее с заказчиком, чертеж передается в работу отделу ГП для разработки генерального плана производства. Остальные отделы начинают работать после получения заданий от отделов ГП и ТХ.

Как видно из вышеприведенного описания, ключевым моментом в проекте является разработка компоновки. На это уходит достаточно много временных и трудовых ресурсов. Выполняют ее специалисты высокой квалификации, которые должны учитывать широкий спектр экономических, технологических, эксплуатационных факторов, нормы пожарной и промышленной безопасности. В отличие от многих других стадий проекта, разработка компоновки не автоматизирована, ее делают «вручную», и только от навыков специалиста зависит качество и сроки выполнения данной работы.

Результатом проектной деятельности является проектно-сметная документация (ПСД), на основании которой производят строительномонтажные работы (СМР). Соответственно, и основное время, и ресурсы тратятся на разработку ПСД.

В целом, по проекту можно выделить следующие этапы разработки проектной документации:

- планирование;
- проектирование;
- выпуск рабочей документации.

Для сокращения временных и финансовых издержек проектной работы необходимо использовать современное ПО на всех этапах разработки ПСД.

Планирование. У любого проекта есть временные рамки: начало проекта (когда подписан контракт), дата окончания (когда документация передается заказчику либо на строительную площадку). Также на протяжении проекта могут быть определены контрольные точки (даты либо этапы проекта) – вехи, которые контролирует заказчик либо сам проектный институт.

Составление глобального графика по всему проекту – довольно сложный процесс, поскольку главному инженеру проекта (ГИПу) совместно с отделом планирования необходимо учесть объем работ всех отделов, определить последовательность выполнения этих работ и установить связи между ними.

Также очень важно оценить, сколько потребуются ресурсов (разработчиков) на выполнение работ в установленный срок, определить критический путь (выявить этапы, задержка выполнения которых приведет к срыву сроков), установить сроки передачи заданий смежным отделам. Все вышеописанное можно легко реализовать и определить с помощью диаграммы Ганта.

Марки основных комплектов чертежей проектной документации [4]

Наименование основного комплекта чертежей	Марка	Наименование основного комплекта чертежей	Марка
Генеральный план	ГП	Архитектурно-строительные решения	АС
Автомобильные дороги	АД	Конструкции металлические	КМ
Технология производства	ТХ	Конструкции железобетонные	КЖ
Технологические коммуникации	ТК	Тепломеханическая часть котельных	ТМ
Наружные сети водоснабжения и канализации	НБК (НВ, НК)	Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха	ОВ
Электроосвещение внутреннее	ЭО	Внутренние водопровод и канализация	ВК
Электроосвещение наружное	ЭН	Пожаротушение	ПТ
Электрооборудование силовое	ЭС	Химическая защита	ХЗ
Электроснабжение. Подстанции	ЭП	Электрохимическая защита	ЭХЗ
Газоснабжение. Внутренние устройства	ГСВ	Телемеханика производственная	ТЛМ
Газоснабжение. Наружные газопроводы	ГСН	Автоматизация	А
Теплоснабжение	ТС	Архитектурные решения	АР

Диаграмма Ганта – это ленточный график, отображающий зависимость поставленных задач в ходе выполнения проекта от назначенных ресурсов во временном диапазоне.

На данный момент диаграмма Ганта реализована во многих ПО, но самыми известными являются MS Project компании Microsoft и Primavera от Oracle.

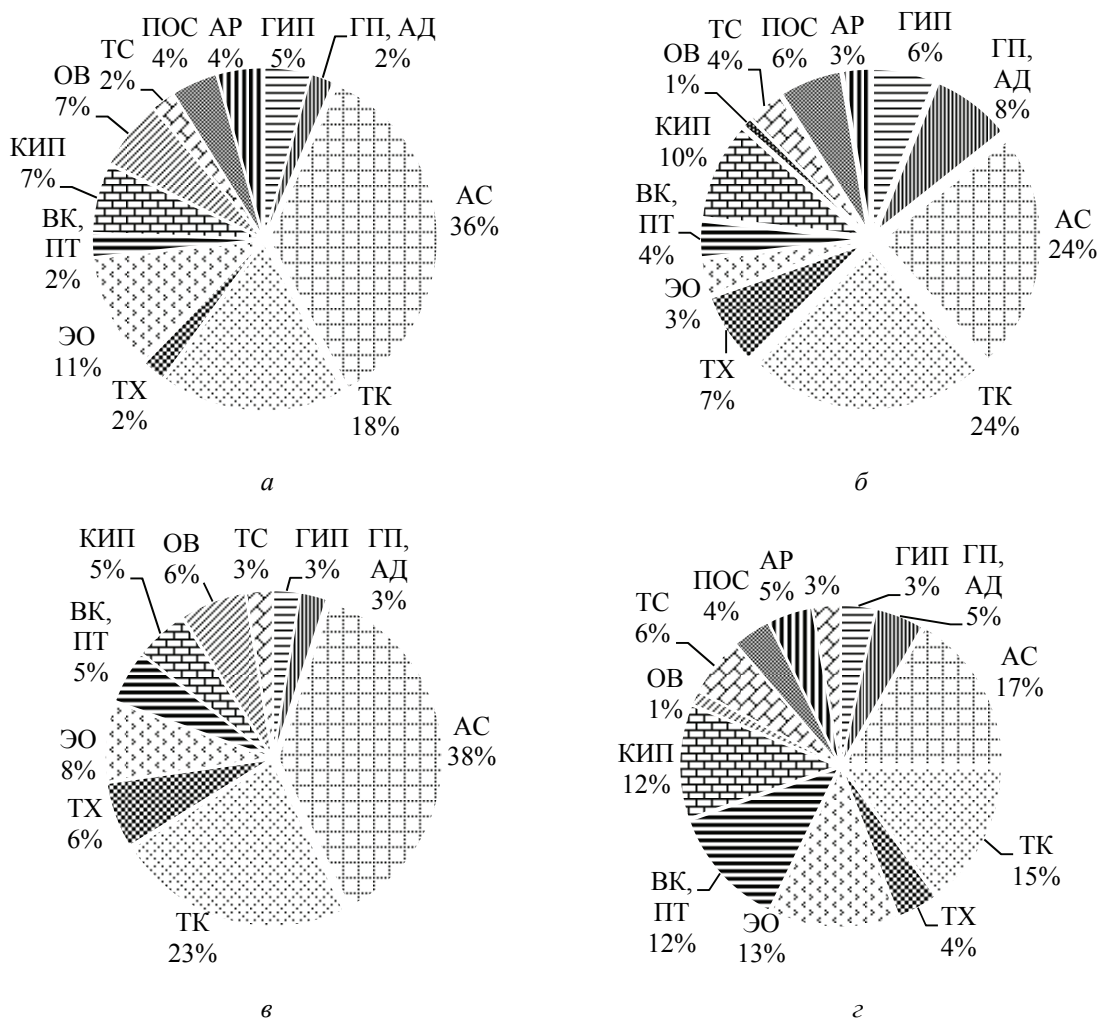


Рис. 1. Соотношение численности отделов:

а – филиала казахстанской проектной организации в РБ; б – казахстанской проектной организации; в – филиала российской проектной организации в РБ; г – белорусского энергетического НИИ

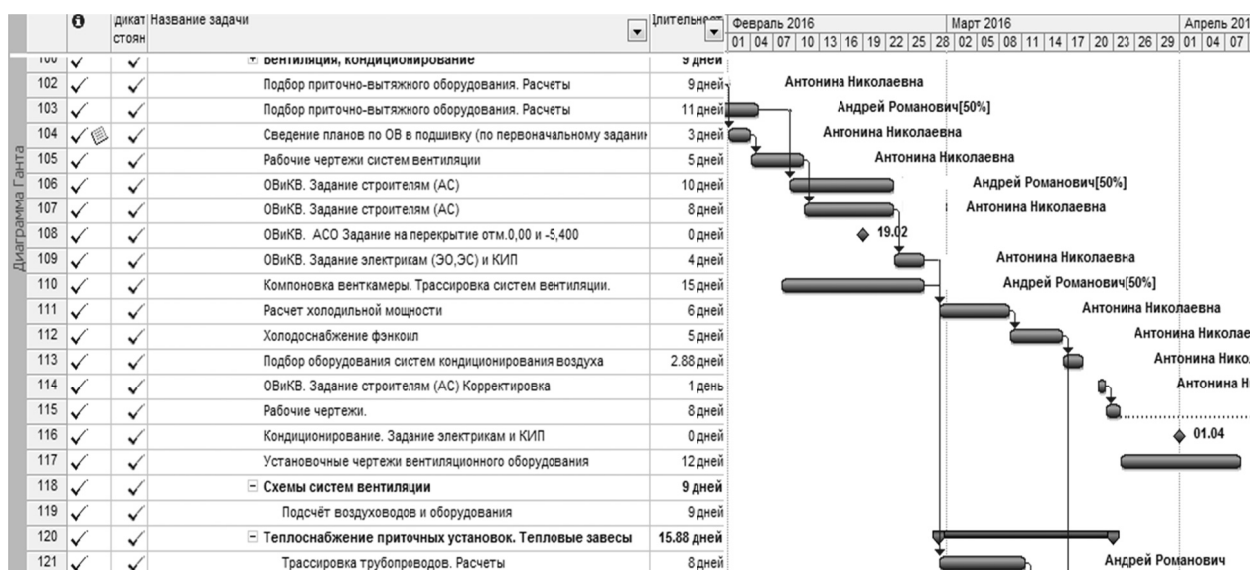


Рис. 2. Сетевой график проекта

Использование таких графиков на ранней стадии позволяет руководителю проекта решать следующие задачи:

- определение трудоемкости проекта;
- определение временных затрат;
- расчет бюджета проекта;
- учет ограничений;
- определение критического пути.

В процессе выполнения проекта.

- следить за ходом работ;
- формировать отчеты;
- перераспределять ресурсы между другими проектами.

На рис. 2 приведен пример сетевого графика проекта, выполненного в казахстанской проектной организации. После составления данного графика было выявлено, что при жестких временных сроках то количество разработчиков, которое изначально планировалось привлечь, приведет к задержке сроков на 3 месяца. Было принято решение перераспределить ресурсы с других, менее важных проектов для завершения работы в срок, что позволило избежать больших штрафных санкций.

Проектирование. После составления планграфика предстоящих работ начинается непосредственно процесс проектирования – разработка проектно-сметной документации. Под проектированием понимается реализация технических решений в виде текстовых и графических материалов. Текстовая часть представляет собой пояснительные записки с расчетами, регламенты, спецификации. Графическая – чертежи и схемы.

Ранее, в докомпьютерное время, все чертежи и схемы выполняли вручную на кульманах. После появления ЭВМ и программ для черчения чертежи создавались в специализирован-

ном ПО, однако, по факту, это была та же бумага, только «электронная». Но даже это совершило рывок в проектировании, что сократило и упростило выполнение таких рутинных процессов, как копирование, удаление, редактирование и т. д.

Работа велась в плоскости (2D), и на выходе получали традиционные чертежи. При этом каждый отдел выпускал свои «независимые» чертежи. Для их проверки и выявления коллизий (например, пересечения коммуникаций различных марок со строительными конструкциями) необходимо было участие квалифицированных специалистов по каждой марке, которые визуально сравнивали чертежи. Это не способствовало быстрому выпуску проекта, а его качество во многом зависело от человеческого фактора.

На дальнейшее развитие методов проектирования сильно повлияло бурное развитие информационных технологий. Современному проектировщику необходимо обрабатывать достаточно большой объем информации по проекту в сжатые сроки. Поэтому разрабатывается и внедряется новый подход к промышленному проектированию – создание компьютерной модели проектируемого объекта. В классическое «плоское» проектирование начали внедрять трехмерное (3D), причем каждая специальность могла создавать независимую от других 3D модель для сокращения издержек и сроков разработки ПСД по своей марке.

Внедрение 3D проектирования оказало значительное влияние на качество выпускаемой документации. Это благоприятно отразилось на бюджете и сроках строительства, так как устранение ошибок на строительной площадке на порядок дороже, чем на этапе проектирования.

Как пример, можно привести работу белорусской компании, где 3D проектирование использовалось только в отделе ТХ. Все оборудование и трубопроводы технологической установки были созданы в специальной программе PDSHELL компании Intergraph. Времени на создание 3D модели тратилось столько же, как и на разработку 2D чертежей, но выпуск спецификаций и изометрических чертежей трубопроводов происходил в автоматическом режиме. Так же в 3D модель заносились чертежи других марок, что позволяло выявлять коллизии между марками еще на начальной стадии.

Другой яркий пример преимуществ использования 3D проектирования – это нахождение коллизий. Так, в казахстанском проекте трехъярусной технологической эстакады чертежи трубопроводов, изначально спроектированных в 2D, были перенесены в 3D программу PDMS компании Bentley с целью проверки. Это позволило обнаружить 155 коллизий трубопроводов с металлоконструкциями и электрическими лотками до их выявления на строительной площадке.

Выпуск рабочей документации. Для своевременного и быстрого выпуска рабочей документации по всем маркам необходима надежная система документооборота на предприятии. Основа для формирования комплектов чертежей закладывается в самом начале работы над проектом, когда определяются будущая структура расположения и хранения документов, правила передачи заданий, согласование рабочей документации, ее проверка. Не менее важным является хранение выпущенной документации в электронном архиве и доступ к ней.

Для организации документооборота на предприятии используют специализированные программные комплексы, которые отвечают за весь жизненный цикл документации. Наиболее известные из них: ProjectWise от компании

Bentley, Vitro-CAD и TDMS (Technical Data Management System). Внедрение этих систем позволяет сократить непроизводственные трудозатраты в проектировании на 60% (поиск в архиве аналогов, передача чертежей, исправление штампов, согласование, запуск проекта и выпуск документации), а общие трудозатраты – на 25% [5].

Информационное моделирование зданий или BIM. Дальнейшим логическим развитием проектирования является насыщение компьютерной модели проектируемого объекта необходимой технической, экономической, эксплуатационной информацией. Так появилась концепция информационного моделирования здания, сокращенно ИМЗ (BIM). Таким образом, на каждой стадии проектирования, строительства, эксплуатации здания и сооружения мы имеем некую информационную модель, которая отражает объем обработанной на этот момент информации об объекте [6].

Как видно, основой новой концепции проектирования является информация, которая используется не только на стадии проектирования, но и на всех этапах жизненного цикла объекта целиком (проектирование, строительство, эксплуатация, реконструкция, снос). Это направление новое и развивается на наших глазах, поэтому четкого определения, что такое BIM, пока не сформировано. Но в любом случае, информационное моделирование – это процесс создания информационной модели здания, которая пригодна для компьютерной обработки [6].

Для понимания, на каком этапе развития технологии BIM находится та или иная организация, в 2008 году была предложена диаграмма Бью-Ричардса (рис. 3). Эта диаграмма не статична, а постоянно развивается и дополняется, как и BIM, но, при этом, можно выделить четыре уровня [6].

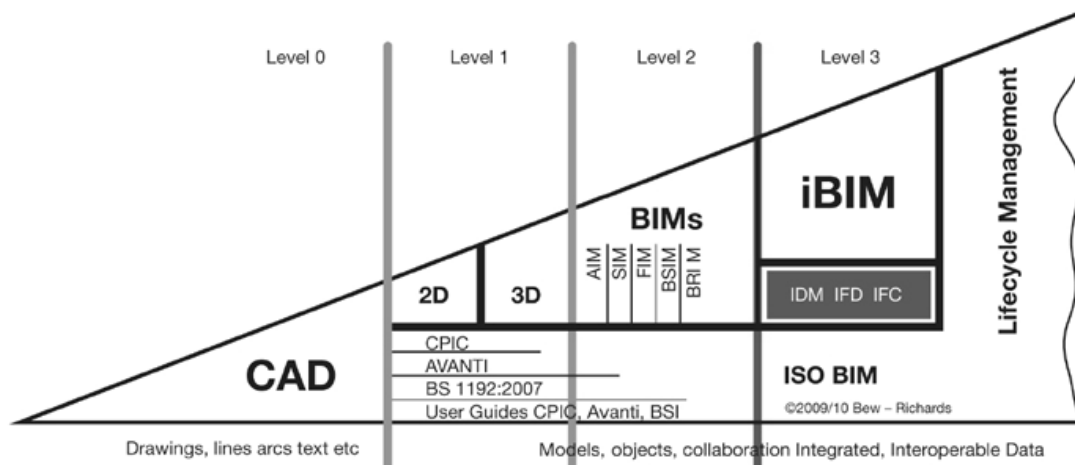


Рис. 3. Диаграмма Бью-Ричардса [6]

Уровень 0. Это практически плоский CAD без трехмерных данных, в котором можно создавать только традиционные чертежи.

Уровень 1. Управляемый CAD в 2D или 3D формате, дополненный инструментами взаимодействия, обеспечивающими общую среду данных, некоторые стандартные структуры данных и форматы.

Уровень 2. Управляемая 3D-среда, содержащаяся в отдельных дисциплинарных «инструментах BIM» с вложенными данными и средствами согласованного объединения данных. Предполагает ассоциированность чертежей с моделью, возможность «прогулки по модели», автоматическое обнаружение коллизий и визуализацию модели с учетом времени, планирование и управление строительством, визуализацию графика работ, определение стоимости проекта в реальном времени.

Уровень 3. Полностью интегрированная и унифицированная 3D-среда, содержащаяся в отдельных дисциплинарных «инструментах BIM» с вложенными данными и совместимая с нейтральным форматом IFC. На этом уровне используются также взаимосвязанная модель выполнения строительных работ, информация о затратах и управление жизненным циклом проекта [6].

Так, при строительстве терминала аэропорта в Абу-Даби площадью 7 млн кв. футов заказчик потребовал разработать комплексное BIM-решение сотрудничества всех участников. Для реализации проекта были выбраны AECOsim Building Designer и ProjecWise от Bentley. Благодаря этому смогли [7]:

- сократить сроки разрешения критических запросов с 28 до 2–7 дней;
- сократить персонал, оценивающий количественные показатели спецификаций с 60 до 6;
- сэкономить 119 дней и 65 тыс. долл. США на разработке чертежей одного участка кладки (всего 120 участков);
- сэкономить 1 млн. долл. США и 51 тыс. рабочих часов при разрешении конфликтов между конструкциями фасада и другими конструкциями;
- сэкономить на покупке и аренде пяти дополнительных кранов благодаря моделированию строительных работ в 4D.

Важность и перспективность внедрения BIM-методов осознали как многие организации, так и некоторые страны. Передовой стра-

ной в Европе области BIM является Великобритания, где с 2016 года госзаказы в области строительства выдаются компаниям со вторым уровнем использования BIM (BIM Level 2).

Для достижения такого уровня развития Великобритания прошла довольно долгий путь, но самым важным шагом стала разработка государственного стандарта в области информационного проектирования BS1192. На данный момент уже разработано четыре части (PAS 1192-2:2013, PAS 1192-3:2014, PAS 1192-4:2014, PAS 1192-5:2015), что дало серьезный толчок в развитии BIM-подходов во многих отраслях.

Важность применения современных подходов к проектированию понимают и в нашей стране. С 2012 года вступило в силу Постановление Министерства архитектуры и строительства Республики Беларусь от 31.01.2012 № 4 «Об утверждении отраслевой программы по разработке и внедрению информационных технологий комплексной автоматизации проектирования и поддержки жизненного цикла здания, сооружения на 2012–2015 годы». В 2014 году вышел приказ № 298 от 27.10.2014 «О применении BIM-технологии в проектировании», где утвержден перечень зданий и сооружений (К-1 и К-2), проектирование которых осуществляется только с применением BIM-технологии.

Заключение. Проектирование объектов нефтехимической промышленности – это сложная задача, для решения которой необходимо применять современные методы и подходы. С развитием информационных технологий, с одной стороны, стало значительно проще и быстрее обрабатывать возросший объем информации, с другой стороны – к современному проектировщику предъявляются требования по владению новыми программными комплексами. Также меняется концепция самого проектирования, переход от плоского к трехмерному информационному моделированию, что приводит к пересмотру нормативных документов как на уровне предприятия, так и на уровне государства. Данная работа в РБ ведется, и уже реализован ряд проектов с применением информационного моделирования (реконструкция стадиона «Динамо», новые станции метро, автомобильные эстакады, спортивные комплексы), однако мы находимся только в начале долгого пути становления BIM-технологий и, чтобы его пройти, придется преодолеть много трудностей.

Литература

1. Здания и сооружения. Классификация. Основные положения: СТБ 2331-2015. Минск: Госстандарт: Стройтехнорм: Бизнесофсет, 2016. 7 с.
2. Строительство. Предпроектная (прединвестиционная) документация. Состав, порядок разработки и утверждения: ТКП 45-1.02-298-2014 (02250). Минск: Стройтехнорм, 2014. 45 с.

3. Строительство. Проектная документация. Состав и содержание: ТКП 45-1.02-295-2014 (02250). Минск: Стройтехнорм, 2014. 45 с.

4. Система проектной документации для строительства. Основные требования к документации строительного проекта: СТБ 2255-2012. Минск: Госстандарт, 2012. 41 с.

5. Vitro-CAD. Система управления проектно-сметной документации [Электронный ресурс] / Компания ООО «Витро Софт» (LLC Vitro Software). URL: http://www.vitro-cad.ru/matter_5 (дата обращения: 11.10.2017).

6. Талапов В. В., Технология BIM. Суть и особенности внедрения информационного моделирования зданий. М.: ДМК ПРЕСС, 2015. 409 с.

7. Бюссон А. Экономический эффект BIM: опыт аэропорта в Абу-Даби [Электронный ресурс] / CADmaster. 2015. № 1. С. 68–70. URL: <http://www.cadmaster.ru-2015.1-80.html> (дата доступа 10.10. 2017).

References

1. STB 2331-2015. Buildings and constructions. Classification. Basic regulations. Minsk, Gosstandart Publ., Stroytekhnorm Publ., Biznesofset Publ., 2016. 7 p. (In Russian).

2. ТКП 45-1.02-298-2014 (02250). Construction. Pre-project (pre-investment) documentation. Composition, order of development and approval. Minsk, Stroytekhnorm Publ., 2014. 45 p. (In Russian).

3. ТКП 45-1.02-295-2014 (02250). Construction. Project documentation. Composition and content. Minsk, Stroytekhnorm Publ., 2014. 45 p. (In Russian).

4. СТБ 2255-2012. System of design documents for construction. Basic requirements for construction project documentation. Minsk, Gosstandart Publ., 2012. 41 p. (In Russian).

5. Vitro-CAD. Project-budget documentation management system. Available at: http://www.vitro-cad.ru/matter_5 (accessed 11.10.2017).

6. Талапов В. В. *Tekhnologiya BIM. Sut' i osobennosti vnedreniya informatsionnogo modelirovaniya zdaniy* [BIM technology. The essence and features of the introduction of information modeling of buildings]. Moscow, DМК PRESS Publ., 2015. 409 p.

7. Busson A. *Ekonomicheskii effect BIM: opyt aeroporta v Abu-Dhabi* [Economic Benefits of BIM: Abu Dhabi Airport Experience]. *CADmaster*, 2015, no. 1, pp. 68–70. Available at: <http://www.cadmaster.ru-2015.1-80.html> (accessed 10.10. 2017).

Информация об авторах

Латышев Сергей Сергеевич – старший преподаватель кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: latyshau@gmail.com

Юсевич Андрей Иосифович – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yusevich@belstu.by

Information about the authors

Latyshau Siarhei Sergeevich – Senior Lecturer, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: latyshau@gmail.com

Usevich Andrew Iosifovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yusevich@belstu.by

Поступила 20.10.2017

УДК 533.275.08:543.712.08

В. И. Зубко, Д. В. Зубко, Г. Н. Сицко
Белорусский государственный университет

ИМПЕДАНСНЫЙ МЕТОД И СРЕДСТВА КОНТРОЛЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Разработан электроемкостный преобразователь для контроля и диагностики диэлектрических свойств полимерных композитов в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц. На основе анализа параллельной эквивалентной схемы конденсатора, замещенного материалом с потерями, получены формулы для вычисления комплекса диэлектрических показателей полимерных композитов.

Созданы электропроводящие полимерные композиты на основе переработанного вторичного полиэтилена. В качестве токопроводящих наполнителей служат порошкообразное углеродное волокно либо порошкообразная резина. Исследованы диэлектрические свойства композитов на основе переработанного вторичного полиэтилена в зависимости от содержания и типа наполнителя в диапазоне частоты электрического тока 100 Гц – 1 МГц.

Выбраны оптимальные частоты и составы, при которых максимальная удельная электропроводимость композитов на частоте 1 МГц достигает $1 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$. Проведен диагностический контроль относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов электроизоляционных материалов согласно нормам, регламентированным стандартом.

Ключевые слова: импедансный метод, полимерный композит, вторичный полиэтилен, порошкообразное углеродное волокно, порошкообразная резина.

V. I. Zubko, D. V. Zubko, G. N. Sitsko
Belarusian State University

THE IMPEDANCE METHOD AND MEANS OF CONTROL OF DIELECTRIC PROPERTIES OF POLYMERIC COMPOSITES

The electro capacitive measuring cell for control and diagnostics of dielectric properties of polymeric composites in the range of frequencies 100 Hz – 1 MHz has been developed. On the basis of analysis of parallel equivalent chart of the condenser deputized by material with losses, formulas for the calculation of complex of dielectric indexes of polymeric composites have been obtained.

The electro-conducting polymeric composites on the basis of the processed secondary polyethylene have been created. As the conductive fillers the powdered carbon fiber or powdery rubber have been used. Dielectric properties of the composites on the basis of the recycled polyethylene depending on maintenance and type of filler in the range of frequency of electric current 100 Hz – 1 MHz have been researched.

The optimum frequencies and compositions under which the maximal specific conductivity of composites achieved the $1 \cdot 10^{-1} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$ on frequency 1 MHz have been determined. The diagnostic control of the relative dielectric permittivity and tangent of the dielectric loss angle of samples of electrical insulating materials according to the norms regulated by the standard have been spent.

Key words: impedance method, polymeric composites, secondary polyethylene, powdery carbon fibre, powdery rubber.

Введение. По прогнозам Конференции ООН по окружающей среде и развитию, объемы твердых отходов к 2025 г. вырастут в 4–5 раз. По данным PlasticsEurope в 2008 г. объемы пластиковых отходов в Западной Европе составили 24,9 млн т. Опыт стран ЕС по контролю за образованием отходов показал, что между ростом валового внутреннего продукта и ростом отходов существует прямая зависимость. Общий объем переработки пластиковых отходов в ЕС в 2008 г. составил 51,3%. В среднем процентное соотношение переработки для вторичного использования составляет 21,3%, а сжигание с целью получения энергии – 30%. При этом необходимо учитывать, что в разных странах ситуация различна.

Стратегия переработки определила приоритет вторичной переработки и использования материала над сжиганием. Данный приоритет был закреплен в нескольких директивах Европейского сообщества. На практике, однако, принимаются меры, способствующие именно сжиганию отходов, а не переработке для повторного использования. В то время как, по данным PlasticsEurope, именно благодаря увеличению степени переработки, объемы депонируемых отходов остались неизменными. По данным PlasticsEurope в настоящее время в мире скопилось более 100 млн т автопокрышек, отработавших свой ресурс. Автопокрышки, вышедшие из эксплуатации, являются одним из самых многотоннажных

полимерных отходов потребления. Только в странах ЕС их количество превышает 30 млн т. При этом уровень их вторичного использования не превышает 5%. В то же время переработанная резина может быть использована в качестве токопроводящего наполнителя для получения композиционных материалов электротехнического назначения. Увеличение объема твердых отходов в мире делает актуальной задачу их утилизации и использования для производства новой продукции [1–4].

Получение композитов на основе переработанных полимерных отходов с различными токопроводящими наполнителями открывает перспективу использования их в качестве электропроводящих материалов. При этом эти материалы будут значительно дешевле, чем материалы на основе первичных полимеров [5, 6].

Электропроводящие материалы представляют собой композиты, в состав которых входят полимерное связующее и токопроводящий наполнитель. Анализ литературных данных показал, что удельная электропроводимость композитов недостаточна для изготовления электронагревательных элементов сопротивления, эластичных электродов и датчиков, гибких электрических экранов [7–8].

Задача решается созданием электропроводящих композитов с удельной электропроводимостью, достаточной для производства изделий электротехнического назначения. Полимерные композиты содержат в качестве связующего вторичный полиэтилен (ВПЭ), токопроводящими наполнителями являются порошкообразное углеродное волокно (ПУВ) либо порошкообразная резина (ПР), полученная из автомобильных шин, отработавших свой ресурс. Исследования электрических свойств созданных полимерных композитов проводились в зависимости от содержания и типа наполнителя в диапазоне частот электрического тока 100 Гц – 1 МГц. На основе полученных данных проводили выбор оптимальных частот электрического тока и составов, обеспечивающих достижение высокой удельной электропроводимости композитов, достаточной для производства изделий электротехнического назначения. Для решения поставленной задачи нами было создано два электропроводящих композита.

Первый полимерный композит содержит в качестве связующего вторичный полиэтилен низкой плотности, токопроводящим наполнителем является порошкообразное углеродное волокно при следующих соотношениях компонентов, мас. %: вторичный полиэтилен низкой плотности 50–90; порошкообразное углеродное волокно 10–50.

Второй полимерный композит содержит в качестве связующего вторичный полиэтилен

высокого давления, токопроводящим наполнителем является порошкообразная резина при следующих соотношениях компонентов, мас. %: вторичный полиэтилен высокого давления 15–75; порошкообразная резина 25–85.

Применение импедансного метода (ИМ) для контроля диэлектрических свойств материалов электротехнического назначения обусловлено необходимостью их тестирования на соответствие диэлектрических показателей, таких как относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ'), удельная электрическая проводимость (σ), тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), удельного объемного (ρ_v) и поверхностного (ρ_s) электрического сопротивления, нормам, регламентированным стандартами. Реализация ИМ позволяет эффективно использовать диэлектрические показатели для контроля и диагностики качества материалов электротехнического назначения (МЭН).

Цель данной статьи – создание электропроводящих полимерных композитов на основе вторичного полиэтилена с высокой удельной электропроводимостью, исследование закономерностей изменения электрических свойств композитов в зависимости от содержания и типа наполнителя в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц, выбор оптимальных частот электрического тока и составов, при которых достигается высокая удельная электропроводимость композитов, контроль и диагностика диэлектрических свойств электроизоляционных материалов.

В результате проведенных исследований нами установлено, что параллельная эквивалентная схема конденсатора, замещенного материалом с потерями, более адекватно отражает реальные диэлектрические свойства материала в сравнении с последовательной эквивалентной схемой. На рис. 1 представлена параллельная эквивалентная схема конденсатора, замещенного материалом с потерями.

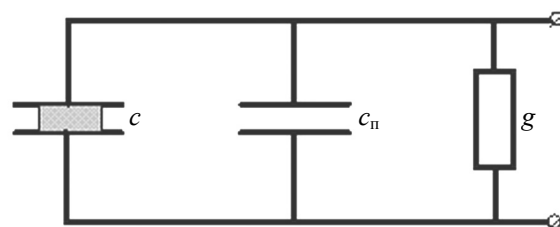


Рис. 1. Параллельная эквивалентная схема конденсатора, замещенного материалом с потерями: g – активная электрическая проводимость материала с потерями; c_n – «паразитная» электроемкость конденсатора и съемных контактов; $c = c_0\epsilon'$ – электроемкость конденсатора, заполненного материалом с потерями; c_0 – геометрическая емкость конденсатора; ϵ' – относительная диэлектрическая проницаемость материала

Импедансный метод основан на одновременном измерении величин полного сопротивления (z) и угла сдвига фаз между током и напряжением (φ) конденсатора, замещенного материалом с потерями, при протекании через него переменного электрического тока. Диапазон частоты электрического тока составляет 100 Гц – 1 МГц. На основе анализа параллельной эквивалентной схемы конденсатора, замещенного материалом с потерями, нами получены формулы для вычисления диэлектрических показателей, таких как ε' , $\operatorname{tg}\delta$, σ МЭН в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц.

$$\varepsilon' = \frac{1}{\omega c_0} \left(\frac{\sin|\varphi|}{z} - \frac{1}{z_0} \right) + 1, \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0 \cos|\varphi|}{c_0 z}, \quad (2)$$

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\cos|\varphi|}{z \omega \varepsilon' c_0}, \quad (3)$$

где z_0 – полное сопротивление конденсатора без материала; z – полное сопротивление конденсатора с материалом; φ – угол сдвига фаз между током и напряжением; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная.

С учетом краевых эффектов электродов из уравнения (1) получена формула для определения геометрической емкости измерительного пространства конденсатора:

$$c_0 = \frac{1}{\omega(\varepsilon_1 - 1)} \left(\frac{\sin \varphi_1}{z_1} - \frac{1}{z_0} \right), \quad (4)$$

где ε_1 – относительная диэлектрическая проницаемость эталонной пластины; φ_1 – угол сдвига фаз между током и напряжением при заполнении конденсатора эталонной пластиной; z_1 – полное сопротивление конденсатора с эталонной пластиной.

Таким образом, при использовании эталонного материала с известной величиной ε_1 и измерением z_1 и φ_1 можно вычислить значение c_0 , которое в дальнейшем будет применено для определения ε' , σ и $\operatorname{tg}\delta$ МЭН.

Электроемкостный преобразователь. На рис. 2 показана фотография разработанного нами высокочувствительного электроемкостного преобразователя для контроля и диагностики комплекса диэлектрических свойств МЭН [9]. Измерительная ячейка представляет собой конденсатор, образованный двумя дисковыми электродами, изготовленными из нержавеющей стали, поверхности которых отшлифованы, отполированы и хромированы. Распределение

напряженности электрического поля (особенно на краях образца и поля рассеяния) является сложной функцией от толщины и диэлектрической проницаемости образца. Погрешности измерения, обусловленные распределением напряженности электрического поля, могут быть исключены калибровкой измерительной ячейки с помощью эталонных пластин материалов с известной диэлектрической проницаемостью. В качестве вторичного прибора использован цифровой измеритель иммитанса.

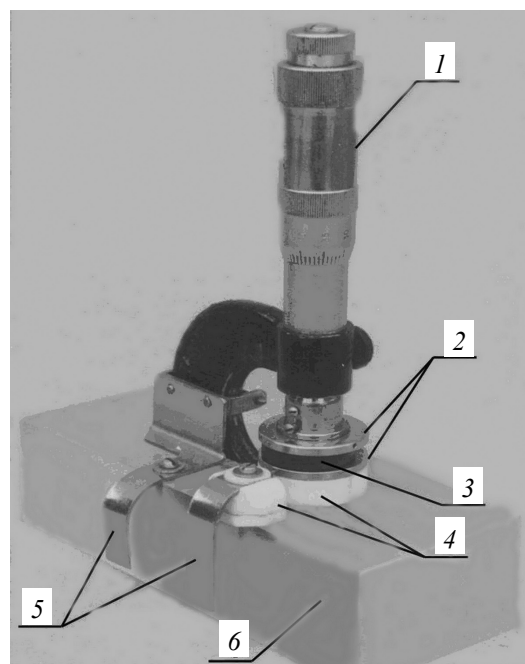


Рис. 2. Электроемкостный преобразователь контроля комплекса диэлектрических свойств МЭН: 1 – микрометрическое устройство; 2 – дисковые электроды; 3 – измерительное пространство; 4 – фторопластовые прокладки; 5 – съемные контакты; 6 – основание из оргстекла

Конструкция разработанного электроемкостного преобразователя по сравнению с известными аналогами [10–12] обладает следующими преимуществами:

- 1) получение информации о комплексе величин диэлектрических показателей (относительной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, удельного объемного электрического сопротивления) МЭН в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц;
- 2) обеспечение высокой степени параллельности между двумя электродами;
- 3) определение толщины пластин МЭН от 0,1 до 6,0 мм непосредственно в измерительном пространстве с точностью 0,005 мм;
- 4) обеспечение однородного электрического поля в контролируемом МЭН в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц;

5) малая величина диэлектрических потерь ячейки $1,8 \cdot 10^{-5}$;

6) высокое сопротивление изоляции прокладки 10^{16} – 10^{17} Ом.

Материалы, экспериментальные результаты и их обсуждение. Технология получения композитов на основе вторичного полиэтилена, в которых наполнителем служит ПУВ, состоит в следующем. На обогреваемые микровальцы помещают при температуре 115–120°C определенное количество ВПЭ в виде дробленки, к ней добавляют порциями ПУВ, далее смесь перемешивают в течение 5–7 мин до получения однородной массы. В результате из вальцевого полотна методом прессования на электрообогреваемом прессе при 160–170°C в течение 15–20 мин формируется пластина композита с заданными размерами. Аналогичные операции проводятся при использовании в качестве наполнителя ПР.

Результаты исследований показали характерное повышение удельной электрической проводимости композитов на основе ВПЭ с возрастанием частоты при различном содержании ПУВ (рис. 3). Из рис. 4 видно, что при увеличении содержания ПУВ в композите от 20 до 50% значительные изменения на частоте 1 МГц претерпевает величина σ , повышается на четыре порядка – от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ Ом⁻¹·м⁻¹ [13].

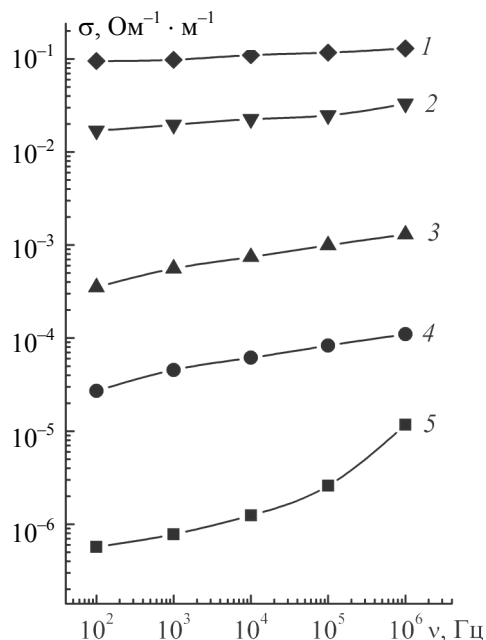


Рис. 3. Зависимость удельной электрической проводимости композитов на основе ВПЭ от частоты электрического тока ($t = 20^\circ\text{C}$): изменение σ , при ПУВ/ВПЭ = 50 (1), 40 (2), 30 (3), 20 (4), 10 (5) мас. %

Исследовано влияние содержания порошкообразной резины (ПР) на диэлектрические свойства

композитов на основе ВПЭ. Электропроводимость композита достигается путем введения в его состав углеродной (ацетиленовой) сажи. Из рис. 5, и рис. 6 видны характерное понижение величин ϵ и $\text{tg}\delta$, и возрастание значений σ композитов с увеличением частоты.

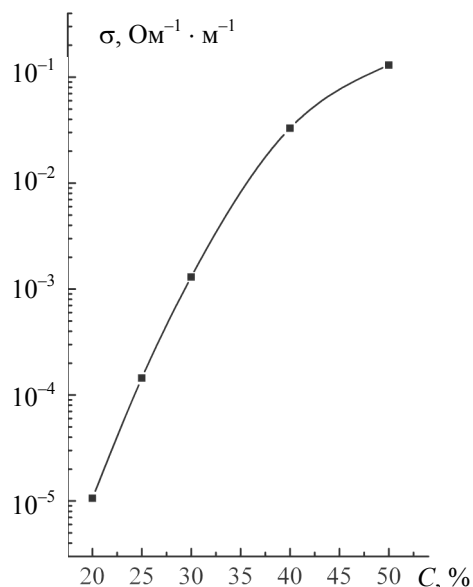


Рис. 4. Зависимость удельной электрической проводимости композитов на основе ВПЭ от содержания ПУВ (частота, на которой проводили измерения, составляла 1 МГц)

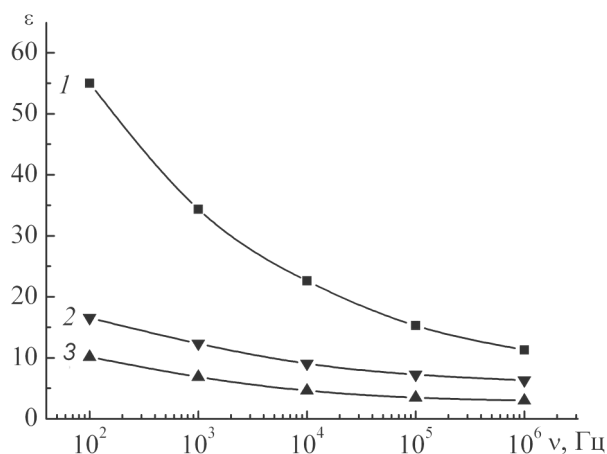


Рис. 5. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости композитов на основе ВПЭ от частоты электрического тока при различном содержании ПР ($t = 20^\circ\text{C}$), мас. %: 1 – 85; 2 – 50; 3 – 25

Наиболее значительные изменения величин ϵ композитов наблюдались в диапазоне частот электрического тока 10^2 – 10^5 Гц, тогда как зависимость σ композитов от частоты электрического тока при повышении содержания ПР носит практически линейный характер.

При повышении содержания ПР в композите от 50 до 85 мас. % наиболее информативными показателями на частоте 10² Гц является ϵ , тогда как на частоте 10⁶ Гц более значительные изменения претерпевает величина σ композитов.

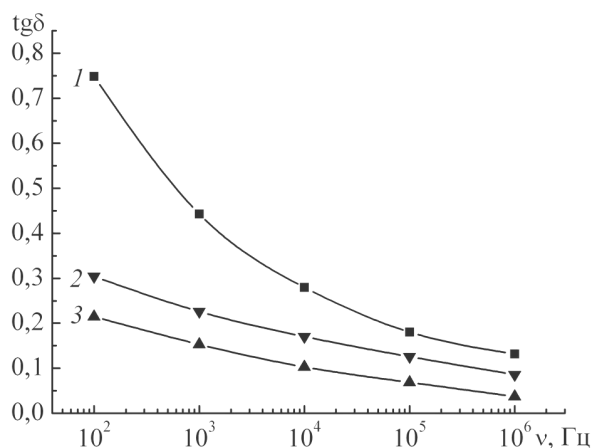


Рис. 6. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь композитов на основе ВПЭ от частоты электрического тока при различном содержании ПР ($t = 20^\circ\text{C}$), мас. %:
1 – 85; 2 – 50; 3 – 25

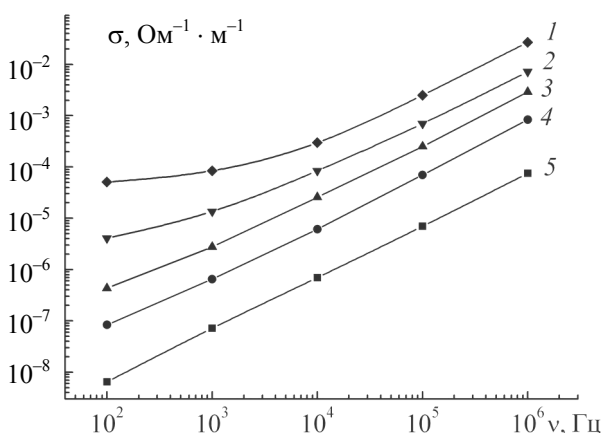


Рис. 7. Зависимость удельной электрической проводимости композитов на основе ВПЭ от частоты электрического тока при различном содержании ПР ($t = 20^\circ\text{C}$), мас. %:
1 – 85; 2 – 70; 3 – 60; 4 – 50; 5 – 25

Из рис. 8 видно, что удельная электрическая проводимость при повышении содержания ПР в композите от 30 до 85 мас. % на частоте 1 МГц возрастает примерно на три порядка: от 10⁻⁵ до 10⁻² Ом⁻¹ · м⁻¹ [14].

Из полученных данных следует, что применение различных типов наполнителей позволяет на одной и той же полимерной основе получать ряд композитов с существенно отличающимися диэлектрическими свойствами. При этом в качестве полимерной основы может быть использован ВПЭ, наполненный различным токопроводящим наполнителем.

Проведен диагностический контроль показателей ϵ , $\text{tg}\delta$ образцов ЭМ на частоте электрического тока 1 МГц и ρ_v , ρ_s на постоянном токе при напряжении 500 В, согласно нормам, регламентированным стандартом.

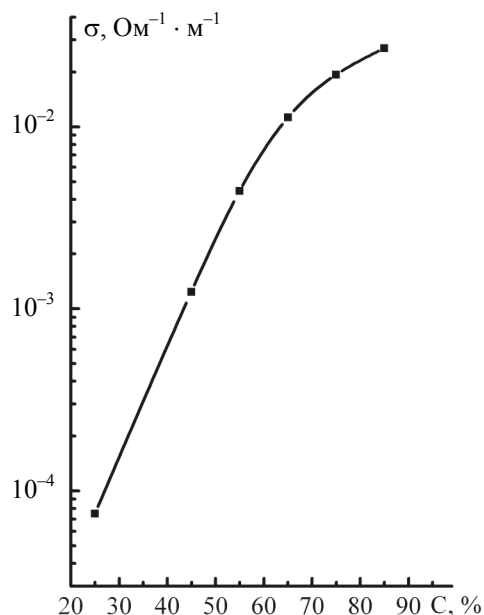


Рис. 8. Зависимость удельной электрической проводимости композитов на основе ВПЭ от содержания ПР (частота, на которой проводили измерения, составляла 1 МГц)

В таблице представлены среднестатистические значения диэлектрических показателей образцов ЭМ из пяти параллельных опытов при $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Относительная погрешность определения диэлектрических показателей образцов ЭМ составляет $\pm 1,2\%$.

В результате проведенных испытаний определены показатели относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов электроизоляционных материалов ДСВ, ГСП-8, Премикс МКП(Б)-20В на частоте 1 МГц, удельного объемного и поверхностного сопротивления на постоянном токе.

Установлено, что относительная диэлектрическая проницаемость образцов ДСВ находится в интервале 4,94–5,0, тангенс угла диэлектрических потерь составляет 0,017–0,025, удельное объемное сопротивление колеблется в пределах $2,95 \cdot 10^{10}$ – $3,2 \cdot 10^{10}$ Ом · м, поверхностное сопротивление составляет 1,55– $1,60 \cdot 10^{12}$ Ом, что соответствуют требованиям ГОСТ 17478–89, согласно которому данные показатели должны быть не более 8,0 и 0,05 и не менее $1,0 \cdot 10^{10}$ Ом · м и $1,0 \cdot 10^{12}$ Ом, соответственно.

Значения диэлектрических показателей образцов электроизоляционных материалов

Электроизоляционный материал ДСВ-2		
Диэлектрический показатель	Определяемый показатель	
ϵ'	4,970	По ГОСТ 17478–95
		Не более 8,0
$\text{tg}\delta$	0,022	Не более 0,05
ρ_v	$3,08 \cdot 10^{10}$ Ом · м	Не менее 10^{10} Ом · м
ρ_s	$1,60 \cdot 10^{12}$ Ом	Не менее 10^{12} Ом
Электроматериал ГСП-8		
ϵ'	4,92	По ГОСТ 17478–95
		Не более 7,0
$\text{tg}\delta$	0,026	Не более 0,04
ρ_v	$1,48 \cdot 10^{10}$ Ом · м	Не менее 10^{10} Ом · м
ρ_s	$1,60 \cdot 10^{12}$ Ом	Не менее 10^{12} Ом
Премикс МКП(Б)-20В		
ρ_v	$5,43 \cdot 10^{11}$ Ом · м	ТУ 2253-001-45804463-2007 Не менее 10^{11} Ом · м
ρ_s	$5,28 \cdot 10^{13}$ Ом	Не менее 10^{13} Ом

Относительная диэлектрическая проницаемость образцов ГСП-8 находится в интервале 4,65–5,3, тангенс угла диэлектрических потерь составляет 0,023–0,028, удельное объемное сопротивление колеблется в пределах $1,35 \cdot 10^{10}$ – $1,6 \cdot 10^{10}$ Ом · м, поверхностное сопротивление составляет 1,55– $1,65 \cdot 10^{12}$ Ом, что соответствуют требованиям ГОСТ 17478–95, согласно которому определяемые показатели должны быть не более 7,0 и 0,04 и не менее $1,0 \cdot 10^{10}$ Ом · м и $1,0 \cdot 10^{12}$ Ом, соответственно.

Удельное объемное электрическое сопротивление образцов Премикс МКП(Б)-20 В колеблется в пределах $5,20 \cdot 10^{11}$ – $5,6 \cdot 10^{11}$ Ом·м, поверхностное сопротивление составляет $5,10$ – $5,40 \cdot 10^{13}$ Ом, что соответствуют требованиям ТУ 2253-001-45804463-2007, согласно которому данные показатели должны быть не менее $1,0 \cdot 10^{11}$ Ом · м и $1,0 \cdot 10^{13}$ Ом, соответственно.

Заключение. На основе анализа параллельной эквивалентной схемы конденсатора, замещенного материалом с потерями, получены формулы для вычисления комплекса диэлектрических показателей полимерных композитов. Разработан электроемкостный преобразователь, созданы электропроводящие полимерные композиты на основе переработанного вторичного полиэтилена. В качестве токопроводящих наполнителей служат порошкообразное углеродное волокно либо порошкообразная

резина с достигнутой высокой удельной электропроводимостью композитов. Установлены закономерности изменения диэлектрических свойств композитов в зависимости от содержания и типа наполнителя, подобраны оптимальная частота электрического тока и составы, обеспечивающие высокую удельную электропроводимость композитов. Проведен диагностический контроль относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов электроизоляционных материалов на частоте 1 МГц, согласно нормам, регламентированным стандартом.

Импедансный метод и средства контроля, которыми располагает лаборатория диэлектрической спектроскопии гетерогенных систем Белорусского государственного университета, в дальнейшем могут быть использованы для диагностического контроля диэлектрических свойств полимерных композитов и электроизоляционных материалов на их соответствие нормам, регламентированным стандартами. Это позволит проводить диагностический контроль и своевременно выявлять соответствие или несоответствие диэлектрических показателей полимерных композитов и электроизоляционных материалов, применяемых в высоковольтных электрических и радиотехнических устройствах.

Литература

1. Киселенко В. В. Комплексный подход – ключ к переработке 95% отходов // Твердые бытовые отходы. 2012. № 10. С. 26–27.

2. Рябов Г. А., Санкин Д. А., Ханеев К. В. Сжигание топлив в химических циклах с сепарацией CO₂ // Энергетик. 2009. № 3. С. 14–17.
3. Перспективы и проблемы использования биомассы и отходов для производства тепла и электроэнергии / Рябов Г. А. [и др.] // Теплоэнергетика. 2006. № 7. С. 61–66.
4. Липик В. Т., Прокопчук Н. Р. Рециклинг и утилизация полимерных отходов. Минск: БГТУ, 2008. 289 с.
5. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г. С. Каца, Д. Милевского. М.: Химия, 1981. 736 с.
6. Современные композиционные материалы / под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. М.: Мир, 1970. 325 с.
7. Электрические свойства полимеров / под ред. Э. Блайт, Д. Блур. М.: Физматлит, 2008. 235 с.
8. Agary Y., Ueda A., Nagai S. Electrical and Thermal Conductivities of Polyethylene Composites Filled with Biaxial Oriented Short-Cut Carbon Fibers // Journal of Applied Polymer Science. 1994. Vol. 52. № 9. P. 1223–1231.
9. Устройство для измерения электрических свойств полимерных композиций: пат. 9001 Респ. Беларусь / Д. В. Зубко, В. И. Зубко. № u 20120669; заяв. 07.10.12; опубл. 28.03.13. № 2. С. 46.
10. Матис И. Г. Электроемкостные преобразователи для неразрушающего контроля. Рига: Зинатне, 1982. 256 с.
11. Бугров А. В. Высокочастотные емкостные преобразователи и приборы контроля качества. М.: Машиностроение, 1984. 94 с.
12. Джексон Р. Г. Новейшие датчики. М.: Техносфера, 2007. 384 с.
13. Электропроводящая полимерная композиция: пат. 11018 Респ. Беларусь / Д. В. Зубко, В. И. Зубко. № а 20070558; заяв. 14.05.07; опубл. 30.08.08. № 3. 45 с.
14. Электропроводящая полимерная композиция: пат. 13803 Респ. Беларусь / Д. В. Зубко, В. И. Зубко. № а 20081339; заяв. 23.10.10; опубл. 30.12.10. № 4. 35 с.

References

1. Kiselenko V. V. The complex approach is the key to processing of 95% waste. *Tverdye bytovye otkhody* [The domestic solid wastes], 2012, no. 10, pp. 26–27 (In Russian).
2. Ryabov G. A., Sankon, D. A., Haneev K. V. Burning of fuel in chemical cycles with CO₂. *Energetik* [Energetics], 2009, no. 3, pp. 14–17 (In Russian).
3. Ryabov G. A., Litun D. S., Disk E. P., Zemskov K. A. Prospects and problems of using biomass and waste for the production of heat and electric power. *Teploenergetika* [Heat power engineering], 2006, no. 7, pp. 61–66 (In Russian).
4. Lipik V. T., Prokopchuk N. R. *Retsikling i utilizatsiya polymernykh otkhodov* [Recycling and utilization of polymeric wastes]. Minsk, BGTU Publ., 2008. 136 p.
5. *Napolniteli dlya polimernykh kompozitnykh materialov* [The fillers for polymeric materials]. Ed.: G. S. Kaz, D. Mylevsky. Moscow, Chemistry Publ., 1981. 736 p.
6. *Sovremennye kompozitnye materialy* [Modern composition materials]. Ed.: L. Brautman, R. Krok. Moscow, Mir Publ., 1970. 325 p.
7. *Elektricheskie svoystva polimerov* [Electric properties of polymers]. Ed.: E. Blite, D. Blur. Moscow, Fizmatlit Publ., 2008. 235 p.
8. Agary Y., Ueda A., Nagai S. Electrical and Thermal Conductivities of Polyethylene Composites Filled with Biaxial Oriented Short-Cut Carbon Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, vol. 52, no. 9, pp. 1223–1231.
9. Zubko D. V., Zubko V. I. *Ustroystvo dlya izmereniya elektricheskikh svoystv polimernykh kompozitsiy* [The device for measuring of electrical properties of polymer compositions]. Patent BY, no. u 20120669, 2013.
10. Matis I. G. *Elektroemkostnye preobrazovateli dlya nerazrushayushchego kontrolya* [Electrocapacity transducers for non-destructive control]. Riga, Zinatne Publ., 1982. 302 p.
11. Bugrov A. V. *Vysokochastotnye emkostnye preobrazovateli i pribory kontrolya kachestva* [The High-frequency capacity transducers and devices for control of quality]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1984. 94 p.
12. Jackson R. G. *Noveyshie datchiki* [The Newest sensors]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2007. 384 p.

13. Zubko D. V., Zubko V. I. *Elektroprovodyashchaya polimernaya kompozitsiya* [Electro-conducting polymeric composition]. Patent BY, no. 11018, 2008.

14. Zubko D. V., Zubko V. I. *Elektroprovodyashchaya polimernaya kompozitsiya* [Electro-conducting polymeric composition]. Patent BY, no. 11018, 2012.

Информация об авторах

Зубко Василий Иванович – кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией диэлектрической спектроскопии гетерогенных систем. Белорусский государственный университет (220030, г. Минск, пр-т Независимости, 4, Республика Беларусь). E-mail: v.i.zubko@tut.by

Зубко Денис Васильевич – старший научный сотрудник лаборатории диэлектрической спектроскопии гетерогенных систем. Белорусский государственный университет (220030, г. Минск, пр-т Независимости, 4, Республика Беларусь). E-mail: v.i.zubko@tut.by

Сицко Геннадий Николаевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры теории и прикладной механики механико-математического факультета. Белорусский государственный университет (220030, г. Минск, пр-т Независимости, 2, Республика Беларусь). E-mail: gensitsko@yandex.ru

Information about the authors

Zubko Vasiliy Ivanovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Head of the Laboratory of Dielectric Spectroscopy of the Heterogeneous Systems (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v.i.zubko@tut.by

Zubko Denis Vasilievich – Senior Researcher, the Laboratory of Dielectric Spectroscopy of the Heterogeneous Systems. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v.i.zubko@tut.by

Sitsko Gennady Nikolaevich – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, the Department of Theoretical and Applied Mechanics. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gensitsko@yandex.ru

Поступила 27.10.2017

УДК 691.32:666.972.16

О. Е. Хотянович

Белорусский государственный технологический университет

КОМПЛЕКСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ДОБАВКА ДЛЯ БЕТОНА

В статье представлены результаты по разработке комплексной химической добавки для бетона, обладающей эффектами пластифицирования и ускорения твердения. Выполненные исследования позволили установить оптимальный состав комплексной химической добавки, основными компонентами которой являются суперпластификатор С-3 и ускоритель твердения – отход производства полиамидного волокна. Введение указанной добавки в состав смеси способствует увеличению предела прочности при сжатии в марочном возрасте на 35–70%, снижению водопоглощения на 15–20%, повышению морозостойкости на 60–70 циклов по сравнению с контрольным образцом. Проведенные исследования показали возможность использования комплексной химической добавки для повышения эксплуатационных свойств инженерных сооружений, возводимых как из сборного, так и монолитного бетона.

Ключевые слова: бетон, химическая добавка, суперпластификатор, ускоритель твердения, прочность, морозостойкость, водопоглощение.

O. E. Khotyanovich

Belarusian State Technological University

COMPLEX CHEMICAL ADDITIVE FOR CONCRETE

The article presents the results on the development of a comprehensive chemical additives for concrete, has the effect of accelerating the hardening and ductility. Completed the Exploration allowed to establish the optimal composition of complex chemical additive, bases-governmental components are superplasticizer C-3 and hardening accelerator – waste production of polyamide fiber. Introducing said additive into the mixture increases in compressive strength at age vintage 35–70%, reduce water absorption by 15–20%, for improving the frost resistance 60–70 cycles compared with con-controlling pattern. Studies have shown the use of complex chemical additives to improve performance properties of engineering constructions erected from both precast and monolithic concrete.

Key words: concrete, chemical additive, supersoftener, hardening accelerator, strength, frost-resistance, water absorption.

Введение. Бетон является одним из самых массовых строительных материалов. Вместе с тем, это сложный искусственный композиционный материал, который может обладать совершенно уникальными свойствами. Он находит широкое применение в самых разных эксплуатационных условиях и имеет сравнительно низкую стоимость. К этому следует добавить доступность технологии его изготовления, возможность широкого использования местного сырья и утилизации техногенных отходов при его производстве, малую энергоёмкость и эксплуатационную надёжность. Именно поэтому бетон остается основным конструкционным материалом и в ближайшем будущем альтернативы ему не предвидится.

Бетон третьего тысячелетия – это модифицированный бетон. В современной технологии бетона химические добавки являются таким же обязательным компонентом бетонной смеси, как вяжущее вещество, заполнители и вода. Как показала практика, использование добавок позволяет получить ощутимый технико-экономический эффект и повысить долговечность бе-

тонных конструкций и инженерных сооружений, возводимых как из сборного, так и монолитного бетона. Вводимые в небольших количествах – десятых и сотых долей процента от массы цемента – они существенно влияют на химические процессы гидратации и твердения цемента и бетона, обеспечивая повышение его технологических и улучшение комплекса физико-механических свойств. Опыт применения модификаторов бетона показывает, что наиболее перспективным является использование комплексных добавок, поскольку монодобавки могут оказывать не только положительное влияние на свойства бетонов и растворов, но и отрицательное, что снижает их эффективность. В связи с этим, для повышения эффективности применения однокомпонентных модификаторов различного назначения требуется введение компонентов, которые могли бы локализовать отрицательное действие монодобавок или усилить желаемый эффект.

Основная часть. Потребность в комплексных химических добавках в нашей стране покрывается за счет импорта из Чехии, Китая,

США, Германии и других стран, поскольку спектр добавок отечественного производства невелик. Однако данные химические добавки широкого распространения не получили по причине высокой стоимости.

В связи с вышесказанным, целью исследований является разработка комплексной химической добавки, обеспечивающей пластифицирующий эффект без замедления сроков схватывания бетонных и растворных смесей и изучение физико-механических свойств модифицированных бетонов.

В составе комплексной добавки полифункционального действия был использован суперпластификатор С-3, являющийся эффективным разжижителем бетонных смесей и получивший широкое распространение в строительной практике. Однако, как показывает опыт, пластифицирующие добавки существенно замедляют сроки схватывания бетонных и растворных смесей, в связи с чем большинство импортных полифункциональных модификаторов содержат ускоритель твердения либо специально подобранную смесь ускорителей. В настоящей работе для ускорения темпов набора прочности цементного камня использовали отход производства полиамидного волокна филиала «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот», который образуется в результате очистки технологического оборудования и представляет собой обезвоженную смесь карбоната и нитрита натрия (табл. 1) [1, 2]. Нитрит-карбонатный отход в настоящее время практического применения не имеет.

Таблица 1
Химический состав нитрит-карбонатного отхода производства полиамидного волокна

Наименование компонента	Содержание, мас. %
Карбонат натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	68–71
Нитрит натрия (NaNO_2)	28–31
Водонерастворимые соединения	менее 1

Для проведения испытаний были изготовлены образцы-кубы с размером ребра 70 мм из бетонной смеси следующего состава, кг/м³: цемент – 350, щебень – 1220, песок – 750. Использовались портландцемент производства ОАО «Красносельскстройматериалы» марки ПЦ 500 – Д0 (ГОСТ 10178–85), кварцевый монофракционный песок (ГОСТ 8736–93), гранитный щебень (ГОСТ 8267–93) фракции 5–20 мм, водоцементное отношение в бетонной смеси составило 0,43. В качестве контрольного использовали образцы бетона без добавок. Химические добавки вводились в воду затворения.

Задача получения высокоэффективных комплексных модификаторов заключается в рациональном использовании особенностей влияния отдельных компонентов добавки на гидратацию цементной системы с целью достижения высоких многофункциональных эффектов. В связи с этим на первом этапе исследования изучали влияние монодобавок на предел прочности при сжатии цементно-песчаных образцов в разные сроки твердения. Результаты исследования представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2
Влияние пластифицирующих добавок на предел прочности при сжатии цементно-песчаных образцов

Содержание суперпластификатора С-3, % от массы цемента	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут			
	1	3	7	28
0 (контрольный)	13,5	16,9	22,3	24,7
0,5	14,8	17,7	26,6	29,6
1,0	12,6	18,3	26,0	27,8
1,5	10,1	19,1	24,2	26,1
2,0	8,3	19,1	23,7	24,2

Таблица 3
Зависимость предела прочности при сжатии цементно-песчаных образцов от содержания ускорителя твердения

Содержание нитрит-карбонатного отхода, % от массы цемента	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут		
	1	3	7
0 (контрольный)	13,5	16,9	22,3
0,1	20,1	23,1	33,7
0,5	16,2	21,3	31,1
1,0	15,6	17,3	20,7
1,5	14,9	15,6	14,8
2,0	14,9	15,1	15,0

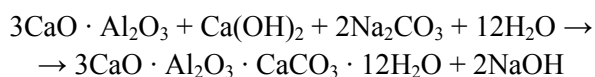
Из табл. 2 видно, что с увеличением содержания пластифицирующей добавки С-3 (без корректировки воды затворения) предел прочности при сжатии цементно-песчаных образцов в раннем возрасте уменьшается по отношению к контрольному образцу. Очевидно, это связано с тем, что молекулы поверхностно-активных веществ, содержащихся в суперпластификаторе С-3, адсорбируясь на поверхности цементных частиц и гидратных новообразований, «блокируют» их активные участки, замедляя начальные процессы гидратации и, как следствие, твердения цемента. Особенно это выражено у цементно-песчаных образцов суточного возраста. Однако уже в более поздние сроки твердения наблюдается существенный рост прочности

по сравнению с контрольным образцом, что согласуется с литературными источниками [3–5]. Наибольший прирост механической прочности в возрасте 28 сут (15–20%) достигается при содержании добавки С-3 в количестве 0,5–1,0% по сравнению с контрольным образцом.

Из табл. 3 видно, что оптимальным количеством является содержание отхода производства полиамидного волокна 0,1–0,5% от массы цемента, которое приводит к существенному росту прочности в начальные сроки твердения (1 сут).

Цемент является чрезвычайно сложной системой, на процессы гидратации и твердения в которой оказывают влияние химические добавки, вводимые даже в незначительных количествах. Известно, что добавки органического происхождения в большинстве своем не изменяют состава продуктов гидратации цементных минералов и влияют в основном на скорость кристаллизационных и конденсационных процессов и структуру гидратов, в то время как неорганические модификаторы влияют на изменение фазового состава продуктов гидратации цементного камня. Так, исследуя гидратацию клинкерных минералов в присутствии солей, авторы [4–9] отмечают, что при гидратации $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в водных растворах карбоната и нитрита натрия образуется гидросиликат кальция CSH (II), переходящий со временем в CSH (I). Причем, карбонат натрия в данном случае существенно ускоряет гидратацию белитовой фазы. Кроме того, в результате взаимодействия Na_2CO_3 с выделяющимся в результате гидратации алита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образуется карбонат кальция, который коагулирует поры цементного камня, что положительно сказывается на его физико-механических свойствах.

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ в растворах с добавкой карбонатов и нитритов щелочных металлов гидратируются с образованием гидрокарбоалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и гидронитриалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Соли натрия и калия, при условии поступления в жидкую фазу гидроксида кальция, в результате реакции присоединения образуют наряду с основным продуктом и побочный – щелочь [4–9]:



В результате указанных процессов происходит быстрое формирование первичного структурного каркаса, который заполняется образующимися гидросиликатами кальция, что приводит к его уплотнению и способствует повышению прочности цементного камня.

В более поздние сроки твердения (7 сут) разница между пределом прочности при сжатии цементно-песчаных образцов в присутствии нитрит-карбонатного отхода и контрольным (без добавки) значительно меньше, а в отдельных случаях прочность последнего выше. Очевидно, выделяющийся гидроксид натрия снижает скорость гидратации алита, что приводит к замедленному темпу набора прочности в поздние сроки твердения [4, 8].

На основании полученных результатов выбраны составы комплексной добавки, которые использовались для определения предела прочности при сжатии цементно-песчаных образцов. Результаты исследования представлены в табл. 4.

Таблица 4

Влияние комплексной химической добавки на предел прочности при сжатии цементно-песчаных образцов

№ п/п	Вид и содержание компонента добавки, % от массы цемента		Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут			
	Суперпластификатор С-3	Нитрит-карбонатный отход	1	3	7	28
1	Контрольный образец (без добавки)		13,5	16,9	22,3	28,5
2	0,5	0,1	25,8	31,6	34,3	30,6
3	0,5	0,3	28,1	36,5	43,3	36,3
4	0,5	0,5	30,5	38,2	51,9	42,1
5	1,0	0,1	22,0	28,5	42,0	30,1
6	1,0	0,3	23,7	29,8	43,6	37,1
7	1,0	0,5	25,0	30,3	44,6	39,8
8	1,5	0,1	20,9	33,6	39,6	39,4
9	1,5	0,3	25,3	34,5	40,3	42,5
10	1,5	0,5	28,8	40,4	50,8	50,2

Из приведенных результатов видно, что оптимальными составами являются № 4, 8–10, поскольку они обеспечивают значительный прирост прочности и в ранние сроки твердения и в марочном возрасте по сравнению с контрольным образцом.

Оптимальные составы комплексных химических добавок использовались для изучения свойств цементного теста и камня: начала схватывания, морозостойкости и водопоглощения. Результаты исследования представлены в табл. 5.

В результате выполненных исследований установлено, что начало схватывания цементного теста, содержащего пластификатор С-3, наступает через 240 мин, что объясняется замедлением процессов гидратации и твердения цемента прежде всего вследствие экранирования

его зерен адсорбционными слоями [3]. Разработанные комплексные добавки не только компенсируют нежелательный эффект – увеличение времени схватывания, но и значительно сокращают его (табл. 5). Так наименьшее значение начала схватывания цементного теста составляет 110 мин для состава № 3, однако оно в полной мере соответствует требованиям ГОСТ 10178 и СТБ EN 197.

Таблица 5
Свойства цементного теста и камня, содержащих комплексную химическую добавку

Номер состава	Начало схватывания, мин	Водопоглощение, %	Морозостойкость, циклы
1	180	7,3	76
3	110	5,7	140
8	140	6,0	139
9	140	6,1	137
10	150	5,8	143

Исследования показали, что структура цементно-песчаных образцов с комплексными добавками, формирующими первичный струк-

турный каркас, характеризуется более высокими физико-механическими свойствами (предел прочности при сжатии в ранние сроки и марочном возрасте на 35–70% выше, чем у контрольного) и пониженной пористостью за счет образования труднорастворимых соединений, уплотняющих цементный камень. Так, водопоглощение, косвенно характеризующее пористость цементного камня, на 15–20% ниже контрольных образцов, что приводит к увеличению морозостойкости.

Заключение. На основании полученных экспериментальных данных установили, что оптимальный состав комплексной химической добавки включает 1,5% С-3 и 0,5% нитрит-карбонатного отхода производства полиамидного волокна. Введение указанной добавки в состав смеси способствует увеличению предела прочности при сжатии в марочном возрасте на 35–70%, снижению водопоглощения на 15–20%, повышению морозостойкости на 60–70 циклов по сравнению с контрольным образцом. Кроме того, использование в составе комплексной добавки нитрит-карбонатного отхода позволит не только снизить стоимость продукта, но и решить важную экологическую проблему.

Литература

1. Кондрашова Г. С., Лещик Д. С., Тетерятников В. В. Изучение состава отработанного нитрита натрия – побочного продукта производства полиамидного волокна и возможности его использования в машиностроении // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тезисы докладов 6-й Междунар. науч.-техн. конф. Гродно, 2005. С. 118–119.
2. Сафончик Д. И. Химический состав модификатора цементных систем, полученного в условиях ПТК «Химволокно» // Вестник Брестского государственного технического университета. Сер. Строительство и архитектура. 2013. № 1. С. 86–88.
3. Зоткин А. Г. Суперпластификаторы в бетоне // Популярное бетоноведение. 2009. № 3. С. 65–68.
4. Добавки в бетон / В. С. Рамачандран [и др.]. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.
5. Эффективные высокопрочные и обычные бетоны / под общ. ред. В. И. Калашникова. Пенза: Приволжский Дом знаний, 2015. 148 с.
6. Тараканов О. В., Пронина Т. В., Тараканова Е. О. Комплексные добавки в производстве цементных растворов и бетонов // Технологии бетонов. 2008. № 11. С. 8–12.
7. Тараканов О. В., Тараканова Е. О. Влияние ускорителей твердения на формирование начальной структуры цементных материалов // Региональная архитектура и строительство. 2009. № 2. С. 56–64.
8. Касторных Л. И. Добавки в бетоны и строительные растворы. Ростов н/Д: Феникс, 2007. 221 с.
9. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат. 1973. 208 с.

References

1. Kondrashova G. S., Leshchik D. S., Teteryatnikov V. V. The study of composition the spent of sodium nitrite – by-product of the polyamide fiber and possibilities use in mechanical engineering. *Energo- i materialosberegayushchie ekologicheski chistye tekhnologii: tezisy dokladov 6-y Mezhduнародной nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Energy and material-environmentally friendly technologies: thesis of reports of the 6th International Scientific and Technical Conference]. Grodno, 2005, pp. 118–119 (In Russian).
2. Safonchik D. I. Chemical composition of the modifier of cement systems obtained under the conditions of ITC “Khimvolokno”. *Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Ser. Stroitel'stvo i arkhitektura* [Bulletin of the Brest State Technical University. Ser. Construction and architecture], 2013, no. 1, pp. 86–88 (In Russian).

3. Zotkin A. G. Supersoftener in concrete. *Populyarnoe betonovedenie* [Popular concrete], 2009, no. 3, pp. 65–68 (In Russian).
4. Ramachandran V. S., Fel'dman R. F., Kolleparadi M., Mal'khotra V. M., Dolch V. L., Mekhta P. K., Okhama I., Ratinov V. B., Rozenberg T. I., Mailvaganam N. P. *Dobavki v beton* [Additives in concrete]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1988. 575 p.
5. *Effektivnye vysokoprochnye i obychnye betony* [Effective high-strength and conventional concretes]. Penza, Privolzhskiy Dom znaniy Publ., 2015. 148 p.
6. Tarakanov O. V., Pronina T. V., Tarakanova E. O. Complex additives in the production of cement mortars and concretes. *Tekhnologii betonov* [Concrete Technology], 2008, no. 11, pp. 8–12 (In Russian).
7. Tarakanov O. V., Tarakanova E. O. Effect of hardening accelerators on the formation of the primary structure of cement materials. *Regional'naya arhitektura i stroitel'stvo* [Regional architecture and construction], 2009, no. 2, pp. 56–64 (In Russian).
8. *Dobavki v betony i stroitel'nye rastvory* [Additives in concrete and mortar]. Rostov n/D, Feniks Publ., 2007. 221 p.
9. Ratinov V. B., Rozenberg T. I. *Dobavki v beton* [Concrete admixtures]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1973. 208 p.

Информация об авторе

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

Information about the author

Khotyanovich Oksana Evgen'evna – 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

Поступила 23.10.2017

УДК 678.046

Ж. С. Шашок¹, Е. П. Усс¹, О. А. Кротова¹, Н. В. Круглик²
¹Белорусский государственный технологический университет
²ЗАО «Амкодор-Эластомер»

СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ВОЛОКНИСТЫМИ МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

Исследовано влияние волокнистых модифицирующих добавок на технологические свойства наполненных резиновых смесей и технические показатели вулканизатов на основе каучуков БНКС-28 АН и БНКС-18 АМН, содержащих полуэффективную вулканизирующую систему и комбинацию активного и полуактивного марок технического углерода. В качестве модифицирующих добавок использовались волокна ВАИ-2, ВАИ-3К и ВАИ-3Ж, которые различались типом исходного сырья и окраской. Определены зависимости изменения вязкости по Муни, кинетических параметров процесса вулканизации, упруго-прочностных свойств эластомерных композиций, а также стойкости резин к воздействию повышенных температур от природы и дозировки волокнистых добавок.

Установлены тип и дозировка волокнистых модифицирующих добавок, способствующие улучшению технологических свойств наполненных резиновых смесей и технических характеристик вулканизатов. Выявлено, что введение в резиновые смеси даже небольшого количества волокна ВАИ-3Ж приводит к снижению вязкости по Муни эластомерных композиций и сокращению времени достижения оптимальной степени вулканизации, что позволит уменьшить энергозатраты при производстве резинотехнических изделий. Кроме того, вулканизаты с ВАИ-3Ж характеризуются повышенной стойкостью к тепловому старению и обладают наименьшими значениями остаточной деформации при сжатии.

Ключевые слова: эластомерная композиция, волокнистая добавка, вязкость, кинетика вулканизации, упруго-прочностные свойства.

Zh. S. Shashok¹, E. P. Uss¹, O. A. Krotova¹, N. V. Kruglik²
¹Belarusian State Technological University
²JSC “Amkodor-Elastomer”

PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS WITH FIBROUS THE MODIFYING ADDITIVES

Influence of the fibrous modifying additives on technological properties of the filled rubber mixes and technical parameters of vulkanizate on the basis of BNKS-28 AN and BNKS-18 AMN rubbers containing the semi-effective vulcanizing system and a combination active and semi-active technical carbon of brands are investigated. VAI-2, VAI-3K and VAI-3Zh fibers which differed in type of initial raw materials and coloring were used as the modifying additives. Tests to determine the dependency of the change of Mooney viscosity, kinetic parameters of process of vulcanization, elastic and strength properties of elastomeric compositions and also resistance of rubbers to influence of the increased temperatures by nature and dosages of fibrous additives are carried out.

The type and dosage of the fibrous modifying additives promoting improvement of technological properties of the filled rubber mixes and technical characteristics of vulkanizat are established. It was found that introduction to rubber mixes even a small amount VAI-3Zh fiber leads to decrease of Mooney viscosity of elastomeric compositions and to reduction of time of achievement of optimum degree of vulcanization that will allow to reduce energy consumption by production of rubber products. Besides, rubber with VAI-3Zh are characterized by the increased resistance to thermal aging and have the smallest values residual deformation at compression.

Key words: elastomeric composition, fibrous additive, viscosity, kinetics of vulcanization, elastic and strength properties.

Введение. Эластомеры, обладая такими уникальными свойствами, как эластичность, низкая остаточная деформация, высокая тепло- и морозостойкость, имеют определенные ограничения в применении, связанные с их недостаточной прочностью и жесткостью. Одним из

решений данной проблемы является усиление эластомерной матрицы волокнами. В качестве армирующих волокнистых наполнителей используются волокна (различной природы и длины резки), нити, жгуты и ровинги (жгуты), ленты, шнуры, ткани, плетеные полотна,

трикотажные полотна, нетканые полотна, бумага и другие [1–3].

Пространственное расположение волокон и нитей в различных волокнистых структурах обычно отличается от прямолинейного и отклоняется от направления действия механических нагрузок в готовом композите или изделии. Это приводит к появлению трансверсальных и сдвиговых напряжений в направлениях, приводящих к возможному нарушению адгезионного контакта между волокнами и матрицей (связующим). Важно, чтобы эти напряжения не превышали уровень адгезионного контакта (при сдвиге или отрыве), что может инициировать локальное разрушение и привести к снижению механических свойств композита. Таким образом, выбор структуры армирующего волокнистого наполнителя является весьма важным, поскольку он во многом определяет степень реализации механических свойств волокон или нитей в готовом композите. В композитах при их нагружении расположение волокон изменяется незначительно, хотя они деформируются вплоть до разрушения композита. В отличие от композитов в готовых текстильных материалах, вследствие лабильности их структуры, волокна и нити существенно меняют свое расположение, ориентируясь в направлении максимальных действующих нагрузок. Влияние длины волокон на свойства композитов существенно, но только до длины, составляющей несколько критических размеров. Таким образом, достижение необходимых механических свойств композитов при длинах волокон порядка нескольких миллиметров уже преимущественно зависит от их механических свойств и расположения в волокнистом армирующем наполнителе по отношению к действующим внешним нагрузкам [4–6].

Наиболее важными факторами, определяющими свойства вулканизатов, армированных короткими волокнами, является их размер, соотношение длины к диаметру, сохранение этих размеров в процессе смешения, степень адгезии и содержание волокна в резиновой матрице [7]. Органические волокна, не подвергшиеся специальной обработке, очень трудно диспергируются в смесях эластомеров, то же можно сказать и о волокнах с фактором формы больше 250. Волокна с фактором формы меньше 40 в процессе приготовления смеси проявляют сходство с порошкообразными наполнителями [8]. В процессе приготовления и обработки резиновых смесей волокна обнаруживают тенденцию к ориентации вдоль направления течения [9], что обуславливает создание ориентированных макроструктур, от характера которых и их изменения при деформации зависят свойства

резин и долговечность изделий. Ориентация волокон приводит к анизотропии свойств материала, благодаря чему в одном материале можно получить сочетание жесткости и гибкости. Отмечают [10], что примерное значение глубины ориентирующего эффекта коррелирует со значениями плотности энергии когезии: чем меньше разница между энергиями когезии матрицы и волокна, тем выше ориентирующий эффект волокнистого наполнителя.

Основная часть. Целью данной работы являлось определение влияния волокнистых добавок на технологические свойства резиновых смесей и технические показатели вулканизатов.

В качестве объектов исследования использовалась эластомерная композиция на основе комбинации каучуков БНКС-28 АН и БНКС-18 АМН, в которую вводились разные типы и дозировки волокон. Резиновая смесь на основе каучуков специального назначения содержала полуэффективную вулканизирующую систему и комбинацию (активного и полуактивного) марок технического углерода N220 + N772 (30,0 + 85,0 мас. ч. соответственно). В качестве модифицирующих добавок использовались волокна ВАИ-2, ВАИ-3К, ВАИ-3Ж, которые различались типом исходного сырья и окраской. Техническими требованиями для волокон:

- влажность – не более 14,0%;
- потери вещества при прокаливании волокна при температуре 400°C в течение 30 мин – не более 14,0%;
- в волокне не допускается наличие посторонних механических примесей и предметов, смешение по сырьевому составу, грязь.

Волокна вводились в дозировках 1,00 и 2,00 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцом сравнения являлась эластомерная композиция, не содержащая добавки.

Вязкость по Муни определялась на вискозиметре MV2000, испытания проводили по ГОСТ Р 54552–2011 и ASTM D1646–07; показатели кинетики вулканизации – на реометре ODR2000 в соответствии с ГОСТ 12535–84; стойкость образцов к термическому старению в воздушной среде оценивалась по изменению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении после выдержки их в термостате при температуре $(125 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение (72 ± 1) ч, испытания проводились по ГОСТ 9.024–74; определение стойкости образцов резин к термическому старению при статической деформации сжатия (ОДС) в среде воздуха при 100°C в течение 24 ч осуществлялось в по ГОСТ 9.029–74.

Определение реологических свойств резиновых смесей осуществлялось с использованием ротационной вискозиметрии. В данном случае

образец материала подвергается сдвигу с постоянной скоростью в тонком кольцевом слое. Вращающий момент, возникающий в образце, пропорционален вязкости полимера. Для оценки вулканизационных свойств резиновых смесей используется реометрическая кривая, полученная на реометре и дающая информацию о продолжительности индукционного периода вулканизации, продолжительности вулканизации до достижения оптимума, плато вулканизации. Результаты исследования влияния различных добавок волокон на вязкостные характеристики и на кинетические параметры вулканизации резиновых смесей приведены в табл. 1.

На основании экспериментальных данных выявлено, что вязкость по Муни для образцов со всеми модифицирующими волокнами имеет меньшее значение (на 8,10–15,40%), чем для резиновой смеси, не содержащей исследуемые добавки (78,7 усл. ед. Муни). Минимальные значения вязкости по Муни резиновых смесей установлены при введении волокон ВАИ-2 (66,6 усл. ед. Муни). В тоже время выявлено, что с увеличением дозировки добавок ВАИ-3К и ВАИ-3Ж вязкость резиновых смесей незначительно повышается. Характер изменения реологических свойств композиций возможно связан с ориентацией волокон при их введении в эластомерную матрицу и оказываемым ими влиянием на перемещение сегментов макромолекул при действии сдвиговых деформаций.

Определение кинетики вулканизации имеет большое значение в производстве резиновых изделий. Основным из показателей является время достижения оптимума вулканизации (t_{90}). При определении данного показателя установлено, что введение волокон в резиновые смеси оказывает незначительное влияние на время достижения оптимальной степени вулканизации (t_{90} изменяется от 2,00 до 6,50%). Минимальное (6,2 мин) и максимальное (7,4 мин) значения оптимального времени вулканизации выявлены при введении 1,00 и 2,00 мас. ч. волокон ВАИ-3Ж. Изменение

кинетики вулканизации резиновых смесей, вероятно, может быть связано с распределением волокон в объеме эластомерной композиции и особенностями поверхности волокон. На поверхности волокон могут содержаться функциональные группы различной природы, которые способны окисляться при повышенной температуре или участвовать во взаимодействии с компонентами вулканизационной системы.

В процессе эксплуатации изделия подвергаются воздействию напряжений, как правило, значительно меньше критических. Такие напряжения резина может выдерживать значительное время в зависимости от ее структуры и состава, а также от скорости и величины деформации, температуры и других факторов, но с течением времени резина теряет прочность и разрушается [11]. Условная прочность при растяжении определяется при разработке новых рецептур резиновых изделий, определении оптимума вулканизации резиновых смесей, для контроля качества серийных резин и каучуков, для оценки таких свойств резин, как температуростойкость, стойкость резин к тепловому старению и агрессивным средам и т. д. Неоднородность структуры приводит к концентрации напряжений на микродефектах и возникновению очага разрушения, дальнейший рост которого ведет к разрыву образца. В табл. 2 представлены результаты исследований упруго-прочностных показателей резин с модифицирующими волокнами.

Резины обладают характерным свойством – сохранение прочности материала при значительных удлинениях. На основании экспериментальных данных установлено, что при введении в эластомерную композицию 1,00 мас. ч. модифицирующих волокон ВАИ-3К и ВАИ-2 относительное удлинение при разрыве (ϵ_r) не изменяется по сравнению с резиной без добавок (225%). В то же время у резин, содержащих 2,00 мас. ч. волокон этих типов, данный показатель уменьшается на 15,56–17,78%.

Таблица 1

Вязкость по Муни и кинетические параметры вулканизации исследуемых резиновых смесей

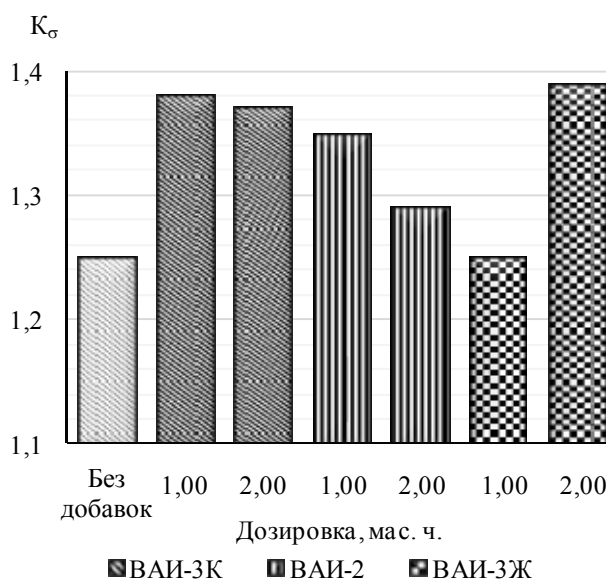
Показатель	Резиновая смесь						
	Без добавок	Волокна и их дозировки, мас. ч.					
		ВАИ-3К		ВАИ-2		ВАИ-3Ж	
		1,00	2,00	1,00	2,00	1,00	2,00
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	78,7	68,6	72,3	66,8	66,6	68,7	69,2
Минимальный крутящий момент (ML), дН · м	8,1	7,1	7,1	7,4	7,7	7,4	7,91
Максимальный крутящий момент (MH), дН · м	26,8	23,6	24,7	24,9	25,2	26,3	24,0
Время увеличения минимального крутящего момента на 2 ед. (ts_2), мин	3,1	2,9	2,7	2,8	2,8	2,6	2,9
Время достижения оптимума вулканизации (t_{90}), мин	6,6	6,9	6,2	6,7	6,4	6,2	7,4
Скорость вулканизации (Rh), дН · м/мин	9,8	8,4	10,0	9,5	9,7	10,9	8,3

Таблица 2
Упруго-прочностные свойства резин с модифицирующими волокнами

Тип волокон	Дозировка волокон, мас. ч.	Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %	Условная прочность при растяжении f_p , МПа
Без добавки	–	225,0	11,3
ВАИ-2	1,00	225,0	9,9
	2,00	185,0	9,4
ВАИ-3Ж	1,00	195,0	11,4
	2,00	185,0	9,8
ВАИ-3К	1,00	225,0	9,6
	2,00	190,0	10,1

Снижение показателя, вероятно, связано с природой и структурными особенностями волокна, поскольку наличие данной модифицирующей добавки в объеме резины может приводить к образованию дефектов структуры. Наименьшее значение ϵ_p выявлено для образцов с 1,00 мас. ч. ВАИ-3Ж – 170%. Определено, что при введении всех типов волокон значения условной прочности при растяжении уменьшаются на 10,62–16,81% по сравнению с образцами без добавок, исключением является эластомерная композиция, содержащая 1,00 мас. ч. модифицирующих волокон ВАИ-3Ж.

При действии на эластомеры повышенной температуры происходит сшивание и деструкция макромолекул, деполимеризация, изменение степени насыщенности, выделение летучих продуктов, а на воздухе – также окисление, образование карбонильных и других кислородсодержащих групп. Характер и скорость этих процессов зависят от типа каучука, состава резиновой смеси, температуры [12]. На основании полученных результатов определения упруго-прочностных свойств вулканизатов после теплового старения были рассчитаны коэффициенты стойкости к старению по условной прочности при растяжении (рисунок). Из представленных данных видно, что введение волокон в эластомерные композиции способствует повышению стойкости резин к воздействию повышенной температуры. В данном случае вулканизаты, содержащие ВАИ-3К (в дозировках 1,00 и 2,00 мас. ч.) и ВАИ-3Ж (в дозировке 2,00 мас. ч.) характеризуются наибольшей теплостойкостью. Значение коэффициента стойкости для данных резин составляет 1,39 – для композиций с ВАИ-3Ж и 1,38, 1,37 – для композиций с ВАИ-3К. Применение в составе резин данных типов волокон, вероятно, оказывает влияние на протекание термоокислительных процессов, препятствуя разрушению поперечных связей и сохранению прочности вулканизатов при тепловом старении.



Кoeffициент стойкости к тепловому старению резин по условной прочности при растяжении (K_σ)

Одним из основных показателей, определяющих герметизирующую способность уплотнений, является упругое восстановление после заданной деформации или остаточная деформация при сжатии (ОДС). Для резиновых уплотнителей этот показатель считается удовлетворительным, если он составляет менее 30%.

Результаты испытаний образцов резины с модифицирующими волокнами приведены в табл. 3. Анализ результатов испытаний показал, что введение модифицирующих волокон в эластомерные композиции незначительно изменяет значения относительной остаточной деформации сжатия. Так, для образца без добавок данный показатель равен 24,27%, а для резин с волокнами находится в пределах от 20,65 до 24,83%. Исключением является образец, содержащий 1,00 мас. ч. волокна типа ВАИ-3Ж, значение ОДС уменьшилось на 14,92% по сравнению с значением показателя для образца без добавок.

Таблица 3
Значения относительной остаточной деформации сжатия резин с модифицирующими волокнами

Тип волокон	Дозировка волокон, мас. ч.	Относительная остаточная деформация сжатия, %
Без добавки	–	24,27
ВАИ-2	1,00	23,28
	2,00	23,82
ВАИ-3Ж	1,00	20,65
	2,00	24,11
ВАИ-3К	1,00	24,83
	2,00	23,72

В ходе исследования относительной остаточной деформации сжатия выявлено, что введение волокон типа ВАИ-2 и ВАИ-3Ж в дозировке 1,00 мас. ч. в большей степени снижает данный показатель (на 4,08–14,92%), чем введение волокон этих типов в дозировке 2,00 мас. ч. (на 0,66–1,85%). Следует отметить, что результаты испытаний для образцов, содержащих волокна ВАИ-3К, имеют противоположный характер, так как увеличение дозировки с 1,00 до 2,00 мас. ч. приводит к снижению значений ОДС.

Заключение. Таким образом, результаты исследования влияния волокнистых модифицирующих добавок на свойства эластомерных

композиций показали, что наилучшим комплексом свойств обладают резиновые смеси и резины, содержащие волокна ВАИ-3Ж. Применение добавок данного типа в минимальной дозировке позволяет снизить вязкость по Муни резиновых смесей и провести корректировку режима вулканизации за счет сокращения времени достижения оптимальной степени вулканизации. Это позволит уменьшить энергозатраты при формовании и изготовлении резинотехнических изделий. Анализ полученных данных показал, что резины, содержащие волокна ВАИ-3Ж, обладают повышенной стойкостью к тепловому старению и наименьшими значениями остаточной деформации при сжатии.

Литература

1. Озерова Н. В. Утилизация текстильных отходов. Экономика природопользования и природоохраны // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: материалы V Международ. науч.-практ. конф. Пенза. 2002. С. 210.
2. Пугачева И. Н., Никулин С. С. Применение отходов текстильных промышленности для получения порошкообразных наполнителей // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. Вып. 5. С. 104–105.
3. Horrocks A. R., Anand S. C. Handbook of technical textiles. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2004. 559 p.
4. Куцевич К. Е. Клеевые препреги и углекомпозиаты на их основе: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09. Москва, 2004. 101 с.
5. Габибуллаев И. Д., Ионов Н. В. Об ориентационном упорядочивании в композициях эластомер-короткие волокна // Каучук и резина. 2001. № 4. С. 19–21.
6. Kondo Y. Mechanical properties of fibers under natural rubbers using surface-modified PET fibers EB irradiation // Appl. Polym. Sci. 2009. № 5. P. 2548–2590.
7. Несиоловская Т. Н., Соловьев Е. М., Захаров Н. Д. Исследование влияния измельченных волокон на свойства резин, наполненных активным техуглеродом // Производство шин, РТИ и АТИ. 1983. № 6. С. 18–20.
8. Луцкий М. С., Фридман И. Д. Реологические свойства эластомеров, наполненных стекловолокном // Каучук и резина. 1978. № 1. С. 10–11.
9. Moghe S. R. Mechanical properties of short-fiber-elastomer composites // Rubber Chemistry and Technology. 1976. № 5. P. 1160–1166.
10. Габибуллаев И. Д., Ионов Н. В. О структурной единице в композициях эластомер – короткие волокна // Каучук и резина. 2000. № 1. С. 46.
11. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
12. Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.

References

1. Ozerova N. V. Recycling of textile waste. Economics of natural resources and conservation. *Materialy V mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Kompozitsionnye stroitel'nye materialy. Teoriya i praktika"* [Materials of V International Scientific and Practical Conference "Composite materials. Theory and practice"]. Penza, 2002, p. 210 (In Russian).
2. Pugacheva I. N., Nikulin S. S. The use of waste textile industry to obtain a powdery fillers. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Bulletin of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology], 2012, vol. 55, no. 5, pp. 104–105 (In Russian).
3. Horrocks A. R., Anand S. C. Handbook of technical textiles. Cambridge, Woodhead Publishing Ltd., 2004. 559 p.
4. Kutsevich K. E. *Kleevye prepregi i uglekompozity na ikh osnove*. Dis. kand. tekhn. nauk [Adhesive prepregs and uglekompozitov based on them. Cand. of techn. sci.]. Moscow, 2004. 101 p.

5. Gabibullaev I. D., Ionov N. V. About the orientational ordering in the compositions of elastomer-short fibers. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 2001, no. 4, pp. 19–21 (In Russian).
6. Kondo Y. Mechanical properties of fibers under natural rubbers using surface-modified PET fibers EB irradiation. *Appl. Polym. Sci.*, 2009, no. 5, pp. 2548–2590.
7. Nesiolovskaya T. N., Solov'yev E. M., Zakharov N. D. Study of the effect of chopped fibers on the properties of rubbers filled with active carbon black. *Proizvodstvo shin, RTI i ATI* [The production of tires, rubber and asbestos products], 1983, no. 6, pp. 18–20 (In Russian).
8. Lutskiy M. S., Fridman I. D. Rheological properties of elastomers filled with glass. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1978, no. 1, pp. 10–11 (In Russian).
9. Moghe S. R. Mechanical properties of short-fiber-elastomer composites. *Rubber Chemistry and Technology*, 1976, no. 5, pp. 1160–1166.
10. Gabibullaev I. D., Ionov N. V. Structural unit in the compositions of elastomer – short fibers. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 2000, no. 1, pp. 46 (In Russian).
11. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Khlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk, RosZITLP Publ., 2003. 276 p.
12. Fedukin D. L., Makhlis F. A. *Tekhnicheskie i tekhnologicheskie svoystva rezin* [Technical and technological properties of rubbers]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 240 p.

Информация об авторах

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

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

Кротова Ольга Александровна – ассистент кафедры аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

Круглик Наталья Владимировна – начальник технологического отдела. ЗАО «Амкодор-Эластомер» (222750, Минская обл., Дзержинский р-н, Фанипольский с/с, 22, Республика Беларусь). E-mail: natakru13@mail.ru

Information about the authors

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

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

Krotova Olga Aleksandrovna – Assistant, the Department of Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

Kruglik Natalya Vladimirovna – Head of the Technological Department. JSC “Amkodor-Elastomer” (222750, Minsk region, Dzerzhinsk district, Fanipol village council, 22, Republic of Belarus). E-mail: natakru13@mail.ru

Поступила 23.10.2017

УДК 678.049.6

С. А. Перфильева¹, Ж. С. Шашок², Е. П. Усс², А. И. Юсевич², К. И. Трусов²¹ОАО «Белшина»²Белорусский государственный технологический университет**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ
НА СВОЙСТВА НЕНАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Изучено влияние нефтеполимерных смол с различными физико-химическими характеристиками на кинетические параметры вулканизации и конфекционную клейкость ненаполненных эластомерных композиций на основе синтетического полиизопренового каучука. Определено, что применение исследуемых нефтеполимерных смол в составе модельных смесей на основе СКИ-3 независимо от их содержания приводит к повышению времени достижения оптимальной степени вулканизации композиций по сравнению с композициями, содержащими промышленную марку смолы СИС. Такой характер действия нефтеполимерных смол на вулканизационные параметры ненаполненных смесей, по-видимому, связан с присутствием в составе данных смол непредельных углеводородов, взаимодействующих с компонентами вулканизирующей системы. Установлено, что ненаполненные эластомерные композиции, содержащие исследуемые смолы, по гистерезисным свойствам не уступают композициям со смолой СИС. При этом некоторое уменьшение тангенса угла механических потерь, измеренного при достижении максимального крутящего момента, для резиновых смесей с исследуемыми смолами может быть обусловлено их физико-химическими характеристиками. Выявлено, что ненаполненные резиновые смеси, содержащие нефтеполимерные смолы НПС-3 в дозировке 1,0 мас. ч. и НПС-1 в дозировке 2,0 мас. ч., обладают конфекционной клейкостью на уровне образца сравнения, содержащего смолу СИС. В данном случае на эффективность действия нефтеполимерных смол в качестве промотора клейкости, вероятно, наибольшее влияние оказывает их термодинамическая совместимость с каучуком.

Ключевые слова: каучук, эластомерная композиция, нефтеполимерная смола, повыситель клейкости, вулканизация.

S. A. Perfil'yeva¹, Zh. S. Shashok², E. P. Uss², A. I. Yusevich², K. I. Trusov²¹JSC "Belshina"²Belarusian State Technological University**RESEARCH OF INFLUENCE OF OIL-POLYMER RESINS
ON PROPERTIES OF UNFILLED ELASTOMER COMPOSITIONS**

The influence of oil-polymer resins with different physicochemical characteristics on kinetic parameters of vulcanization and building tack of unfilled elastomeric compositions based on synthetic polyisoprene rubber was studied. It is determined that the use of investigated oil-polymer resins in the composition mixtures based on SKI-3, regardless of their content, leads to increase the time to achieve optimum degree of vulcanization of compositions as compared to compositions containing the industrial grade of resin SIS. This character of the action of oil-polymer resins on vulcanization parameters of unfilled mixtures is apparently related to the presence of unsaturated hydrocarbons in the composition of these resins interacting with components of curing system. It has been found that unfilled elastomer compositions containing the test resins in terms of hysteresis properties are not inferior to compositions with SIS resin. At the same time, a slight decrease in the tangent of the angle of mechanical losses, measured when the maximum torque is reached, for rubber compounds with the resins studied can be due to their physicochemical characteristics. It was found that unfilled rubber mixtures containing oil-polymer resins NPS-3 at a dosage of 1.0 phr and NPS-1 at a dosage of 2.0 phr (parts per hundred rubber), have a fusion stickiness at the level of sample containing the SIS resin. In this case, the effectiveness of action of oil-polymer resins as a tackifier is probably most affected by their thermodynamic compatibility with rubber.

Key words: rubber, elastomer composition, oil-polymer resin, tackifier, vulcanization.

Введение. Повысители клейкости – специальные ингредиенты, широко используемые в резиновой промышленности. Так, в рецептах высокоскоростных радиальных шин используются, как правило, от двух до четырех типов смол в различных деталях. Основной задачей

данных смол является обеспечение необходимой конфекционной клейкости резиновых полуфабрикатов при хранении и сборке деталей, улучшение каркасности заготовок и т. д. Кроме того, использование различных типов смол позволяет исключить применение бензина для

освежения поверхности деталей многослойных изделий, а также резинового клея при проведении сборочных операций [1–4]. В настоящее время зарубежные фирмы выпускают повысители клейкости, относящиеся в основном к четырем группам соединений:

- продукты лесохимии (например, канифоль и продукты на ее основе);
- алкилфенолформальдегидные смолы (октофор N, SP-1077, Rebitak, Koresin и др.);
- продукты переработки угля (например, инден-кумароновые смолы);
- нефтеполимерные смолы (НПС), получаемые при полимеризации углеводородов фракций C₅–C₉ [1–3].

Среди применяемых смол наиболее экономичными являются нефтеполимерные, получаемые из побочных продуктов нефтехимического производств. Однако, данные смолы не всегда имеют стабильный состав и при равнозначных дозировках не обеспечивают необходимый уровень конфекционной клейкости по сравнению с алкилфенольными смолами, что ограничивает применение НПС в промышленности. Для повышения клейкости эластомерных композиций с нефтеполимерными смолами необходимо увеличивать их содержание в композициях, что отрицательно сказывается на некоторых технических свойствах резин [1, 3]. В связи с этим разработка эффективного и экономичного повысителя клейкости на основе нефтехимического сырья со стабильными свойствами, обеспечивающего необходимые технологические и технические свойства эластомерных композиций, является актуальной задачей.

Основная часть. Цель данной работы – исследование влияния различного типа смол на вулканизационные характеристики и клейкость ненаполненных эластомерных композиций.

Объектами исследования являлись ненаполненные эластомерные композиции на основе синтетического полиизопренового каучука СКИ-3. В исследуемые композиции вводились нефтеполимерные смолы с различными физико-химическими характеристиками в дозировках 1,0 и 2,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. В качестве образцов сравнения использовались эластомерные композиции, содержащие продукты переработки каменного угля – стирол-инденовую смолу (СИС) в равноценных с НПС дозировках, а также образцы композиций без смол.

Исследуемые нефтеполимерные смолы были получены из тяжелой пиролизной смолы методом термической полимеризации. Физико-химические характеристики данных смол НПС зависят от изменения условий разгонки полимеризата, в частности от степени извлечения непрореагировавших углеводородов и жидких

полимеров. Характеристики вводимых НПС представлены в табл. 1.

Таблица 1
Характеристика исследуемых смол

Наименование смолы	Температура размягчения, °С	Йодное число, г I ₂ /100 г
СИС	93,0	15,0
НПС (1)	78,3	18,3
НПС (2)	86,2	17,6
НПС (3)	90,6	18,2
НПС (4)	94,7	18,1
НПС (5)	100,2	14,1

Исследование кинетики вулканизации ненаполненных резиновых смесей проводили на безроторном реометре MDR 2000, в котором поведение резиновой смеси в процессе вулканизации оценивается в колеблющейся полуформе, а крутящий момент, передаваемый через образец, измеряют датчиками в другой полуформе. Испытание проводилось при температуре (143 ± 1)°С в соответствии с ГОСТ Р 54547–2011.

Определение конфекционной клейкости исследуемых резиновых смесей осуществлялось на приборе Tel-Tak (фирма Monsanto). Метод определения заключался в измерении усилия, требуемого для разделения двух контактируемых поверхностей образцов резиновой смеси с постоянной скоростью 25,44 мм/мин в направлении, перпендикулярном поверхности контакта, осуществляемого предварительным действием заданной контактной нагрузки 16 унций в течение 30 с.

Вулканизация – это комплекс физико-химических процессов, протекающих в резиновой смеси, основным из которых является сшивание макромолекул каучука химическими связями различной энергии и природы в пространственную вулканизационную сетку [5]. При этом на процесс вулканизации резиновой смеси могут оказывать влияние и исследуемые нефтеполимерные смолы в результате взаимодействия с компонентами смеси. Характер действия нефтеполимерных смол в резиновых смесях будет определяться главным образом такими ее характеристиками, как температура размягчения, содержание серы, степень неопределенности, выражаемая йодным числом.

Определение кинетических параметров вулканизации позволит оценить влияние нефтеполимерных смол с различными характеристиками на изменение свойств эластомерных композиций в процессе формирования их пространственной структуры. Результаты исследования кинетики изотермической вулканизации ненаполненных резиновых смесей представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследования кинетики вулканизации ненаполненных резиновых смесей

Резиновые смеси, содержащие смолу	Показатели								
	M_L , дН·м	M_H , дН·м	t_{s2} , мин	t_{50} , мин	t_{90} , мин	R_h , дН·м/мин	ΔS , дН·м	$\text{tg}\delta(M_H)$	$\text{tg}\delta(M_L)$
1,0 мас. ч.									
Без смолы	0,44	5,88	1,19	1,61	7,00	3,89	5,44	0,002	0,98
СИС	0,31	5,52	1,27	1,63	6,64	3,59	5,21	0,007	1,13
НПС-1	0,25	5,38	1,31	1,68	7,29	3,38	5,13	0,007	1,24
НПС-2	0,25	5,40	1,30	1,67	7,10	3,43	5,15	0,007	1,20
НПС-3	0,28	5,43	1,20	1,61	6,84	3,45	5,15	0,006	1,19
НПС-4	0,27	5,43	1,26	1,63	6,78	3,38	5,16	0,006	1,18
НПС-5	0,25	5,33	1,31	1,64	6,82	3,44	5,08	0,009	1,24
2,0 мас. ч.									
СИС	0,30	5,25	1,28	1,58	6,41	3,39	4,95	0,009	1,17
НПС-1	0,29	5,35	1,28	1,61	7,01	3,44	5,06	0,008	1,21
НПС-2	0,30	5,37	1,26	1,60	6,84	3,52	5,07	0,007	1,13
НПС-3	0,32	5,43	1,25	1,60	7,05	3,57	5,11	0,007	1,13
НПС-4	0,26	5,32	1,30	1,64	7,00	3,40	5,06	0,012	1,19
НПС-5	0,23	5,19	1,36	1,68	7,19	3,30	4,96	0,009	1,26

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

Анализ результатов исследования влияния различного типа смол на кинетику вулканизации показал, что время увеличения минимального крутящего момента на 2 единицы t_{s2} , характеризующее величину индукционного периода, при увеличении дозировки смолы СИС до 2,0 мас. ч., изменяется на 0,8% по сравнению с образцом без смолы. Аналогичное влияние на время начала вулканизации оказывают и нефтеполимерные смолы. В данном случае изменение показателя t_{s2} находится в пределах 2,3–3,7%.

Установлено, что при увеличении дозировки смолы СИС в резиновых смесях наблюдается некоторое снижение времени достижения оптимума вулканизации от 6,64 до 6,41 мин. В то же время при введении нефтеполимерных смол независимо от их содержания оптимум вулканизации имеет значения выше, чем для смесей с промышленной маркой смолы СИС и изменяется в пределах 6,78–7,29 мин. При этом скорость вулканизации смесей с исследуемыми смолами несколько снижается по сравнению с образцами.

Как известно [6, 7], характер действия смол в резиновых смесях зависит также от содержания непредельных углеводородов в их составе, что оказывает влияние на кинетику вулканизации и структуру вулканизатов. Непредельность исследуемых смол колеблется в зависимости от степени полимеризации (йодное число НПС изменяется в пределах 14,1–18,3 г $I_2/100$ г,

а смолы СИС составляет 15,0 г $I_2/100$ г). Таким образом, можно предположить, что некоторое увеличение времени достижения оптимальной степени вулканизации и сокращение скорости вулканизации резиновых смесей, содержащих нефтеполимерные смолы, связано с наличием непредельных углеводородов в составе данных смол, что приводит к неэффективному использованию вулканизующего агента в процессе вулканизации.

Показано, что с увеличением температуры размягчения вводимых нефтеполимерных смол в дозировке 1,0 мас. ч., наблюдается сокращение значений времени достижения оптимума вулканизации от 7,29 до 6,82 мин. Однако с увеличением дозировки исследуемых смол изменение оптимума вулканизации не имеет четкой зависимости от температуры размягчения смол. Так, с увеличением температуры размягчения от 78,3 до 94,7°C время достижения оптимума вулканизации уменьшается, что может быть обусловлено фракционным составом данных смол. При дальнейшем увеличении температуры размягчения наблюдается обратная зависимость.

Показатель ΔS косвенно характеризует плотность сшивания резин. Определено, что данный показатель эластомерных композиций с исследуемыми нефтеполимерными смолами имеет меньшие значения по сравнению с образцом, содержащим СИС, и образцом без смол. В данном случае показатель ΔS для образцов, содержащих

НПС в дозировке 1,0 мас. ч., изменяется в пределах 5,08–5,16 дН-м, для образца со смолой СИС в аналогичной дозировке составляет 5,21 дН-м. В то же время для образца без смол данный показатель составляет 5,44 дН-м. При этом увеличение дозировки вводимых смол НПС практически не оказывает влияния на плотность сшивания резин. Так, наибольшее изменение показателя ΔS наблюдается для образца, содержащего смолу НПС-5, и не превышает 2,3%. В то же время для образца со смолой СИС изменение плотности сшивания составляет 5%.

Тангенс угла механических потерь $tg\delta$, представляющий собой отношение модуля потерь к крутящему моменту, как известно, характеризует гистерезисные свойства системы [8]. Полученные данные свидетельствуют, что при введении нефтеполимерных смол в модельные смеси в дозировке 1,0 мас. ч. тангенс угла механических потерь, измеренный при достижении максимального крутящего момента ($tg\delta (M_H)$), изменяется в пределах 0,006–0,009. В то же время для резин, содержащих смолу СИС, данный показатель равен 0,007. Наименьшими значениями $tg\delta (M_H)$, равным 0,006, обладают композиции, содержащие смолы НПС-3 и НПС-4. При увеличении дозировки исследуемых смол до 2,0 мас. ч. изменение тангенса угла механических потерь $tg\delta (M_H)$ составляет 0,007–0,012. При этом для резиновых смесей, содержащих смолы НПС-2 и НПС-5, повышение дозировки данных смол практически не оказывает влияния на величину $tg\delta (M_H)$. Снижение гистерезисных потерь эластомерных композиций, содержащих нефтеполимерные смолы, может быть обусловлено повышением молекулярной подвижности макромолекул каучука и увеличением скорости релаксации [1, 9].

Таким образом, характер действия нефтеполимерных смол в ненаполненных резиновых смесях на основе синтетического полиизопренового каучука, по-видимому, определяется в первую очередь их физико-химическими характеристиками: химическим составом, температурой размягчения, значением йодного числа, содержанием серы и другими, зависящими от условий реакции получения нефтеполимерных смол.

Под клейкостью понимают способность материалов соединяться друг с другом сразу после приведения склеиваемых поверхностей в контакт при умеренной величине приложенного давления. Это свойство является очень важным для таких резиновых изделий, как шины и конвейерные ленты, которые собираются наложением одного каландрованного или экструдированного слоя на другой. Поскольку в процессе изготовления сложного изделия приходится

соединять вместе отдельные его элементы, то прежде всего большое значение имеет клейкость невулканизированных резиновых смесей, из которых изготовлены эти элементы [9].

Недостаточная и чрезмерно высокая клейкость одинаково неудобны. Так, слишком большая клейкость затрудняет исправление небольших ошибок при сборке изделия и переработку резиновых смесей из-за прилипания к перерабатываемому оборудованию. Резиновые смеси состоят из большого числа ингредиентов с различной степенью растворимости. Некоторые из этих веществ могут выделяться из смеси на поверхность при охлаждении, т. е. выцветать на поверхность. Выцветание ухудшает конфекционную клейкость. Среди этих ингредиентов – сера, ускорители, противостарители, стеарат цинка, воски и др. Таким образом, оптимальное значение показателя клейкости способствует изготовлению качественных многослойных резиновых изделий. В случае автомобильных шин целесообразный диапазон клейкости полуфабрикатов, поступающих на сборку, который позволяет исключить применение бензина и резинового клея при проведении сборочных операций, находится в пределах 200–350 кПа [3, 9].

Результаты исследования клейкости ненаполненных резиновых смесей представлены в табл. 3.

Таблица 3
Результаты исследования клейкости
ненаполненных резиновых смесей

Резиновые смеси, содержащие смолу	Клейкость	
	фунт/дюйм ²	МПа
Без смолы	34	0,238
1,0 мас. ч.		
СИС	32	0,224
НПС-1	30	0,210
НПС-2	28	0,196
НПС-3	32	0,224
НПС-4	30	0,210
НПС-5	29	0,203
2,0 мас. ч.		
СИС	32	0,224
НПС-1	32	0,224
НПС-2	30	0,210
НПС-3	30	0,210
НПС-4	29	0,203
НПС-5	28	0,196

Анализ экспериментальных данных показал, что при времени дублирования резиновых образцов 30 с клейкость композиций с исследуемыми полимерными смолами изменяется в пределах 0,196–0,224 МПа. При этом значения показателя

клейкости ненаполненных резиновых смесей, содержащих нефтеполимерные смолы НПС-3 в дозировке 1,0 мас. ч. и НПС-1 в дозировке 2,0 мас. ч., находятся на уровне образца сравнения, содержащего промышленную смолу.

С увеличением дозировки смол НПС тенденция к повышению клейкости наблюдается только для смол НПС-1 и НПС-2, имеющих температуру размягчения 78,3–86,2°C. Выявлено, что при повышении дозировки смол НПС с температурами размягчения 90,6–100,2°C происходит снижение клейкости резиновых смесей на 3,5%.

Известно [9], что эффективность повысителей клейкости прежде всего, связана с их молекулярным строением, оказывающим влияние на совместимость с каучуком и межмолекулярное взаимодействие олигомерных молекул друг с другом. Повысители клейкости, мигрируя на поверхность резиновых смесей, по-видимому, формируют своего рода межфазный (приповерхностный) слой, обогащенный молекулами олигомера. Такое разделение сильнопластифицированных участков (приповерхностный слой) от малопластифицированных (внутренняя часть образца) позволяет сочетать повышенную пластичность при сдвиге с достаточной когезионной прочностью всей заготовки.

При соединении заготовок резиновых смесей, содержащих повысители клейкости, благодаря повышенной пластичности обеспечивается плотный контакт поверхностей, а затем удержание их вместе из-за того, что в результате контакта олигомерных молекул повысителя клейкости из разных заготовок увеличивается межмолекулярное взаимодействие через межфазную границу. Этот контакт устанавливается мгновенно и облегчает протекающую с меньшей скоростью диффузию через межфазную границу молекул каучука. По мере размывания межфазной границы из-за взаимной диффузии цепей каучука уменьшается действие сил, вызывающих направленную миграцию олигомерных молекул, и происходит перераспределение их в объеме или на другие свободные поверхности. Этот процесс характерен для аутогезии (соединения заготовок из одной смеси или смесей на основе одного каучука) или соединения смесей совместимых каучуков. При соединении заготовок несовмещающихся каучуков межфазный слой такого же или другого строения сохраняется.

После вулканизации скорость диффузии этих олигомеров в эластомерной среде замедляется из-за сшивания макромолекул, вследствие чего миграция повысителей клейкости (даже если они не претерпевают химических изменений) сильно уменьшается [9, 10].

Таким образом, полученные данные позволяют предположить, что химический состав исследуемых нефтеполимерных смол, определяющий подвижность их олигомерных молекул, гибкость молекулярных цепей, а также термодинамическую совместимость с каучуком, оказывает существенное влияние на клейкость резиновых смесей.

Заключение. Установлено, что при введении исследуемых нефтеполимерных смол в ненаполненные эластомерные композиции на основе синтетического полиизопренового каучука независимо от их содержания оптимум вулканизации имеет значения выше, чем для композиций, содержащих промышленную марку смолы СИС. Такой характер действия смол на кинетические параметры вулканизации ненаполненных резиновых смесей может быть обусловлен, в первую очередь, наличием в составе данных смол повышенных количеств остаточных непредельных углеводородов, что и определяет реакционную способность смол НПС и их участие в процессе вулканизации.

Выявлено, что ненаполненные эластомерные композиции, содержащие исследуемые НПС, по гистерезисным свойствам не уступают композициям с промышленной смолой СИС, что определяется химическим составом исследуемых смол. Введение нефтеполимерных смол в модельные смеси приводит к некоторому уменьшению тангенса угла механических потерь, измеренного при достижении максимального крутящего момента, за исключением смол НПС5 в дозировке 1,0 мас. ч. и НПС-4 в дозировке 2,0 мас. ч.

Определено, что нефтеполимерные смолы НПС-3 в дозировке 1,0 мас. ч. и НПС-1 в дозировке 2,0 мас. ч. обеспечивают конфекционную клейкость резиновых смесей при времени дублирования резиновых образцов 30 с на уровне образца сравнения, содержащего смолу СИС. В данном случае эффективность смол НПС, вероятно, обусловлена их термодинамической совместимостью с каучуком и межмолекулярным взаимодействием их олигомерных цепей.

Литература

1. Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин: науч. издание. М.: Машиностроение, 2008. 383 с.
2. Алькорез 2975 – новая технологическая добавка для резиновых смесей / Н. А. Охотина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 7. С. 104–109.

3. Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности: монография. Ч. 1. Казань: КГТУ, 2010. 506 с.
4. Технология резины: рецептуростроение и испытания / под ред. Дж. С. Дика. СПб.: Науч. основы и технологии, 2010. 620 с.
5. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истерик, 2009. 504 с.
6. Девириц Э. Я., Новиков А. С. Влияние температуры размягчения инден-кумароновых смол на свойства смесей на основе бутадиен-стирольного каучука и наирита // Каучук и резина. 1961. № 9. С. 19–21.
7. Девириц Э. Я., Новиков А. С. Изучение структуры вулканизатов ненаполненных смесей из каучука СКС-30, содержащих инден-кумароновую смолу // Каучук и резина. 1961. № 10. С. 11–14.
8. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
9. Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986. 216 с.
10. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972. 224 с.

References

1. Pichugin A. M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Material science aspects of creation of tire rubber]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 2008. 383 p.
2. Okhotina N. A., Vedyashkina D. A., Il'yazov M. F., Savel'hcev A. P., Krokhina S. S., Mokhnatkina E. G., Mansurov R. I. Al'korez 2975 – a new technological additive for rubber compounds. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan technological University], 2011, no. 7, pp. 104–109 (In Russian).
3. Grishin B. S. *Materialy rezinovoy promyshlennosti* [Materials of the rubber industry]. Part 1. Kazan', KGTU Publ., 2010. 506 p.
4. Dick J. S. *Tekhnologiya reziny: retsepturostroeniye i ispytaniya* [Rubber technology: prescription and testing]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2010. 620 p.
5. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology elastomeric materials]. Moscow, Isterik Publ., 2009. 504 p.
6. Devirts E. Ya., Novikov A. S. Influence of softening temperature of indene-coumarone resins on properties of mixtures based on butadiene-styrene rubber and nayrit. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1961, no. 9, pp. 19–21 (In Russian).
7. Devirts E. Ya., Novikov A. S. Study of structure of vulcanizates of unfilled mixtures based on SKS-30 rubber containing indene-coumarone resin. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1961, no. 10, pp. 11–14 (In Russian).
8. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Khlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk, Filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p.
9. Dontsov A. A., Kanauzova A. A., Litvinova T. V. *Kauchuk-oligomernyye kompozitsii v proizvodstve rezinovykh izdeliy* [Rubber-oligomeric compositions in the manufacture of rubber products]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p.
10. Shvarts A. G., Dinzburg B. N. *Sovmeshcheniye kauchukov s plastikami i sinteticheskimi smolami* [The combination of rubber with plastics and synthetic resins]. Moscow, Khimiya Publ., 1972. 224 p.

Информация об авторах

Перфильева Светлана Александровна – начальник испытательного сектора. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: perfileva.svetlana@bk.ru

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

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

Юсевич Андрей Иосифович – кандидат химических наук, заведующий кафедрой нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: usevich@mail.ru

Трусов Кирилл Игоревич – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: trusov2269@gmail.com

Information about the authors

Perfil'yeva Svetlana Aleksandrovna – Head of the Testing Sector. JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruysk, Republic of Belarus). E-mail: perfileva.svetlana@bk.ru

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

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

Yusevich Andrey Iosifovich – PhD (Chemistry), Head of the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usevich@mail.ru

Trusov Kirill Igorevich – Master's Degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: trusov2269@gmail.com

Поступила 03.11.2017

УДК 577.112.083:637.068(045)

Е. Д. Шегидевич¹, З. Е. Егорова²¹ РУП «Институт мясо-молочной промышленности»² Белорусский государственный технологический университет**ПОДГОТОВКА МОДЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ
ФАЛЬСИФИКАЦИИ МОЛОКА-СЫРЬЯ ПО БЕЛКОВОМУ СОСТАВУ
МЕТОДОМ ДЕНАТУРИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

Проведены расчеты и подготовлены модельные образцы молока-сырья, содержащие дополнительные компоненты молочного и немолочного происхождения. В качестве базового образца использовали молоко-сырье с массовой долей белка, равной 3,0%. Для имитации фальсификации молока-сырья в базовый образец вносили следующие белоксодержащие компоненты: сухую деминерализованную молочную сыворотку, заменитель цельного молока на основе молочной сыворотки, изолят соевого белка. Проводили анализ модельных образцов методом электрофореза в полиакриламидном геле в присутствии додецилсульфата натрия.

Подготовленные модельные образцы применимы в качестве образцов сравнения при проведении идентификации белкового состава молока-сырья методом денатурирующего электрофореза с целью выявления его фальсификации. Использование подготовленных образцов дает возможность прогнозирования количества дополнительно внесенного белоксодержащего компонента.

Ключевые слова: модельные образцы, денатурирующий электрофорез, фальсификация, белковый состав, молоко-сырье.

E. D. Shegidevich¹, Z. E. Yegorova²¹ RUE “Institute for Meat and Dairy Industry”² Belarusian State Technological University**MODEL SAMPLES PREPARATION FOR DETECTING RAW MILK
ADULTERATION ON THE PROTEIN COMPOSITION BY THE METHOD
OF DENATURING ELECTROPHORESIS**

Calculations have been made and model samples of raw milk containing additional components of dairy and non-dairy origin have been prepared. Raw milk with a protein mass fraction equal to 3.0% was used as a base sample. To simulate the adulteration of raw milk, the following protein-containing components were introduced into the base sample: dry demineralized milk whey, calf milk replacer based on whey, isolate of soy protein. Model samples were analyzed by sodium dodecyl sulphate polyacrylamide gel electrophoresis.

Prepared model samples are applicable as reference samples when the protein composition of raw milk is identified by the method of denaturing electrophoresis in order to detect its adulteration. The use of prepared samples makes it possible to predict the amount of additionally added protein-containing component.

Key words: model samples, denaturing electrophoresis, adulteration, protein composition, raw milk.

Введение. Все компоненты молока имеют существенное значение в физиологии питания человека. Наиболее ценным биологическим компонентом молока является белок, так как образующиеся при его расщеплении аминокислоты принимают участие в построении клеток организма, синтезе ферментов и гормонов. Белки молока содержат все незаменимые аминокислоты и относятся к полноценным [1]. Следует добавить, что массовая доля белка в молоке – значимый технологический параметр, на основании которого устанавливаются нормы расхода сырья и проводятся материально-сырьевые расчеты при производстве некоторых групп молочных продуктов.

Указанные достоинства молока-сырья являются основной причиной существующей

проблемы его фальсификации по содержанию белка путем внесения дополнительных компонентов: небелковых азотистых соединений, сухих молочных компонентов, белков растительного происхождения [2]. Указанные способы позволяют искусственно повысить массовую долю белка (азота) и, соответственно, получить материальную выгоду при сдаче молока-сырья в переработку. Несмотря на многочисленные исследования по выявлению фальсификации белка молока-сырья различными физико-химическими методами [3], универсальная методика идентификации искусственно добавленных белков до сих пор не разработана.

Денатурирующий электрофорез является одним из методов, применяемых для идентификации белкового состава различных пищевых

матриц. Однако при его использовании возникает необходимость в наличии модельных образцов для проведения сравнительной оценки исследуемых объектов. Разработка модельных образцов для выявления фальсификации молока-сырья по белковому составу с использованием метода денатурирующего электрофореза являлась целью данной работы.

Основная часть. Объекты и методы исследования. Объектами исследований были образцы молока-сырья (базовый образец) и белоксодержащие компоненты (сухая деминерализованная молочная сыворотка (сыворотка ДМ), заменитель цельного молока на основе молочной сыворотки (ЗЦМ), изолят соевого белка), которые использовали для имитации фальсификации молока-сырья. Характеристика объектов исследований приведена в табл. 1.

Таблица 1
Характеристика объектов исследования

Продукт	Органолептические характеристики		Массовая доля белка, %
	внешний вид и консистенция	цвет	
Молоко-сырье кислотностью 18°Т – базовый образец	Однородная жидкость без осадка и хлопьев	Белый	3,0
Сыворотка ДМ	Мелкодисперсный порошок без комочков	Белый с легким кремовым оттенком	11,0
ЗЦМ	Сухая смесь в виде мелкодисперсного порошка	Белый с кремовым оттенком	22,0
Изолят соевого белка	Мелкодисперсный порошок	Кремовый	90,0

Примечания: 1. Определение кислотности молока-сырья проводили в соответствии с ГОСТ 3624–92 [4].

2. Определение массовой доли белка в молоко-сырье проводили в соответствии с ГОСТ 23327–98 [5].

3. Массовая доля белка белоксодержащих компонентов указана согласно маркировке производителя.

Для подготовки модельных образцов использовали базовый образец молока-сырья в количестве 10 г. Массовую долю белка в модельных образцах рассчитывали на основе массовой доли белка в базовом образце молока-сырья (3,0%) с шагом 0,3%, не допуская выхода значения за границы естественного содержания белка (от 2,8 до 4,0% [6]). Описанный подход способствовал созданию трех видов модельных образцов с массовыми долями 3,3; 3,6 и 3,9%.

Расчет количества белоксодержащего компонента для имитации фальсификации молока-сырья проводили следующим образом. Для оп-

ределения массовой доли белка в модельном образце воспользовались формулой (1):

$$w_{б/мод} = \frac{m_{мол} \times w_{б/мол} + m_{бк} \times w_{б/бк}}{m_{мол} + m_{бк}}, \quad (1)$$

где $w_{б/мод}$ – массовая доля белка в модельном образце; $m_{мол}$ – масса базового образца молока-сырья, г; $w_{б/мол}$ – массовая доля белка в базовом образце молока-сырья; $m_{бк}$ – масса белоксодержащего компонента, г; $w_{б/бк}$ – массовая доля белка в белоксодержащем компоненте.

Расчет массы белоксодержащего компонента для имитации фальсификации молока-сырья проводили по формуле (2):

$$m_{бк} = \frac{m_{мол} (w_{б/мод} - w_{б/мол})}{w_{б/бк} - w_{б/мол}}. \quad (2)$$

Сформировали три группы модельных образцов. Модельные образцы первой группы (№ 1–3) содержат в качестве дополнительного белкового компонента сухую деминерализованную молочную сыворотку, второй группы (№ 4–6) – заменитель цельного молока, третьей группы (№ 7–9) – изолят соевого белка. Данные для подготовки модельных образцов представлены в табл. 2.

Таблица 2
Подготовка модельных образцов

№ образца	Массовая доля белка в модельном образце, %	Масса белоксодержащего компонента, г
1	3,3	0,390
2	3,6	0,811
3	3,9	1,268
4	3,3	0,160
5	3,6	0,326
6	3,9	0,497
7	3,3	0,035
8	3,6	0,069
9	3,9	0,105

В основу проведения исследований положена методика идентификации фракционного состава белков молока методом электрофореза в полиакриламидном геле в присутствии додецилсульфата натрия (ДСН-электрофореза) [7]. ДСН-электрофорез позволяет фракционировать белки в зависимости от значений только одного параметра – их молекулярной массы. Белки связывают додецилсульфат натрия за счет гидрофобных взаимодействий в теоретическом соотношении 1,4 г ДСН на 1 г белка. Каждая молекула ДСН несет отрицательный заряд, и огромный избыток их превосходит собственный суммарный заряд белка. Соотношение

размер/заряд в присутствии ДСН становится практически одинаковым для любого белка, и деление происходит по молекулярной массе, так как поры геля работают как молекулярные сита [8].

Электрофорез проводили в камере для вертикального электрофореза с использованием 12%-ного акриламидного геля. Исследуемые образцы перед проведением разделения в камере денатурировали при температуре 100°C с добавлением смеси, содержащей ДСН и β-меркаптоэтанол. В качестве электродного буфера использовали 0,05 М ТРИС-глициновый буфер с 0,01% ДСН. Напряжение при проведении разделения постепенно увеличивали в диапазоне от 100 до 200 В. Продолжительность разделения составила около 5 ч.

После окончания разделения в камере гель извлекли и проводили фиксацию белков 30%-ным раствором уксусной кислоты. Окрашивание полученного геля выполняли с использованием спиртового раствора красителя кумасси бриллиантового голубого с добавлением кислоты уксусной ледяной. Отмывку геля проводили 10%-ным раствором уксусной кислоты.

Порядок проведения экспериментальных исследований по подготовке модельных образцов для выявления фальсификации молока-сырья по белковому составу методом ДСН-электрофореза показан в табл. 3.

Таблица 3

Этапы экспериментальных исследований по подготовке модельных образцов для выявления фальсификации молока-сырья по белковому составу методом ДСН-электрофореза

1. Определение массовой доли белка в базовом образце молока-сырья		
2. Проведение расчетов и подготовка модельных образцов молока-сырья		
2.1. Добавление сыворотки ДМ	2.2. Добавление ЗЦМ	2.3. Добавление изолята соевого белка
3. Проведение ДСН-электрофореза базового и модельных образцов молока сырья		

Результаты исследования.

Результаты исследования модельных образцов методом ДСН-электрофореза представлены на рис. 1.

Проведем анализ полученных результатов исследования модельных образцов методом ДСН-электрофореза.

Дорожки № 1–3 модельных образцов первой группы, содержащих сыворотку ДМ, имеют более широкие полосы сывороточных белков по сравнению с базовым образцом. При проведении визуальной оценки и сравне-

ния внутри группы образцов четко видна закономерность: по мере увеличения массовой доли белка с шагом 0,3% от образца № 1 к образцу № 3 происходит увеличение ширины полос сывороточных белков.

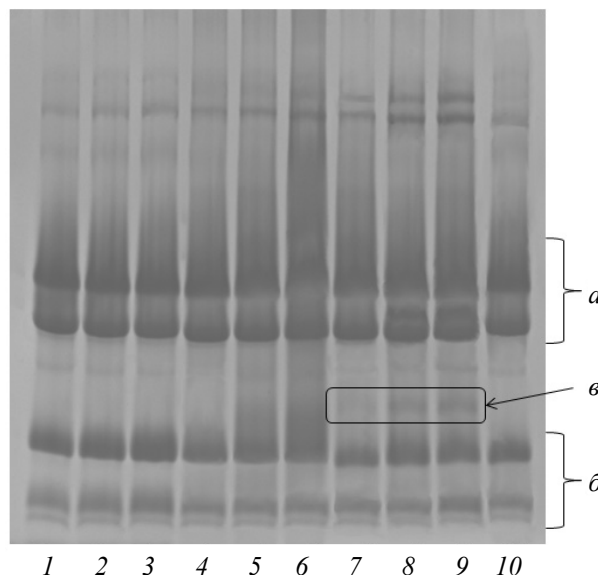


Рис. 1. ДСН-электрофорез модельных образцов молока-сырья:

- a* – казеиновые белки; *б* – основные сывороточные белки; *в* – соевый белок;
- 1–9 – модельные образцы молока-сырья;
- 10 – базовый образец молока-сырья

При проведении анализа дорожек модельных образцов № 4–6, содержащих ЗЦМ, прослеживается аналогичная первой группе закономерность. При увеличении количества внесенного дополнительно белоксодержащего компонента увеличивается ширина полос сывороточных белков. Разница 0,3% в значении массовой доли белка для образцов № 4–6 хорошо заметна по ширине полос на каждой из полученных электрофореграмм. Однако следует отметить размытость дорожек модельных образцов второй группы по сравнению с дорожками других групп и базового образца. Причиной может быть, согласно данным [9], присутствие дополнительных жиров растительного происхождения в ЗЦМ, о чем имеется указание в маркировке производителя.

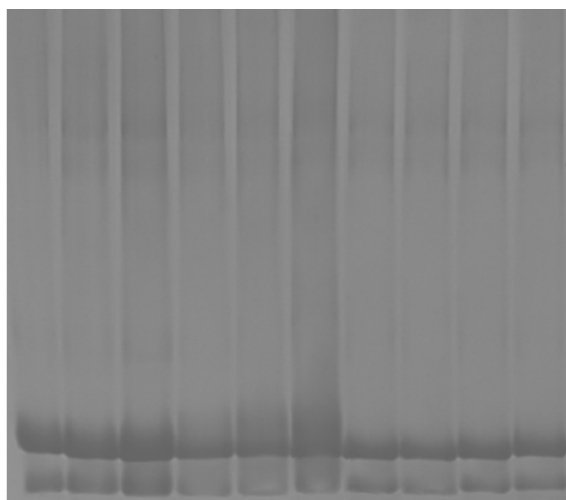
Модельные образцы третьей группы отличаются от двух первых присутствием белоксодержащего компонента немолочного происхождения. Особенностью дорожек модельных образцов № 7–9 по сравнению с базовым образцом и образцами двух остальных групп является появление дополнительной полосы в интервале между сывороточными и казеиновыми белками, что отражено на первой электрофореграмме. При этом наблюдается увеличение ширины

описанной дополнительной полосы от образца № 7 к образцу № 9, что обусловлено соответствующим увеличением массовой доли белка на 0,3% внутри группы.

Особенностью полученной электрофореграммы являются более широкие полосы казеина в сравнении с сывороточными белками. Указанная особенность обусловлена значительным процентным содержанием казеина по сравнению с сывороточными белками (содержание казеина колеблется от 2,1 до 2,9%, сывороточных белков – 0,6%) [9].

Для определения возможности устранения описанной особенности полученной электрофореграммы был проведен дополнительный анализ методом ДСН-электрофореза модельных образцов. Отличительной чертой анализа являлось предварительное осаждение казеиновой фракции белков путем подкисления образцов разбавленным раствором соляной кислоты до достижения pH 4,6. Полученный осадок отфильтровывали и проводили анализ фильтрата.

Результаты исследования модельных образцов после осаждения казеиновой фракции методом ДСН-электрофореза представлены на рис. 2.



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Рис. 2. ДСН-электрофорез модельных образцов молока-сырья после осаждения казеиновой фракции:

1–9 – модельные образцы молока-сырья;

10 – базовый образец молока-сырья

При сравнении двух полученных электрофореграмм следует отметить, что предварительное осаждение казеиновой фракции белков позволяет получить более четкое изображение

сывороточных белков. Закономерности, описанные выше для первой и второй групп модельных образцов по результатам анализа первой электрофореграммы (рис. 1), прослеживаются на второй электрофореграмме (рис. 2), полученной после предварительного осаждения казеиновой фракции. При проведении анализа дорожек № 7–9 третьей группы модельных образцов на второй электрофореграмме следует отметить отсутствие характерных дополнительных полос соевого белка, что обусловлено осаждением растительных белков совместно с казеиновой фракцией. Таким образом, описанный прием по предварительному осаждению казеиновой фракции в модельных образцах эффективен при определении присутствия белоксодержащих компонентов молочного происхождения, однако его применение при определении наличия белоксодержащих компонентов растительного происхождения не является результативным, так как приводит к получению недостоверных результатов.

Заключение. Проведенные экспериментальные исследования подготовленных модельных образцов молока-сырья методом ДСН-электрофореза позволяют сделать следующие выводы.

1. Подготовленные модельные образцы с белоксодержащими компонентами молочного происхождения (сыворотка ДМ, ЗЦМ) имеют четкие различия в ширине полос сывороточных белков по сравнению с базовым образцом. При этом для каждой группы наблюдается следующая закономерность: по мере увеличения массовой доли белка внутри группы с шагом 0,3% происходит соответствующее увеличение ширины полосы сывороточных белков

2. Модельные образцы, в состав которых входит белоксодержащий компонент растительного происхождения (изолят соевого белка), имеют характерные дополнительные полосы на электрофореграмме. Соответствующее увеличение количества добавленного компонента приводит к увеличению ширины характерной дополнительной полосы.

Таким образом, разработанные модельные образцы применимы в качестве образцов сравнения при проведении идентификации белкового состава молока-сырья методом денатурирующего электрофореза с целью выявления его фальсификации. Использование подготовленных образцов дает возможность прогнозирования количества дополнительно внесенного белоксодержащего компонента.

Литература

1. Твердохлеб Г. В., Раманаскас Р. И. Химия и физика молока и молочных продуктов. М.: ДеЛи принт, 2006. 360 с.
2. Абдуллаева Л. В. О дополнительных показателях качества сырого молока // Переработка молока. 2015. № 3. С. 18–19.

3. Идентификация во имя качества и безопасности // Продукт. ВУ. 2017. № 6. С. 20–21.
4. Молоко и молочные продукты. Метод измерения массовой доли общего азота по Кьельдалю и определение массовой доли белка: ГОСТ 23327-98. Введ. 01.03.00. М.: Стандартиформ, 2009. 12 с.
5. Молоко и молочные продукты. Титриметрические методы определения кислотности: ГОСТ 3624-92. Введ. 01.01.94. М.: Стандартиформ, 2009. 12 с.
6. Горбатова К. К. Химия и физика белков молока. М.: Колос, 1993. 192 с.
7. Остерман Л. А. Методы исследования белков и нуклеиновых кислот. Электрофорез и ультрацентрифугирование: практ. пособие. М.: Наука, 1981. 288 с.
8. Сова В. В., Кусайкин М. И. Выделение и очистка белков. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2006. 42 с.
9. Молоко и молочные продукты. Идентификация белкового состава электрофоретическим методом в полиакриламидном геле: ГОСТ 33528-2015. Введ. 01.07.16. М.: Стандартиформ, 2015. 14 с.

References

1. Tverdokhleb G. V., Ramanauskas R. I. *Khimiya i fizika moloka i molochnykh produktov* [Chemistry and physics of milk and dairy products]. Moscow, DeLi print Publ., 2006. 360 p.
2. Abdullaeva L. V. On additional indicators of the quality of raw milk. *Pererabotka moloka* [Processing of milk], 2015, no. 3, pp. 18–19 (In Russian).
3. Identification in the name of quality and safety. *Produkt. BY* [Product. BY], 2017. no. 6, pp. 20–21 (In Russian).
4. GOST 3624-92. Milk and dairy products. Titrimetric methods for determination of acidity. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 12 p. (In Russian).
5. GOST 33528-2015. Milk and dairy products. Identification of protein composition by electrophoretic method in polyacrylamide gel. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 14 p. (In Russian).
6. Gorbatova K. K. *Khimiya i fizika belkov moloka* [Chemistry and physics of milk proteins]. Moscow, Kolos Publ., 1993. 192 p.
7. Osterman L. A. *Metody issledovaniya belkov i nukleinykh kislot. Elektroforez i ul'tratsentri-fugirovaniye* [Methods for studying proteins and nucleic acids. Electrophoresis and ultracentrifugation]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 288 p.
8. Sovva V. V., Kusaykin M. I. *Vydeleniye i ochistka belkov* [Isolation and purification of proteins]. Vladivostok, Izd-vo Dal'nevost. un-ta Publ., 2006. 42 p.
9. GOST 23327-98. Milk and dairy products. Method for measuring the mass fraction of total nitrogen according to Kjeldahl and determining the mass fraction of protein. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 12 p. (In Russian).

Информация об авторах

Шегидевич Екатерина Дмитриевна – заведующая пищевым инновационным центром. РУП «Институт мясо-молочной промышленности» (220075, г. Минск, пр. Партизанский, 172, Республика Беларусь). E-mail: ek.sheg@yandex.ru

Егорова Зинаида Евгеньевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: egorovaze@tut.by

Information about the authors

Shegidevich Ekaterina Dmitrievna – Head of the Food Innovation Center. RUE “Institute for Meat and Dairy Industry” (172, Partizansky Ave., 220075, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ek.sheg@yandex.ru

Yegorova Zinaida Evgen'yevna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical and Chemical Methods of Product Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: egorovaze@tut.by

Поступила 03.11.2017

УДК 621.793:620.197

**Г. Вейсага¹, В. Г. Матыс¹, В. А. Ашуйко¹,
Н. Е. Акулич¹, М. Джонсон-Недзелка²**

¹Белорусский государственный технологический университет

²Институт физической химии Польской Академии наук

**ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ,
ПОЛУЧЕННЫХ НА ЦИНКЕ В ВАНАДАТНОМ РАСТВОРЕ
ПАССИВАЦИИ С ДОБАВКАМИ ИОНОВ Zn^{2+} и Fe^{2+}**

Цель работы – разработка не содержащего хрома раствора для пассивации гальванических цинковых покрытий. В состав базового раствора (БР) пассивации входил метаванадат аммония как основной компонент с добавлением гексацианоферрата (III) калия и фторид-ионов. Влияние добавок 1 мМ и 10 мМ ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} в БР пассивации на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий на гальваническом цинке исследовано методом капли, электрохимическим методом поляризационных кривых и испытаниями в камере солевого тумана весовым методом. Добавки ионов Fe^{2+} в БР пассивации увеличивают защитные свойства конверсионных пленок, что приводит к снижению скорости коррозии оцинкованной стали в камере солевого тумана примерно в 2 раза по сравнению с образцами, пассивированными в БР. Добавки ионов Zn^{2+} в БР пассивации уменьшают защитные свойства конверсионных покрытий согласно методу капли и электрохимическому методу, однако получаемый эффект статистически незначим. Скорость коррозии в камере солевого тумана гальванически оцинкованной стали, пассивированной в БР с добавками ионов Zn^{2+} , меньше, чем пассивированной в БР, причем добавка 1 мМ Zn^{2+} приводит к снижению скорости коррозии в большей степени, чем добавка 10 мМ Zn^{2+} .

Ключевые слова: цинк, метаванадат, пассивация, конверсионное покрытие.

**G. Veysaga¹, V. G. Matys¹, V. A. Ashuyko¹,
N. E. Akulich¹, M. Jönsson-Niedziółka²**

¹Belarusian State Technological University

²Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

**PROTECTION PROPERTIES OF CONVERSION COATINGS
PREPARED ON ZINC IN THE VANADATE PASSIVATION SOLUTION
WITH ADDITION OF Zn^{2+} - AND Fe^{2+} -IONS**

The purpose of the work is development of the chromium free solution for passivation of galvanized steels. The base solution (BS) for passivation composed of ammonium metavanadate as base component with addition of potassium ferricyanid (III) and fluoride-ions. Influence of addition of 1 mM and 10 mM Zn^{2+} - and Fe^{2+} -ions in the BS on protective properties of prepared conversion coatings on galvanized steel was studied by means of method of drop, electrochemical polarization method and salt spray tests in combination with weight loss measurements. Addition of Fe^{2+} -ions in the BS increases protective properties of prepared conversion coatings, which results in twofold decrease of corrosion rate of galvanized steel in salt spray chamber comparing with galvanized steel passivated in simple BS. Addition of Zn^{2+} -ions in the BS decreases protective properties of prepared conversion coatings according to method of drop and electrochemical method, but this effect is statistically insignificant. Corrosion rate in salt spray chamber of galvanized steel passivated in BS with addition Zn^{2+} -ions is less than for galvanized steel passivated in simple BS and 1 mM Zn^{2+} has larger effect than 10 mM Zn^{2+} .

Key words: zinc, metavanadate, passivation, conversion coating.

Введение. Гальванические цинковые покрытия широко используются для защиты углеродистой и низколегированной стали от коррозии. Коррозионная стойкость самих покрытий определяет длительность защиты покрываемых изделий от коррозионного разрушения. Для повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий их подвергают пассивации. Операция пассивации является необходимой финишной операцией в технологии гальвани-

ческого цинкования. В результате ее на поверхности цинка формируются конверсионные покрытия, представляющие собой тонкие оксидно-солевые пленки, значительно повышающие коррозионную стойкость цинковых покрытий и придающие им декоративный вид. Традиционно для пассивации используют растворы на основе соединений шестивалентного хрома, которые позволяют получать наиболее коррозионностойкие хроматные конверсионные покрытия (ХКП),

преимущественно радужного цвета. Кроме того, покрытия, полученные из хроматных растворов, обладают свойством самозалечивания. Однако соединения шестивалентного хрома экологически чрезвычайно опасны, в связи с чем актуальными являются задачи поиска соединений альтернативных хроматам и разработки на их основе растворов бесхромовой пассивации цинковых покрытий.

Ванадатные конверсионные покрытия (ВКП) на цинке исследовались как альтернатива хроматным покрытиям для гальванически оцинкованной стали [1, 2]. Авторами патента [2] предложен сложный многокомпонентный раствор бесхромовой пассивации оцинкованной стали, содержащий в качестве ингибитора коррозии метаванадат аммония. В состав этого раствора должны входить также следующие компоненты: соединение, полученное конденсацией тетраалкоксисилана со сложным силаном, содержащим глицидильную группу в присутствии хелатирующего агента (уксусная, муравьиная или фосфористая кислота); двойной карбонат циркония и нитрат. Осаждение покрытия производится при pH 8–10.

Наиболее широко ВКП исследовались на алюминии и алюминиевых сплавах [3–11]. Формирование конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве AA2024 с ярко выраженными антикоррозионными свойствами проводилось из раствора метаванадата натрия NaVO_3 (10–100 мМ) с добавками гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0–3 мМ) и фторида натрия NaF (0–2 мМ) при pH ~ 2 (HNO_3) [3].

Гексацианоферрат калия используется в растворах получения ХКП на алюминии, он выполняет роль катализатора для процесса восстановления Cr (VI) до Cr (III) и окисления Al до Al (III) [4]. Для получения ВКП на алюминии эта добавка играет также важную роль. В отсутствие гексацианоферрата калия в растворе значительно снижается коррозионная устойчивость [3] и толщина [4] получаемого на поверхности алюминия ВКП. Считается [4], что роль гексацианоферрата при формировании ВКП заключается в активизации превращения Al до Al (III).

Добавки фторид-ионов в хроматные и ванадатные растворы пассивации алюминия служат для активации поверхности благодаря растворению тонкой оксидной пленки, причем для получения ХКП фторид-ионы играют более важную роль, чем ионы гексацианоферрата, а для получения ВКП более важно присутствие ионов гексацианоферрата [3].

Механизм ингибирующего действия ванадатов также достаточно подробно изучался для алюминия и его сплавов [5–11]. Ингибиру-

ющее действие ванадатов на коррозию алюминия и его сплавов заключается в замедлении катодной реакции восстановления кислорода [5]. Исследования различных ионных форм ванадат-ионов в растворе пассивации методом ЯМР в сочетании с изучением коррозионной стойкости получаемых ВКП позволило установить, что ингибирующее действие проявляется при pH больше 3–6, когда в растворе присутствуют монованадаты ($\text{VO}_3\text{OH}^{2-}$, $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{VO}(\text{OH})_3$), пированадат-ионы $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ и полиметаванадат-ионы ($\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$, $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$). Ингибирующее действие ванадатов не проявляется при pH меньше 2, когда в растворе формируются полимерные формы декаванадат-ионов ($\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{27}\text{OH}^{5-}$ и т. д.) [8, 9]. Ингибирующее действие ванадатов связывается с их структурой [6, 9, 11]: так все декаванадат-ионы характеризуются октаэдрической координацией атомов ванадия и не обладают ингибирующим действием, а обладающие ингибирующим действием частицы имеют тетраэдрическую координацию атомов ванадия. Показано, что ванадаты с тетраэдрической координацией ингибируют способность интерметаллических частиц на поверхности сплава Al 2024 поддерживать катодную реакцию в процессе электрохимической коррозии в растворе NaCl. В составе ВКП на алюминии и его сплаве AA2024 обнаружено наличие на поверхности полимерных соединений ванадия со степенями окисления +5 и +4 [6]. Изучение ВКП на сплаве AA2024 методом спектроскопии-микроскопии комбинационного рассеяния показало, что на поверхности фазы интерметаллида, обогащенной медью, преимущественно формируются поливанадатные комплексы, а на поверхности основной матрицы оксида алюминия образуются монованадатные адсорбированные частицы [10]. Причем поливанадатные комплексы вероятнее всего образуются не на меди, а на оксиде меди Cu_2O .

Механизм ингибирующего действия ванадатов на коррозию цинка еще недостаточно выяснен и в целом работ, связанных с тематикой пассивации цинка в растворах ванадатов, было обнаружено немного [1, 12, 13]. В работе [13] отмечается, что ванадаты замедляют как катодную реакцию восстановления кислорода, так и анодную реакцию растворения Zn в 0,1 М NaCl. При длительной выдержке Zn в растворе NaCl в присутствии NaVO_3 на поверхности возможно образование адсорбированных поливанадатов, а при недлительной выдержке – возможно, происходит стабилизация пассивационных пленок состава $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, формируемых на поверхности Zn в водном растворе NaCl [13]. Исследования ВКП на поверхности Zn методом РФЭС указывают на содержание в их

составе оксидов V_2O_5 , VO_2 или их гидратов $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и $VO(OH)_2$ [1, 12].

В данной работе проведено получение ВКП на гальваническом цинке из растворов на основе метаванадата аммония с добавлением гексацианоферрата (III) калия и фторида натрия. Согласно литературным данным содержание ванадата в растворах получения ВКП на алюминии и его сплавах, а также на цинке варьировалось в широких пределах от 2,5 мМ [13] до 200 мМ [1, 12] в расчете на ванадий. Содержание гексацианоферрата (III) калия также варьировалось достаточно широко от 3 мМ [3, 4] до 40 мМ [1]. В данной работе в качестве базового раствора (БР) был выбран раствор с содержанием NH_4VO_3 – 30 мМ, $K_3[Fe(CN)_6]$ – 8 мМ и NaF – 13 мМ.

Одним из способов повышения защитных свойств получаемых конверсионных покрытий может являться введение в раствор добавок ионов переходных металлов [14].

Целью работы было изучение влияния добавок ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} в базовый ванадатный раствор пассивации на коррозионную устойчивость ВКП на оцинкованной стали.

Основная часть. В качестве объектов исследования использовалась углеродистая сталь марки 08 кп. Образцы стали представляли собой приблизительно квадратные пластинки размером 2×2 см и толщиной 0,8 мм. Для исследований в камере солевого тумана использовались образцы прямоугольной формы размером примерно 2×4 см. Поверхность образцов перед осаждением цинковых покрытий зачищалась последовательно мелкозернистой наждачной бумагой Р240, Р600 и Р1500. Затем образцы обезжиривались в ацетоне и промывались дистиллированной водой. Непосредственно перед цинкованием проводилась активация поверхности стали погружением на 0,5–1 мин в раствор H_2SO_4 (90 г/л).

Гальванические цинковые покрытия толщиной 9 мкм были получены из слабокислого (рН 5,2–5,9) аммиачного электролита цинкования с использованием процесса ЛГ-50 [15]. Электролит имеет состав: $ZnCl_2$ – 80 г/дм³; NH_4Cl – 205 г/дм³; «ЛГ-50 А» – 40 мл/дм³; «ЛГ-50 Б» – 0,85 г/дм³. Осаждение цинка проводилось при плотности катодного тока 2 А/дм².

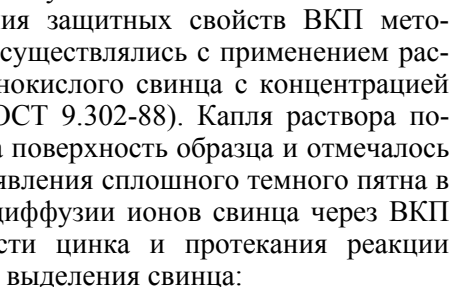
После цинкования выполнялось осветление полученного цинкового покрытия погружением образцов в раствор HNO_3 (25 г/л) на 10–20 с. Сразу же после осветления проводилась пассивация цинкового покрытия в исследуемых растворах пассивации. После каждой операции (активации, цинкования, осветления, пассивации) образцы промывались ~1 мин в проточной водопроводной воде и затем ополаскивались в дистиллированной воде в течение ~15–20 с.

Получение ВКП проводилось при комнатной температуре погружением образцов в раствор пассивации. Время выдержки составляло 4 и 6 мин. В базовый раствор пассивации вводились добавки ионов Zn^{2+} или Fe^{2+} в концентрациях 1 или 10 мМ путем растворения необходимого количества $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Кислотность всех растворов пассивации доводилась до рН 3 с помощью концентрированного раствора H_3PO_4 . Для приготовления всех растворов использовались реактивы марки «хч» или «чда».

Морфология покрытий, полученных в БР, определялась с использованием сканирующего электронного микроскопа Nova NanoSEM 450 (FEI, Netherlands). Элементный состав покрытий определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием рентгеновского детектора EDAX в составе сканирующего электронного микроскопа.

Коррозионная устойчивость полученных ВКП на гальванически оцинкованной стали исследовалась методом капли, электрохимическим методом поляризационных кривых и весовым методом после испытаний в камере солевого тумана. Исследование коррозионной устойчивости проводилось не ранее чем через сутки после получения ВКП.

Испытания защитных свойств ВКП методом капли осуществлялись с применением раствора уксуснокислого свинца с концентрацией 50 г/дм³ (ГОСТ 9.302-88). Капля раствора помещалась на поверхность образца и отмечалось время до появления сплошного темного пятна в результате диффузии ионов свинца через ВКП к поверхности цинка и протекания реакции контактного выделения свинца:



Время появления сплошного темного пятна характеризует, таким образом, пористость ВКП. Чем больше это время, тем меньше пористость полученного покрытия.

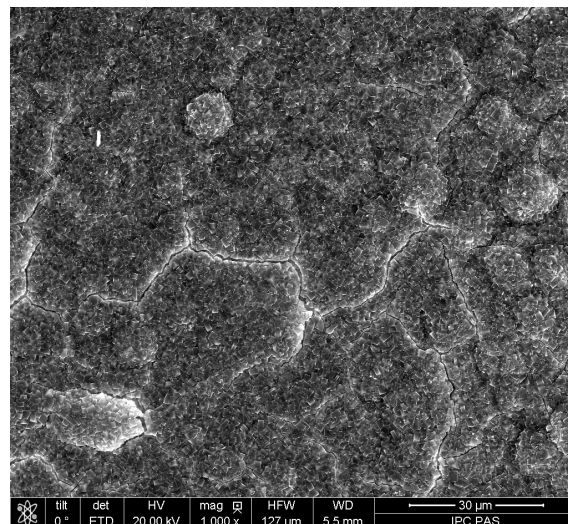
Электрохимическим методом поляризационных кривых определялись потенциалы и токи коррозии образцов в растворе 3% (мас.) NaCl. Поляризационные кривые были получены в трехэлектродной ячейке. Вспомогательный электрод – платина, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод (нхсэ). Перед снятием поляризационных кривых образец выдерживался в растворе ~5 мин до установления постоянного значения потенциала. Затем проводилась поляризация образца от стационарного потенциала в катодную область со скоростью 1 мВ/с до потенциала ~(-1,3) В (нхсэ).

Далее направление развертки изменялось и электрод поляризовался в анодную область до достижения анодной плотности тока $\sim 0,1 \text{ mA/cm}^2$, после чего направление развертки потенциала снова изменялось. Таким образом, регистрировались 2 цикла поляризационных кривых в диапазоне потенциалов приблизительно от $-1,3$ до $-0,9 \text{ В}$ (нхсэ). Поляризационные кривые были получены с использованием потенциостата IPC-PRO M, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением «IPC2000».

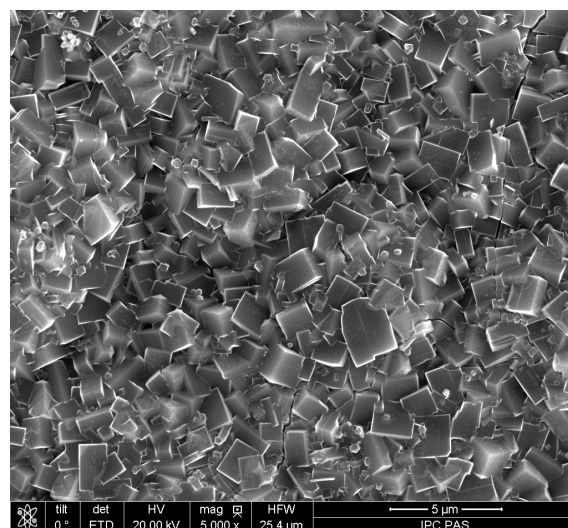
Коррозионная стойкость весовым методом определялась с использованием камеры солевого тумана ASCOTT S120iS. Время выдержки образцов в камере составляло 7 ч при температуре 35°C и непрерывном распылении 5% раствора NaCl со скоростью 5 мл/мин. Объем камеры составляет 120 л. Перед испытаниями в камере солевого тумана образцы взвешивались на аналитических весах Ohaus PA213C с точностью до 0,001 г. После испытаний образцы выдерживались в течение 2 ч, затем промывались проточной водопроводной водой и рыхлые продукты коррозии удалялись механически протиркой поверхности образцов ветошью. Далее образцы ополаскивались дистиллированной водой и сушились на воздухе в течение ночи (~ 12 ч). Затем проводилось взвешивание образцов. Удаление продуктов коррозии цинка осуществлялось химическим методом путем травления образцов в растворе персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 100 г/дм^3 при комнатной температуре (ГОСТ 9.907-2007). Для более точного определения потери массы образцов проводились три последовательных травления в течение 2 мин. После каждого травления образцы промывались в проточной воде ~ 2 мин, ополаскивались в дистиллированной воде, сушились 4 ч на воздухе и взвешивались.

Микрофотографии конверсионных покрытий, полученных в БР, представлены на рис. 1. На фотографии низкого разрешения (рис. 1, а) видны трещины на поверхности покрытия. Размеры областей между трещинами порядка 30 мкм. На фотографиях высокого разрешения (рис. 1, б, в) видно, что покрытие состоит преимущественно из кристалликов приблизительно кубической формы размером 1–3 мкм, между которыми имеются более мелкие кристаллики размером меньше 0,5 мкм. Последние могут являться зародышами более крупных кристалликов кубической формы.

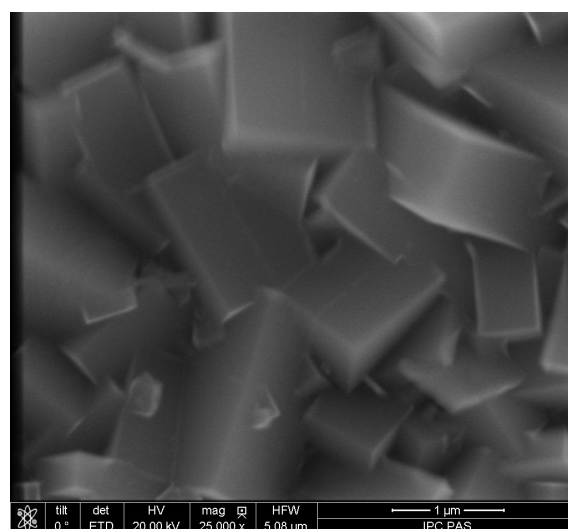
Элементный состав поверхности для фотографии высокого разрешения (рис. 1, в) представлен в табл. 1. На поверхности, кроме Zn, отмечается большое количество углерода и азота, порядка несколько атомных % железа и калия и следы ванадия.



а



б



в

Рис. 1. Микрофотографии конверсионных покрытий, полученных в БР, с увеличением 1000 (а), 5000 (б) и 25000 (в) раз

Ванадий, видимо, присутствует в виде адсорбированных соединений среди данных кристалликов. Кристаллики кубической формы, вероятнее всего, представляют собой соли гексацианоферрата аниона.

В системе ионы цинка – ионы гексацианоферрата (II) чаще всего отмечалось образование следующих нерастворимых соединений [16–18]: $Zn_2[Fe(CN)_6]$ гексацианоферрат (II) цинка и $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ смешанный гексацианоферрат (II) цинка-калия. Поскольку в составе покрытия отмечалось значительное количество калия, то возможно, что кристаллики кубической формы представляют собой соединение $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Детальное изучение структуры этого соединения [19] показало, что оно имеет ромбическую симметрию и относится к пространственной группе $R3c$ с параметрами кристаллической решетки $a = 12,96 \text{ \AA}$, $\alpha = 57,83^\circ$ и $Z = 2$. Образование нерастворимых гексацианоферратов (II) из гексацианоферрата (III) калия в процессе формирования конверсионного покрытия можно представить следующими реакциями:

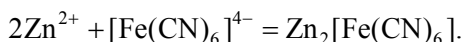
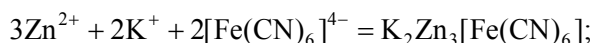
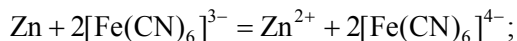


Таблица 1
Элементный состав конверсионных покрытий, полученных в БР

Элемент	Массовая доля, %	Атомная доля, %
C	8,95	29,28
N	6,90	19,36
K	1,07	1,07
V	0,08	0,06
Fe	3,48	2,45
Zn	79,52	47,78

Усредненные по двум параллельным опытам результаты определения времени до появления сплошного черного пятна (τ) методом капли представлены на рис. 2 для ВКП, полученных в исследуемых растворах при времени пассивации 4 и 6 мин. Среднеквадратичное отклонение измеренных значений времени, усредненное по всем параллельным опытам, составило 8 с, что соответствует относительной случайной погрешности в 11–23%. Большие значения погрешности указывают на плохую воспроизводимость получения ВКП и, возможно, на неравномерность получаемого ВКП по поверхности цинка.

Время до появления сплошного черного пятна характеризует пористость ВКП. Из рис. 2 можно видеть, что влияние добавок ионов Zn^{2+} ,

Fe^{2+} в базовый раствор пассивации, а также влияние времени пассивации на пористость ВКП неоднозначно. Возрастание времени пассивации с 4 до 6 мин в чистом БР и БР с добавкой 1 мМ Fe^{2+} приводит к значительному возрастанию пористости, тогда как в БР с добавкой 1 мМ Zn^{2+} и с добавкой 10 мМ Fe^{2+} , напротив, пористость незначительно уменьшается, что проявляется в увеличении времени появления сплошного черного пятна. Очевидно, что случайные погрешности определения данного параметра защитной способности ВКП в методе капли достаточно высоки.

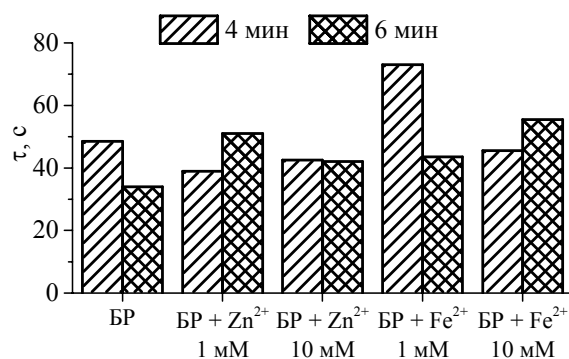


Рис. 2. Время до появления сплошного черного пятна в методе капли для исследованных растворов

Для оценки усредненного эффекта времени пассивации, а также добавок ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} в БР на время появления сплошного черного пятна было проведено построение линейной регрессионной модели. Линейное уравнение регрессии имеет вид

$$\tau = 59,3 - 0,599C_{Zn^{2+}} + 0,349C_{Fe^{2+}} - 2,25t_{\text{пас}}, \quad (1)$$

где τ – время до появления сплошного черного пятна, с; $C_{Zn^{2+}}$, $C_{Fe^{2+}}$ – концентрации ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} соответственно, ммоль/дм³; $t_{\text{пас}}$ – время пассивации, мин. По коэффициентам уравнения можно оценить усредненный эффект факторов на параметр защитной способности ВКП. Так, добавки ионов Zn^{2+} уменьшают защитную способность ВКП, а добавки ионов Fe^{2+} , напротив, увеличивают защитную способность. Увеличение времени пассивации уменьшает параметр защитной способности.

Эффекты изученных факторов на параметр защитной способности в методе капли оказались невелики. Для оценки значимости эффектов факторов были рассчитаны допустимые уровни значимости, учитывающие усредненную дисперсию определения параметра защитной способности. Обычно допустимый уровень значимости для фактора должен быть 0,1 или ниже, чтобы считать эффект фактора значимым.

Статистический анализ (табл. 2) показывает, что допустимый уровень значимости ($\alpha_{\text{доп}}$) для эффектов факторов значительно больше 0,1. Значит, влияние добавок ионов Zn^{2+} , Fe^{2+} в БР и влияние времени пассивации на защитную способность ВКП, определенную методом капли, статистически незначимо. Такой результат связан с большим разбросом полученных экспериментальных данных, что в свою очередь может определяться высокой степенью неравномерности по пористости получаемого ВКП из ванадатных растворов.

Таблица 2
Эффекты факторов и допустимые уровни значимости (α) для параметра защитной способности методом капли

Фактор, ед. изм.	Эффект фактора	α
$C_{\text{Zn}^{2+}}$, мМ	-0,599	0,39
$C_{\text{Fe}^{2+}}$, мМ	+0,349	0,61
$t_{\text{пас}}$, мин	-2,25	0,39

На рис. 3 представлены результаты определения весового показателя коррозии образцов с ВКП, полученными в разных растворах пассивации весовым методом после испытаний в камере солевого тумана. Время пассивации составляло 4 мин. Для каждого раствора пассивации использовалось по 2 образца и бралось среднее значение показателя коррозии. Усредненное по всем образцам среднеквадратичное отклонение весового показателя коррозии составило $0,046 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, что соответствует относительной случайной погрешности в 6–15%. Это примерно в 2 раза меньше, чем в методе капли.

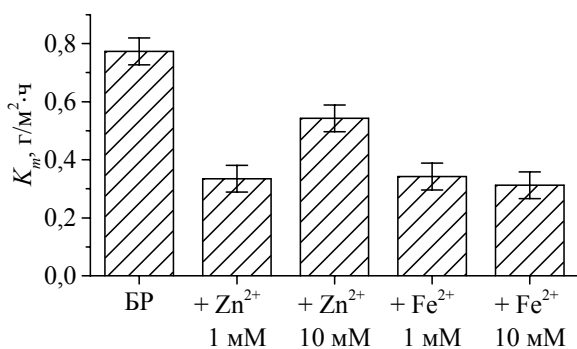
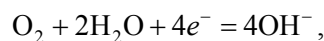


Рис. 3. Весовой показатель коррозии после испытаний в камере солевого тумана

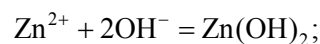
Полученные результаты достаточно четко указывают на снижение весового показателя коррозии для образцов с ВКП, полученным в растворах с добавками ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} . Причем добавка 1 мМ Zn^{2+} уменьшает скорость коррозии в большей степени, чем добавка

10 мМ Zn^{2+} . Добавки ионов Fe^{2+} с концентрациями 1 и 10 мМ в одинаковой степени снижают скорость коррозии примерно в 2 раза.

Положительный эффект добавок ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} в БР пассивации на защитные свойства получаемых ВКП может быть связан с формированием нерастворимых соединений этих ионов с ванадат-ионами или фосфат-ионами. Так, в ВКП на цинке отмечено присутствие метаванадата цинка, $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2$ и ортофосфата цинка $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, способствующих защитным свойствам покрытия [20]. Повышение защитных свойств может быть обусловлено как блокирующим эффектом нерастворимых соединений Zn и Fe (II), так и самозалечивающим эффектом, аналогичным действию ионов Mg^{2+} [21]. На катодных участках поверхности, где происходит при коррозии восстановление кислорода

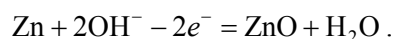


образуются зоны с повышенным содержанием гидроксид-ионов OH^- . Ионы Zn^{2+} или Fe^{2+} осаждают гидроксиды $\text{Zn}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в этих зонах



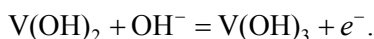
и блокируют доступ кислорода к катодным участкам поверхности, тем самым снижая скорость коррозии. Кроме того, эти гидроксиды снижают локальные значения pH в зонах катодных участков поверхности, препятствуя растворению оксида цинка и способствуя сохранению натурального барьерного защитного слоя оксида цинка [21].

Поляризационные кривые исследованных электродов в 3%-ном NaCl представлены на рис. 4. Можно отметить на анодных ветвях кривых нечетко выраженный максимум тока при потенциалах около -1,25 В (отн. нас. хсэ), который можно приписать реакции образования оксида цинка [22] на восстановленной поверхности цинка после катодной поляризации до -1,3 В:



Также на анодной ветви поляризационных кривых можно выделить иногда достаточно четкие (рис. 4, б) максимумы тока в области потенциалов от -1,1 до -1,0 В, которые можно связать с процессом окисления соединений ванадия, предварительно восстановленных при катодной поляризации, чему соответствует широкий максимум катодного тока при потенциалах, меньших -1,15 В. Согласно литературным данным при таких потенциалах возможны

процессы с участием соединений V(II) и V(III) [23]:



Следует отметить, что катодный и анодный максимумы тока не всегда коррелируют между собой. Так, после пассивации в БР с добавкой 0,01 М Fe²⁺ (рис. 4, а) широкий катодный максимум тока не сопровождается анодным максимумом. Вместо этого наблюдается задержка роста анодного тока окисления цинка примерно на 100 мВ. При этом резкий рост анодного тока характерен для пробоя пассивной пленки за счет образования питтингов. Таким образом, в данном растворе пассивации возможно получение пассивационной пленки с хорошими защитными свойствами.

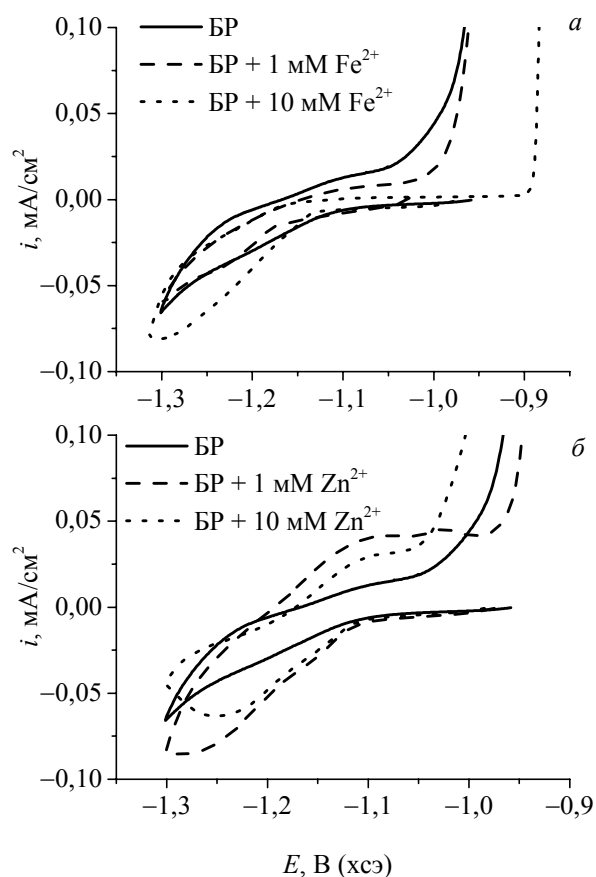


Рис. 4. Поляризационные кривые в 3%-ном NaCl оцинкованной стали после пассивации в базовом ванадатном растворе (БР) с добавками ионов Fe²⁺ (а) и Zn²⁺ (б); время пассивации 6 мин; 1 мВ/с

В табл. 3 представлены значения стационарных потенциалов ($E_{ст}$) и потенциалов при анодной плотности тока растворения цинка 0,1 мА/см², полученные из поляризационных кривых для исследованных образцов в 3%-ном NaCl. Последний потенциал характеризует

потенциал начала растворения цинка (E_{Zn}) и может служить мерой ингибирования анодной реакции растворения цинка. Чем более положительные значения потенциалов, тем в большей степени подавляется анодная реакция растворения цинка и выше должна быть коррозионная устойчивость образца.

Таблица 3

Стационарные потенциалы ($E_{ст}$) и потенциалы растворения цинка (E_{Zn}) в 3%-ном NaCl

Раствор	$t_{пас}$, мин	$E_{ст}$, мВ	E_{Zn} , мВ
БР	4	-975	-
	6	-962	-967
БР + 0,001М Zn ²⁺	4	-984	-937
	6	-972	-950
БР + 0,01 М Zn ²⁺	4	-1000	-932
	6	-981	-996
БР + 0,001М Fe ²⁺	4	-958	-923
	6	-1001	-949
БР + 0,01 М Fe ²⁺	4	-958	-920
	6	-970	-886

Стационарные потенциалы исследованных образцов, полученные после 5 мин выдержки в 3%-ном NaCl, изменялись от -1000 до -960 мВ (табл. 3), что характерно для оцинкованной стали в 3%-ном растворе NaCl. Потенциалы начала растворения цинка варьировались в более широких пределах от -1000 мВ до -890 мВ.

Оценить эффект добавок ионов Zn²⁺ и Fe²⁺ на величину потенциалов достаточно сложно. В табл. 3 приведены средние значения потенциалов, полученные в двух параллельных опытах для каждого образца. Для оценки усредненного эффекта добавок ионов Zn²⁺ и Fe²⁺ в БР пассивации были построены линейные регрессионные уравнения и оценена статистическая значимость полученных эффектов. Линейное уравнение регрессии для стационарных потенциалов имеет вид

$$E_{ст} = -969 - 1,54C_{Zn^{2+}} + 1,02C_{Fe^{2+}} - 1,1t_{пас}, \quad (2)$$

а для значений потенциала начала растворения цинка –

$$E_{Zn} = -891 - 1,97C_{Zn^{2+}} + 4,36C_{Fe^{2+}} - 1,1t_{пас}. \quad (3)$$

Допустимые уровни значимости для эффектов факторов представлены в табл. 4.

Усредненный эффект добавок ионов Zn²⁺ на потенциалы отрицательный, т. е. введение ионов Zn²⁺ смещает потенциалы $E_{ст}$ и E_{Zn} в катодную область, однако статистическая значимость этого эффекта очень низкая (уровни значимости 0,44 и 0,33).

Таблица 4
Эффекты факторов (ЭФ) и допустимые уровни значимости (α) для потенциалов $E_{ст}$ и E_{Zn}

Фактор, ед. изм.	$E_{ст}$		E_{Zn}	
	ЭФ	α	ЭФ	α
$C_{Zn^{2+}}$, мМ	-1,54	0,44	-1,97	0,33
$C_{Fe^{2+}}$, мМ	1,02	0,60	4,36	0,05
$t_{пас}$, мин	-1,1	0,88	-11	0,18

Напротив, добавки ионов Fe^{2+} в БР пассивации приводят к смещению потенциалов в анодную область. Если влияние ионов Fe^{2+} на стационарный потенциал статистически незначимо, то влияние на потенциал растворения цинка – значимо. Из этого следует, что добавки ионов Fe^{2+} в БР пассивации приводят к получению пассивационной пленки с улучшенными пассивационными свойствами по сравнению с пленками, полученными в БР пассивации.

Литература

1. Zou Z., Li N., Li D., Liu H., Mu S. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509, no. 2. P. 503–507.
2. Kaneko R., Matsuda T., Matsuzaki A., Oshima Y. Surface-treatment solution for zinc or zinc alloy coated steel sheet and method for manufacturing zinc or zinc alloy coated steel sheet: пат. 9187829B2 USA. JP, 2015. С. 11.
3. Guan H., Buchheit R. G. Corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3 by vanadate conversion coatings // *Corrosion*. 2004. Vol. 60, no. 3. P. 284–296.
4. Wang P., Dong X., Schaefer D.W. Structure and water-barrier properties of vanadate-based corrosion inhibitor films // *Corrosion Science*. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 52, no. 3. P. 943–949.
5. Iannuzzi M., Kovac J., Frankel G. S. A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52, no. 12. P. 4032–4042.
6. Li J., Hurley B., Buchheit R. Inhibition Performance Study of Vanadate on AA2024-T3 at High Temperature by SEM, FIB, Raman and XPS // *Journal of the Electrochemical Society*. 2015. Vol. 162, no. 6. P. C219–C227.
7. Shrestha B. R., Hu Q., Baimpos T., Kristiansen K., Israelachvili J. N., Valtiner M. Real-Time Monitoring of Aluminum Crevice Corrosion and Its Inhibition by Vanadates with Multiple Beam Interferometry in a Surface Forces Apparatus // *Journal of the Electrochemical Society*. 2015. Vol. 162, no. 7. P. C327–C332.
8. Iannuzzi M., Young T., Frankel G. S. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates // *Journal of the Electrochemical Society*. 2006. Vol. 153, no. 12. P. B533–B541.
9. Ralston K. D., Chrisanti S., Young T. L., Buchheit R. G. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species // *Journal of the Electrochemical Society*. 2008. Vol. 155, no. 7. P. C350–C359.
10. Hurley B. L., Qiu S., Buchheit R. G. Raman Spectroscopy Characterization of Aqueous Vanadate Species Interaction with Aluminum Alloy 2024-T3 Surfaces // *Journal of the Electrochemical Society*. 2011. Vol. 158, no. 5. P. C125–C131.
11. Ralston K. D., Young T. L., Buchheit R. G. Electrochemical Evaluation of Constituent Intermetallics in Aluminum Alloy 2024-T3 Exposed to Aqueous Vanadate Inhibitors // *Journal of the Electrochemical Society*. 2009. Vol. 156, no. 4. P. C135–C146.
12. Zou Z., Li N., Li D. Corrosion protection properties of vanadium films formed on zinc surfaces // *Rare Metals*. 2011. Vol. 30, no. 2. P. 146–149.
13. Hurley B. L., Ralston K. D., Buchheit R. G. Corrosion Inhibition of Zinc by Aqueous Vanadate Species // *Journal of the Electrochemical Society*. 2014. Vol. 161, no. 10. P. 471–475.
14. Thangam Y. Y., Kalanithi M., Anbarasi C. M. Inhibition of corrosion of carbon steel in a dam water by sodium molybdate - Zn^{2+} system // *The Arabian Journal for Science and Engineering*. 2009. Vol. 34, no. 2. P. 49–60.

Заключение. Таким образом, результаты исследования защитных свойств пассивационных пленок, полученных в растворах пассивации на основе метаванадата аммония с добавками ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} с использованием трех независимых методов, позволяют сделать следующие выводы:

– добавки ионов Fe^{2+} в БР пассивации увеличивают защитные свойства пассивационных пленок, что приводит к снижению скорости коррозии оцинкованной стали в камере солевого тумана примерно в 2 раза по сравнению с образцами, пассивированными в БР;

– добавки ионов Zn^{2+} в БР пассивации уменьшают защитные свойства пассивационных пленок согласно методу капли и электрохимическому методу, однако получаемый эффект статистически незначим; кроме того, скорость коррозии в камере солевого тумана оцинкованной стали, пассивированной в БР с добавками ионов Zn^{2+} , оказалась меньше, чем пассивированной в БР, причем эффект оказался больше для добавки 1 мМ Zn^{2+} , чем 10 мМ.

15. Процесс слабокислого цинкования [Электронный ресурс] // ООО «Химсинтез». 2014. URL: <http://chimsn.ru/bleskoobrazovatelyi-dlya-galvanotehniki/process-slabokislogo-cinkovaniya/> (дата обращения: 18.10.2017).
16. Bellomo A. Formation of Copper (Zinc (II), Silver (I) and Lead (II) Ferrocyanides // *Talanta*. 1970. Vol. 17, no. 11. P. 1109–1114.
17. Loos-Neskovic C., Fedoroff M., Garnier E. Preparation, composition and structure of some nickel and zinc ferrocyanides: Experimental results // *Talanta*. 1989. Vol. 36, no. 7. P. 749–759.
18. Loos-Neskovic C., Fedoroff M., Garnier E., Gravereau P. Zinc and nickel ferrocyanides: preparation, composition and structure // *Talanta*. 1984. Vol. 31, no. 12. P. 1133–1147.
19. Gravereau P., Garnier E., Antoine H. Les Hexaeyanoferrates Zeolithiques: Structure Cristalline de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ // *Acta Crystallographica*. 1979. Vol. B35, no. 12. P. 2843–2848.
20. Akulich N. E., Zharskii I. M., Ivanova N. P. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. Vol. 53, no. 3. P. 503–510.
21. Thomas S., Birbilis N., Venkatraman M. S., Cole I. S. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 69. P. 11–22.
22. Flitt H. J., Schweinsberg D. P. Synthesis , matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, no. 6. P. 1905–1914.
23. Liu B., Zheng S., Wang S., Zhang Y., Ortega A., Kim N. S., Han K., Du H. The redox behavior of vanadium in alkaline solutions by cyclic voltammetry method // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 76. P. 262–269.

References

1. Zou Z., Li N., Li D., Liu H., Mu S. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, vol. 509, no. 2, pp. 503–507.
2. Kaneko R., Matsuda T., Matsuzaki A., Oshima Y. Surface-treatment solution for zinc or zinc alloy coated steel sheet and method for manufacturing zinc or zinc alloy coated steel sheet. Patent USA. JP no 9187829B2, 2015.
3. Guan H., Buchheit R. G. Corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3 by vanadate conversion coatings. *Corrosion*. 2004, vol. 60, no. 3, pp. 284–296.
4. Wang P., Dong X., Schaefer D. W. Structure and water-barrier properties of vanadate-based corrosion inhibitor films. *Corrosion Science*. 2010, vol. 52, no. 3, pp. 943–949.
5. Iannuzzi M., Kovac J., Frankel G. S. A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique. *Electrochimica Acta*. 2007, vol. 52, no. 12, pp. 4032–4042.
6. Li J., Hurley B., Buchheit R. Inhibition Performance Study of Vanadate on AA2024-T3 at High Temperature by SEM, FIB, Raman and XPS. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015, vol. 162, no. 6, pp. C219–C227.
7. Shrestha B. R., Hu Q., Baimpos T., Kristiansen K., Israelachvili J. N., Valtiner M. Real-Time Monitoring of Aluminum Crevice Corrosion and Its Inhibition by Vanadates with Multiple Beam Interferometry in a Surface Forces Apparatus. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015, vol. 162, no. 7, pp. C327–C332.
8. Iannuzzi M., Young T., Frankel G. S. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates. *Journal of the Electrochemical Society*. 2006, vol. 153, no. 12, pp. B533–B541.
9. Ralston K. D., Chrisanti S., Young T. L., Buchheit R. G. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species. *Journal of the Electrochemical Society*. 2008, vol. 155, no. 7, pp. C350–C359.
10. Hurley B. L., Qiu S., Buchheit R. G. Raman Spectroscopy Characterization of Aqueous Vanadate Species Interaction with Aluminum Alloy 2024-T3 Surfaces. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011, vol. 158, no. 5, pp. C125–C131.
11. Ralston K. D., Young T. L., Buchheit R. G. Electrochemical Evaluation of Constituent Intermetallics in Aluminum Alloy 2024-T3 Exposed to Aqueous Vanadate Inhibitors. *Journal of the Electrochemical Society*. 2009, vol. 156, no. 4, pp. C135–C146.
12. Zou Z., Li N., Li D. Corrosion protection properties of vanadium films formed on zinc surfaces. *Rare Metals*. 2011, vol. 30, no. 2, pp. 146–149.
13. Hurley B. L., Ralston K. D., Buchheit R. G. Corrosion Inhibition of Zinc by Aqueous Vanadate Species. *Journal of the Electrochemical Society*. 2014, vol. 161, no. 10, pp. 471–475.

14. Thangam Y. Y., Kalanithi M., Anbarasi C. M. Inhibition of corrosion of carbon steel in a dam water by sodium molybdate - Zn^{2+} system. *The Arabian Journal for Science and Engineering*. 2009, vol. 34, no. 2, pp. 49–60.
15. *Protsess slabokislogo tsinkovaniya. OOO "Himsintez"* [The process of low acid zinc plating. Ltd "Himsintez"]. Available at: <http://chimsn.ru/bleskoobrazovately-dlya-galvanotekhniki/process-slabokislogo-tsinkovaniya/> (accessed 18.10.2017).
16. Bellomo A. Formation of Copper (Zinc (II), Silver (I) and Lead (II) Ferrocyanides. *Talanta*. 1970, vol. 17, no. 11, pp. 1109–1114.
17. Loos-Neskovic C., Fedoroff M., Garnier E. Preparation, composition and structure of some nickel and zinc ferrocyanides: Experimental results. *Talanta*. 1989, vol. 36, no. 7, pp. 749–759.
18. Loos-Neskovic C., Fedoroff M., Garnier E., Gravereau P. Zinc and nickel ferrocyanides: preparation, composition and structure. *Talanta*. 1984, vol. 31, no. 12, pp. 1133–1147.
19. Gravereau P., Garnier E., Antoine H. Les Hexaeyanoferrates Zeolithiques: Structure Cristalline de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$. *Acta Crystallographica*. 1979, vol. B35, no. 12, pp. 2843–2848.
20. Akulich N. E., Zharskii I. M., Ivanova N. P. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017, vol. 53, no. 3, pp. 503–510.
21. Thomas S., Birbilis N., Venkatraman M. S., Cole I. S. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects. *Corrosion Science*. 2013, vol. 69, pp. 11–22.
22. Flitt H. J., Schweinsberg D. P. Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions. *Corrosion Science*. 2010, vol. 52, no. 6, pp. 1905–1914.
19. Liu B., Zheng S., Wang S., Zhang Y., Ortega A., Kim N. S., Han K., Du H. The redox behavior of vanadium in alkaline solutions by cyclic voltammetry method. *Electrochimica Acta*. 2012, vol. 76, pp. 262–269.

Информация об авторах

Вейсага Ильянес Габриэла Тамия – магистрант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gabrielailyanes95@mail.ru

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

Ашуйко Валерий Аркадьевич – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ashuiko@belstu.by

Акулич Надежда Евгеньевна – аспирант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: akulitch.nadejda@yandex.ru

Мартин Джонсон-Недзелка – доктор физики, профессор, Институт физической химии Польской Академии наук (44/52, ul. Kasprzaka, 01-224, Варшава, Республика Польша). E-mail: martinj@ichf.edu.pl

Information about the authors

Veysaga Ilyanes Gabriela Tamiya – Masters degree student, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gabrielailyanes95@mail.ru

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

Ashuyko Valeriy Arcad'yevich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of General and Inorganic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ashuiko@belstu.by

Akulich Nadezhda Evgen'yevna – PhD student, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: akulitch.nadejda@yandex.ru

Martin Jönsson-Niedziółka – Dsc (Physics), Professor. Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences (44/52, Kasprzaka str., 01-224, Warsaw, Republic of Poland). E-mail: martinj@ichf.edu.pl

Поступила 03.11.2017

УДК 621.5;621.65

И. М. Пискун
ОАО «НАФТАН»

ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛА ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ РЕКУПЕРАЦИИ НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНОГО ТЕПЛА В ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Промышленное производство Республики Беларусь относится к высокотехнологичным и энергоемким отраслям. Наибольший вклад в производство промышленной продукции вносят машиностроительный и металлообрабатывающий комплекс (19,3%), а также химическая и нефтехимическая промышленность (12%). В структуре конечного энергопотребления на промышленность приходится до 50% топливно-энергетических ресурсов, импорт которых составляет до 85%. Оценка суммарного количества низкопотенциальной тепловой энергии, обращающейся на наиболее крупных предприятиях Беларуси, составляет порядка 1200 МВт, что сопоставимо с мощностью одного энергоблока строящейся Белорусской АЭС.

Приведенные цифры свидетельствуют об огромном потенциале применения технологий рекуперации низкопотенциального тепла, в первую очередь на промышленных производствах.

Одним из решений является предлагаемый компрессионный тепловой насос, отличающийся тем, что в нем используется доступное, недорогое и безопасное рабочее тело – смесь паров воды и воздуха, в качестве теплообменника-испарителя – струйный аппарат, а в качестве компрессора – ротационно-пластинчатый вакуум-насос.

При оценке технико-экономических показателей от внедрения рассматриваемого паровоздушного теплового насоса на технологической установке ОАО «НАФТАН» для рекуперации низкопотенциального тепла оборотной воды системы охлаждения технологического оборудования установлено, что при его круглогодичном применении срок окупаемости составит ~3,7 года.

Ключевые слова: тепловой насос, рабочее тело, паровоздушная смесь, низкопотенциальное тепло, рекуперация, компрессионный цикл, струйный аппарат, вакуум-компрессор, паровоздушная смесь, энергоэффективность.

I. M. Piskun
JSC “NAFTAN”

THE EVALUATION OF CAPABILITY OF APPLICATION OF LOWER-GRADE WASTE HEAT RECUPERATION TECHNOLOGY AT INDUSTRIAL PRODUCTION IN REPUBLIC OF BELARUS

Industrial production in Republic of Belarus belongs to high-technology and power-consuming fields. The most major contribution to manufacturing of industrial products make machine-building and metal-processing facilities (19.3%), as well as chemical and petrochemical industry (12%). In a structure of final energy consumption, the industry accounts for up to 50% of the share of fuel and energy resources, up to 85% of these resources are imported. The evaluation of total amount of low-potential thermal energy, that is in circulation of the biggest enterprises of Belarus amounts about 1,200 MW, that is comparable to one power unit of Belorussian nuclear power plant that is under construction now.

Aforementioned statistics demonstrate huge capability of application of lower-grade waste heat recuperation technology at industrial production in the first place. As a solution may be proposed compression thermal pump, that use accessible, cheap and safe reaction mass – mixture of vapor and air in the capacity of main reaction mass, jet device – as evaporator (boiler) and rotary vane vacuum pump – as compressor.

During the assessment of technical and economic activities obtained after adaptation of aero-steam vacuum pump that is under discussion at JSC “NAFTAN” processing plant for the purpose of recuperation of lower-grade waste heat of circulating water in cooling system of processing equipment was established that during year-round use of this pump payback period will come to about 3.7 years.

Key words: thermal pump, reaction mass, aero-steam mixture, lower-grade waste heat, recuperation, compressive cycle, jet device, vacuum compressor, power efficiency.

Введение. Как известно, Республика Беларусь относится к странам, не имеющим в достаточном количестве собственных топливно-энергетических ресурсов (импорт составляет до 85% от используемых энергоресурсов). Однако

опыт многих государств, также ограниченных в энергоресурсах (Швейцария, Дания, Япония), показывает, что экономика может динамично развиваться за счет внедрения энергосберегающих мероприятий и энергоэффективных технологий.

За последние 15 лет в Беларуси многое удалось сделать в этом направлении. Основным толчком явилось поднятие тарифов в начале 2007 г. на импортруемый природный газ из России в 2 раза (до 100 долл. США за 1 тыс. м³) и дальнейший переход на уровень мировых цен. Переход на рыночные цены стимулировал Правительство Республики Беларусь принять ряд соответствующих законодательных актов и республиканских программ, направленных на повышение энергетического потенциала государства.

Основная часть. В результате принятое законодательство и внедрение мероприятий по энергосбережению и оптимизации топливно-энергетического баланса государства позволили к 2015 г. снизить энергоёмкость валового внутреннего продукта (ВВП) более чем в 2,5 раза по сравнению с 2003 г. Однако энергоёмкость производств передовых экономически развитых государств на сегодняшний день имеет значения в 1,1–1,5 раза ниже. Так, энергоёмкость ВВП в Республике Беларусь составляет порядка 170 кг в нефтяном эквиваленте на 1 тыс. долл. США (в ценах 2010 г. по паритету покупательской способности). К сравнению, у Германии, Японии, Франции этот показатель составляет порядка 100 кг нефтяного эквивалента на 1 тыс. долл. США ВВП (рис. 1) [1].

Максимальная энергоёмкость производимой промышленной продукции приходится на долю ключевых белорусских товаров, приносящих валютную выручку государству: автомобили, дорожная и строительная техника, трактора и другая сельскохозяйственная техника, минеральные удобрения, топливо и другие продукты нефтепереработки, химические волокна, продукты нефтехимии, мясомолочная и сельскохозяйственная продукция. Основные энергозатраты приходятся на машиностроение и металлообработку, нефтепереработку и

нефтехимию, электроэнергетику. Однако промышленность не является единственным крупным потребителем импортруемых энергоносителей. Если в целом рассматривать энергопотребление Беларуси, то видно, что лишь 45% энергозатрат приходится на промышленное производство (рис. 2). Вторым крупнейшим потребителем энергоносителей является коммунальное хозяйство (порядка 30%) [2].

На основании приведенных на рис. 1 и 2 данных становится очевидным, что сокращение энергопотребления как в промышленности, так и в коммунальном хозяйстве имеет определяющее значение для экономики Республики Беларусь. В связи с этим стратегическими целями госпрограммы по энергосбережению до 2021 г. названы: «сдерживание роста валового потребления топливно-энергетических ресурсов, увеличение использования местных топливно-энергетических ресурсов, в том числе возобновляемых источников энергии» [3]. Планируется снижение энергоёмкости ВВП не менее 2% к уровню 2015 г. Обеспечение этих планов должно быть выполнено путем «внедрения современных энергоэффективных технологий; энергосберегающего оборудования; структурной перестройки экономики, направленной на развитие менее энергоёмких производств; «...в ЖКХ использования инновационных и энергоэффективных технологий; снижения потерь в теплосетях» [3].

Однако в современных условиях для Беларуси стало важно не только сокращение общего энергопотребления, но и появление очевидной необходимости структурного преобразования энергетического баланса государства. В частности, принятое законодательство в области энергосбережения и развития возобновляемых источников энергии (ВИЭ) и местных видов топлива (МВТ) позволило существенно повысить долю вышеупомянутых источников в балансе государства.

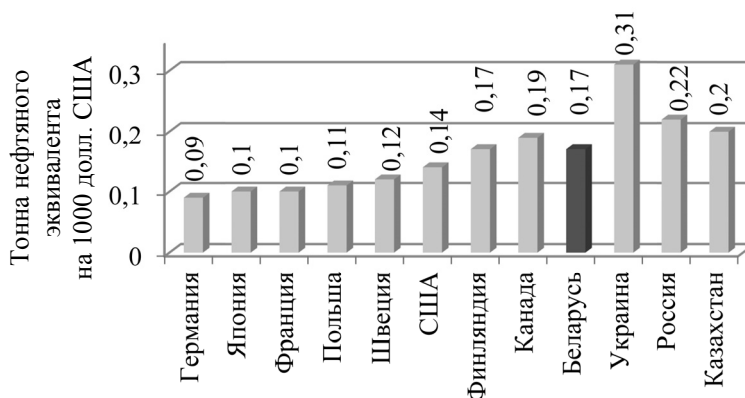


Рис. 1. Показатели энергоёмкости ВВП 2015 г. в странах мира (в ценах 2010 г. по паритету покупательской способности) на основе данных Международного энергетического агентства [1]

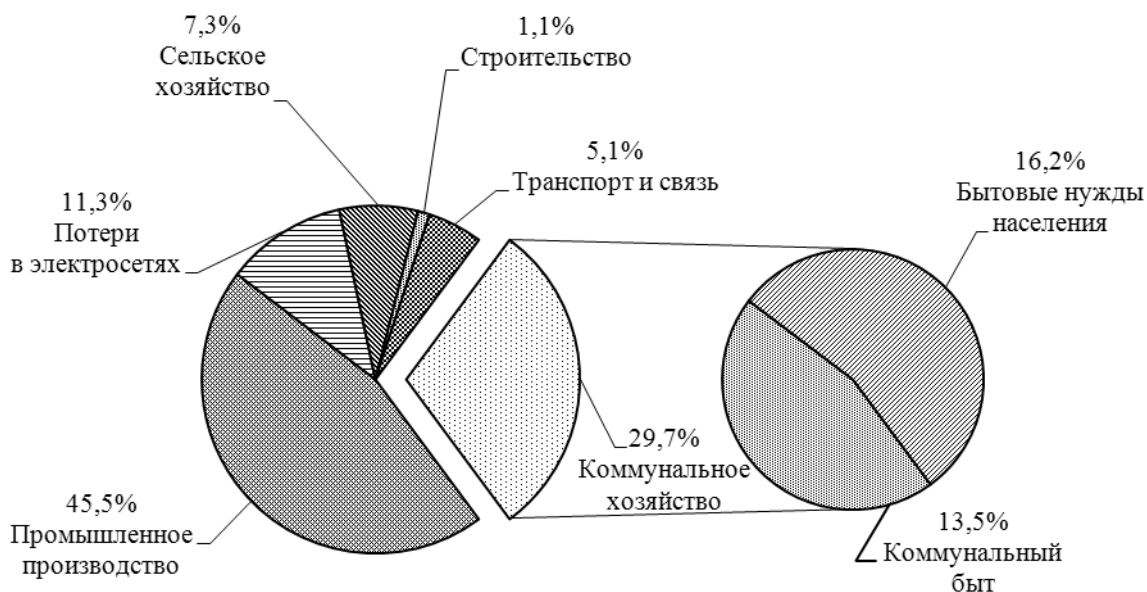


Рис. 2. Структура конечного энергопотребления Республики Беларусь

Законодательство дало возможность производителям электроэнергии (с помощью ВИЭ) реализовывать электроэнергию в сети ГПО «Белэнего» с повышающими коэффициентами относительно тарифов для промышленных предприятий. В результате в Беларуси с 2012 по 2017 г. объем электроэнергии, выработанной за счет ВИЭ, увеличился в 7 раз – с 33,2 млн кВт·ч до 216 млн кВт·ч [3].

Но бурный рост вырабатываемой электроэнергии с ВИЭ привел к дополнительной нагрузке на государственный бюджет. В настоящий момент себестоимость 1 кВт·ч производимой электроэнергии составляет ориентировочно 9,8 коп., при этом ГПО «Белэнерго» осуществляет закупку электроэнергии от ВИЭ, использующих энергию солнца, за 53 коп., энергию ветра и воды – за 28 коп., энергии биомассы и биогаза – за 30 коп. Таким образом, затраты Белэнерго на приобретаемую электроэнергию в 2015 г. выросли до 31,1 млн долл. США.

В целях совершенствования единой государственной политики в сфере использования ВИЭ был принят Указ Президента Республики Беларусь от 18 мая 2015 г. № 209 «Об использовании возобновляемых источников энергии». Указ предусматривает дифференциацию повышающих коэффициентов не только в зависимости от вида ВИЭ, но и от типа установки с учетом ее мощности, срока службы и т. п. Также предусматривается введение квот на строительство новых установок для определения наиболее экономически эффективных. На период до 2020 г. квоты на создание новых установок составят: с использованием энергии солнца – 5 МВт, биогаза – 2,7 МВт, энергии ветра –

2,5 МВт. Указ предусматривает возможность строительства энергоустановок и не в рамках квот, однако размер тарифа для сбыта выработанной электроэнергии для них в этом случае будет ниже [3].

В целом для Республики Беларусь, по оценкам Департамента по энергоэффективности, к 2020 г. суммарная мощность установок, использующих ВИЭ, достигнет порядка 1000 МВт, что составит примерно 6% от валового потребления топливно-энергетических ресурсов Республики Беларусь. Как свидетельствует опыт передовых стран Западной Европы, также ограниченных в собственных энергоресурсах, этот показатель может достигать 25–30% [4].

Однако даже такое количество электроэнергии, полученной с ВИЭ в Беларуси, сопоставимо с мощностью одного блока строящейся Белорусской атомной электростанции (АЭС), суммарная мощность каждого блока которой составит по 1200 МВт. Вместе с тем при разработке технико-экономического обоснования предполагается, что себестоимость 1 кВт·ч составит порядка 4,5 цента США. На сегодняшний день это будет самой низкой стоимостью электроэнергии, вырабатываемой в Республике Беларусь.

В то же время введение АЭС не позволит полностью отказаться от импортируемого российского газа, который является основным энергоисточником для получения тепловой и электрической энергии в Республике Беларусь (рис. 3).

Как видно из рис. 3, практически все высокотемпературные промышленные процессы в вышеперечисленных производствах реализуются при сжигании газообразных углеводородов.

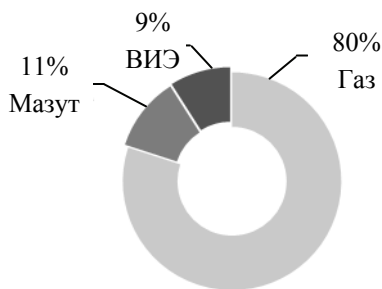


Рис. 3. Структура потребления сырья для производства тепловой и электрической энергии в Республике Беларусь (2014 г.) [5]

Пуск АЭС позволит обеспечить государство на 25–30% энергией. Это даст возможность сократить поставки российского газа ориентировочно на 5 млрд м³. В результате согласно актуальным ценам импорт природного газа уменьшится на 600 млн долл. США. Поэтому даже с учетом рыночных цен на импортируемые российские топливные ресурсы и перспективы внедрения Белорусской АЭС вопросы энергоэффективности и энергосбережения являются крайне актуальными для экономики нашего государства.

Энергоэффективность любого предприятия в первую очередь будет определяться эффективностью использования всех тепловых потоков и энергии, полученных от сжигания топлива. Поэтому внедрение современных технологий глубокой рекуперации тепловой энергии и сокращение низкопотенциальных тепловых отходов напрямую определяют энергоэффективность производства.

На сегодняшний день в промышленном производстве и коммунальном хозяйстве существует огромное количество бросового низкопотенциального тепла, которое ввиду невысоких

температур без применения специальных дополнительных технологий рекуперации не может быть вновь вовлечено в повторное применение. Наиболее распространенным решением рекуперации низкопотенциального тепла является тепловая насос.

В общем случае тепловой насос требует затраты работы (W) для получения тепла (Q_H) при низкой температуре и отдачи тепла (Q_L) при более высокой температуре (рис. 4). Отношение Q_H / W называется коэффициентом преобразования теплоты (K_T). Если считать, что тепло изотермически подводится при температуре T_L и изотермически отводится при температуре T_H , сжатие и расширение производятся при постоянной энтропии (рис. 4), а энергия работы подводится от внешнего двигателя, то коэффициент преобразования для термокомпрессионного теплового насоса, основанного на цикле Карно, будет иметь вид

$$K_T = \frac{T_L}{T_H - T_L} + 1 = \frac{T_H}{T_H - T_L}. \quad (1)$$

Из формулы (1) следует, что КПД такой тепловой машины всегда меньше единицы и определяется температурами нагревателя и холодильника [6].

Тепловые насосы различных типов в промышленных и экономически развитых странах используются достаточно широко и доказали свою энергетическую и экологическую эффективность. Это единственные устройства, которые осуществляют процесс переноса теплоты с низкотемпературного уровня на более высокий температурный уровень потребителя, вовлекая в полезный оборот неиспользуемую природную и техногенную теплоту.

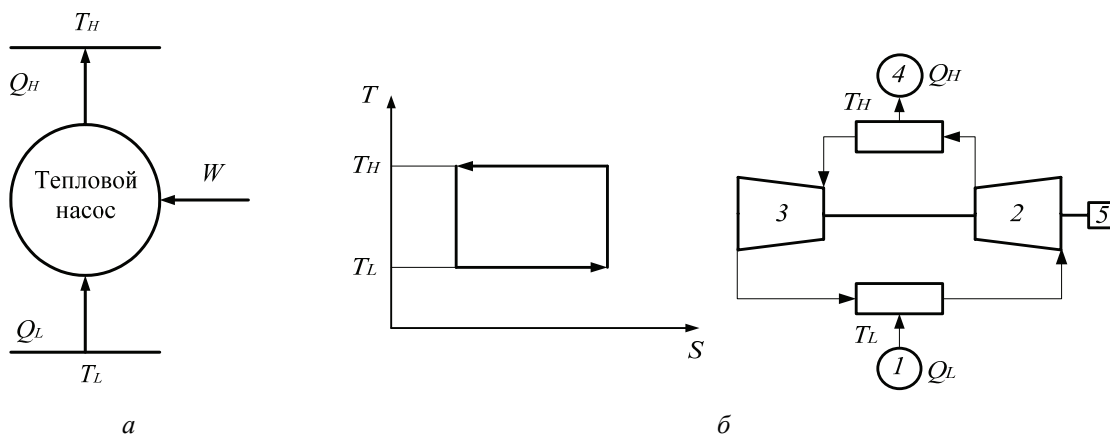


Рис. 4. Термодинамическая схема (а) и цикл Карно (б) теплового насоса:
 1 – испаритель; 2 – компрессор; 3 – детандер; 4 – конденсатор; 5 – привод компрессора;
 Q_H – высокопотенциальное тепло; Q_L – низкопотенциальное тепло; T_L – низкопотенциальная температура источника; T_H – высокопотенциальная температура источника;
 W – работа; S – энтропия; T – температура

Наиболее широкое применение тепловые насосы нашли в домашнем теплоснабжении и кондиционировании воздуха. Сейчас объем продаж тепловых насосов в мире составляет около 125 млрд долл. США, а в эксплуатации находится более 130 млн установок. По прогнозам Мирового энергетического комитета, к 2020 г. доля тепловых насосов в теплоснабжении в мире составит 75%. Понимая очевидность экономии ресурсов, правительства развитых стран поощряют внедрение тепловых насосов предоставлением различных льгот и субсидий.

Сегодня такого рода оборудование в Беларуси уже не ново. Помимо растущего применения в индивидуальном строительстве жилых домов в качестве альтернативы традиционным котлам отопления все большую популярность тепловые насосы находят в промышленности. На 1 декабря 2015 г. в Республике Беларусь действуют 118 теплонасосных станций суммарной тепловой мощностью 10 МВт. Наиболее известные из них – геотермальная теплонасосная станция тепличного комплекса «Берестье» Брестского района мощностью 1 МВт и комплекс из 37 тепловых насосов Минского метрополитена общей тепловой мощностью 700 кВт, спроектированных для отопления 19 станций метрополитена из 29 [7].

В публикации [8] описана принципиальная схема паровоздушного теплового насоса, разработанного на кафедре химической техники УО ПГУ. Приведены обоснования и доводы о потенциале применения нового типа промышленного паровоздушного теплового насоса в нефтехимическом производстве и коммунальном хозяйстве для рекуперации низкопотенциального тепла в промышленных масштабах.

Так, например, нефтеперерабатывающее предприятие, использующее водооборотную систему для охлаждения насосно-компрессорного оборудования и технологических потоков с температурами менее 80°C, производит охлаждение оборотной воды с помощью систем открытых градирен. В общей сложности в системе водооборота предприятия циркулирует порядка 30 000 м³/сут оборотной воды, где происходит ее охлаждение с 37–40 до 22–25°C (зависит от температуры окружающей среды). При этом в атмосферу в виде низкопотенциального тепла безвозвратно сбрасывается порядка 26 000 кДж/с, т. е. мощность постоянного низкопотенциального потока на примере одного промышленного предприятия может составлять до 26 МВт.

Если рассматривать в целом общую отраслевую структуру промышленного комплекса (рис. 5), то видно, что наибольший вклад в производство промышленной продукции вносят:

– машиностроительный и металлообрабатывающий комплекс (19,3%), в состав которого входят 135 предприятий станкостроения, автомобилестроения, сельскохозяйственного машиностроения, дорожно-строительного и коммунального машиностроения, машиностроения для пищевой и легкой промышленности, инструментального производства и металлургии;

– химическая и нефтехимическая промышленность (12%), представленная предприятиями концерна «Белнефтехим», включающего более 60 организаций, в том числе более 20 предприятий по добыче, переработке и транспортировке нефти, нефтепродуктообеспечения, химической и нефтехимической промышленности.

Как известно, все энергоемкие производства промышленности обладают некоторыми потоками низкопотенциальной энергии, которая не рекуперируется. Конечно, не на всех вышеперечисленных предприятиях эти потоки достигают объемов, сопоставимых с приведенным примером нефтеперерабатывающего предприятия. Однако если оценить эти потоки в среднем по 7,5 МВт на каждое предприятие, то суммарное оценочное количество низкопотенциальной энергии от наиболее крупных предприятий Республики Беларусь (135 – машиностроительный и металлообрабатывающий комплекс; 20 – нефтехимический комплекс) составит ориентировочно 1200 МВт, что сопоставимо с мощностью одного энергоблока строящейся Белорусской АЭС.

Приведенные доводы свидетельствуют об огромном энергетическом потенциале по использованию технологий рекуперации низкопотенциального тепла в промышленных масштабах.

Предлагаемая модель промышленного теплового насоса [8] как раз и направлена на решение данной задачи, поскольку отличается от известных насосов наличием в термокомпрессионном цикле такого рабочего тела, как смесь паров воды и воздуха. В нем устранен основной сдерживающий фактор внедрения в производство – взрывопожароопасные, токсичные, экологически небезопасные рабочие тела (фреоны, аммиак, смеси углеводородов). Применение в термокомпрессионном цикле дополнительного струйного аппарата и вакуум-компрессора позволяет с приемлемыми энергетическими затратами осуществлять процесс испарения и конденсации паров воды, являющихся рабочим телом теплового насоса.

Предлагаемый тепловой насос сконструирован на базе серийного ротационно-пластинчатого вакуум-компрессора. При оптимальном режиме работы коэффициент преобразования разработанного теплового насоса равняется 3,5. Мощность вырабатываемой высокопотенциальной

тепловой энергии может достигать 23 кВт. Мощность электропривода компрессора и центробежного циркуляционного насоса составляют 4 и 2,2 кВт соответственно.

Для успешного широкого внедрения предлагаемого теплового насоса как в ЖКХ, так и на промышленных предприятиях он должен отличаться не только высокой эффективностью, но и приемлемыми сроками окупаемости. Для этого оценим затраты на его эксплуатацию и полученный экономический эффект от внедрения на примере установки каталитического риформинга нефтеперерабатывающего предприятия. Тепловой насос предлагается использовать в системе водооборотного охлаждения насосно-компрессорного оборудования для рекуперации низкопотенциального тепла оборотной воды. При этом тепловой насос сможет вырабатывать высокопотенциальную тепловую энергию (120–150°C), которую можно использовать для технологических нужд.

При мощности теплового насоса 23 кВт он сможет выработать ориентировочно 165,05 Гкал тепловой энергии за год общей стоимостью 14 378,01 руб.

Стоимость вводимого оборудования теплового насоса ($ОФ_{вв}$) рассчитывается по формуле (2):

$$ОФ_{вв} = ОФ_{см} + Р_{пп}, \quad (2)$$

где $ОФ_{см} = 10\,640,61$ – сметная стоимость вводимого оборудования, руб.; $Р_{пп}$ – предпроизводственные расходы (пуско-наладочные работы, отладка, испытания и др.), руб., принимаются в размере 15% от сметной стоимости всех видов вводимого оборудования (формула (3)):

$$Р_{пп} = \frac{ОФ_{см} \cdot 15}{100} = \frac{10\,640,61 \cdot 15}{100} = 1596,09 \text{ руб.} \quad (3)$$

Таким образом, согласно выражению (2) стоимость вводимого оборудования теплового насоса ($ОФ_{вв}$) будет равняться

$$ОФ_{вв} = ОФ_{см} + Р_{пп} = 10\,640,61 + 1596,09 = 12\,236,71 \text{ руб.} \quad (4)$$

Сумму амортизационных отчислений A рассчитаем по формуле (5):

$$A = \frac{ОФ_{вв} \cdot Н_a}{100} = \frac{12\,236,71 \cdot 9,01}{100} = 1102,53 \text{ руб.}, \quad (5)$$

где $Н_a = 9,01\%$ – норма амортизации по группе машин и оборудования.

Единичный тепловой насос, оборудованный вакуум-компрессором и центробежным циркуляционным насосом, будет потреблять 6,2 кВт/ч электроэнергии по стоимости 0,1907 руб. за 1 кВт/ч. За 12 месяцев работы тепловой насос потребит 51 782,4 кВт/ч ($12,4 \cdot 24 \cdot 29 \cdot 12 = 51\,782,4$) электроэнергии на сумму 9922,06 руб.

Таким образом, прибыль Π от внедрения теплового насоса составит

$$\Pi = Д - (З + А) = 14\,378,01 - (9922,06 + 1102,53) = 3353,42 \text{ руб.}, \quad (6)$$

где $Д$ – доход за год эксплуатации, руб.; $З$ – затраты на электроэнергию, руб.; $А$ – амортизационные отчисления, руб.

Срок окупаемости $О$ внедряемого проекта определим по формуле (7):

$$О = \frac{ОФ_{вв}}{\Pi} = \frac{12\,236,71}{3353,42} = 3,65 \text{ года.} \quad (7)$$

Результаты расчетов заносим в таблицу.

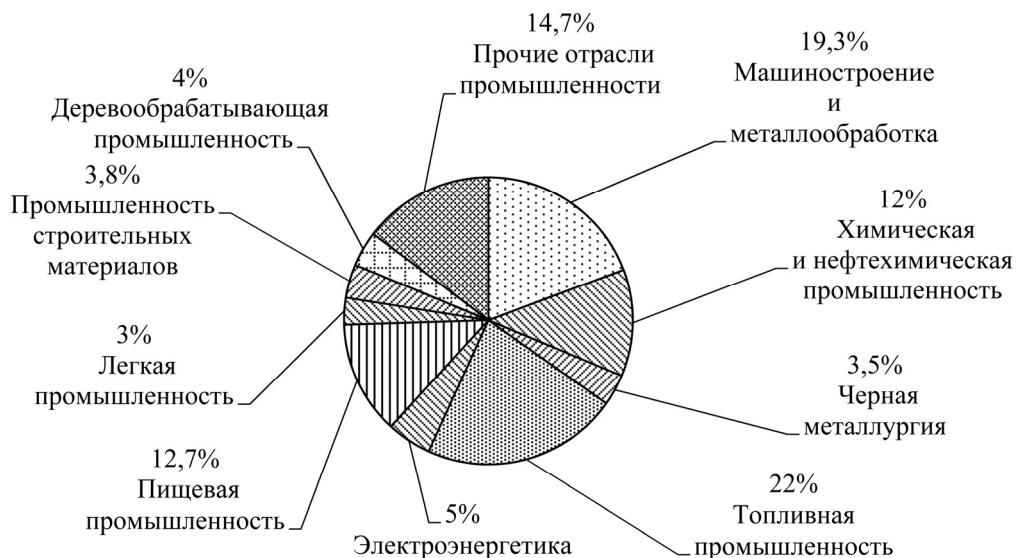


Рис. 5. Отраслевая структура промышленного комплекса Республики Беларусь (за 2015 г.) [5]

Технико-экономические показатели работы теплового насоса (на 10.09.2017)

Наименование показателя	Применение насоса на ОАО «НАФТАН»
Мощность теплового насоса, кВт	23,0
Количество тепловых насосов, шт.	1,0
Продолжительность сезона, месяц	12,0
Количество полученной высокопотенциальной энергии за сезон:	
– ГДж	691,56
– Гкал	165,05
Стоимость 1 Гкал, руб.	87,1148
Доход за сезон, руб.	14 378,01
Стоимость вводимого оборудования, руб.	12 236,71
Сумма амортизационных отчислений, руб.	1 102,53
Потребление энергозатрат:	
– мощность электродвигателей ТН, кВт/ч	6,2
– стоимость 1 кВт/ч, руб.	0,2010
– расход электроэнергии за сезон, кВт/ч	51 782,4
– затраты на электроэнергию, руб.	9 922,06
Прибыль от внедрения насоса, руб.	3 353,42
Окупаемость (Капитальные вложения / Прибыль), лет	3,65

Заключение. Уровень современной энергоэффективности ВВП Республики Беларусь свидетельствует об острой необходимости и целесообразности внедрения энергосберегающих технологий. Оценочно установлено, что суммарное количество низкопотенциальной энергии от наиболее крупных предприятий Республики Беларусь (135 машиностроительного и металлообрабатывающего комплекса; 20 нефтехимического комплекса) составляет ориентировочно 1200 МВт.

На примере нефтеперерабатывающего предприятия рассмотрен вариант внедрения техно-

логий рекуперации низкопотенциального тепла с помощью теплового насоса, отличающегося безопасным и доступным рабочим телом – смесью паров воды и воздуха, что делает возможным применение паровоздушного теплового насоса на промышленных производствах и системе ЖКХ. А оценка технико-экономических показателей его внедрения на технологической установке ОАО «НАФТАН» для рекуперации низкопотенциального тепла оборотной воды показала, что окупаемость вложений составляет ~3,7 года.

Литература

1. Станюта Д. Об итогах работы по энергосбережению за год // Энергоэффективность. 2017. № 2. С. 2–4.
2. Романькова Т. В. Снижение энергоемкости машиностроения Республики Беларусь: организационно-экономические аспекты: автореф. дис. ... канд. экон. наук: 08.00.05 / Белорус. гос. экон. ун-т. Минск, 2012. 25 с.
3. Министерство энергетики Республики Беларусь [сайт]. URL: <http://minenergo.gov.by/> (дата обращения: 03.09.2017).
4. Энергоэффективность аграрного производства / В. Г. Гусаков [и др.]; под общ. ред. В. Г. Гусакова, Л. С. Герасимовича. Минск: Беларус. навука, 2011. 776 с.
5. Энергетика // Нац. стат. ком. Респ. Беларусь. Минск, 1998. URL: <http://www.belstat.gov.by/ofitsialnaya-statistika/realny-sector-ekonomiki/energeticheskaya-statistika/> (дата обращения: 03.12.2017).
6. Юдаев Б. Н. Техническая термодинамика. Теплопередача. М.: Высш. шк., 1988. 479 с.
7. Тур И. В. Использование вторичных источников энергии в Минском метрополитене // Энергоэффективность. 2017. № 2. С. 10–11.
8. Конева Н. С., Пискун И. М. Современные тенденции развития теплонасосной техники // Вестн. Полоцк. гос. ун-та. Сер. В, Пром-сть. Прикладные науки. 2015. № 11. С. 133–139.

References

1. Stanyuta D. About summary of energy saving works during the year. *Energoeffektivnost'* [Power efficiency], 2017, no. 2, pp. 2–4 (In Russian).
2. Roman'kova T. V. *Snizheniye energoyemkosti mashinostroeniya Respubliki Belarus': organizatsionno-ekonomicheskiye aspekty. Avtoref. dis. kand. ekon. nauk* [Reduction of product energy intensity

mechanical engineering industry of the Republic of Belarus: organizational-economics aspects. Abstract of thesis cand. of econ. sci.]. Minsk, 2012. 25 p.

3. *Ministerstvo energetiki Respubliki Belarus'* [Ministry of Energy Republic of Belarus]. Available at: <http://minenergo.gov.by/> (accessed 03.09.2017).

4. Gusakov V. G., Gerasimovich L. S., Rusan V. I., Prishchepov M. A., Zayats E. M. *Energoeffektivnost' agrarnogo proizvodstva* [Power efficiency at agrarian production]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2011. 776 p.

5. Energetics. *Natsional'nyy komitet Respubliki Belarus'* [National Statistical Committee of the Republic of Belarus]. Minsk, 1998. Available at: <http://www.belstat.gov.by/ofitsialnaya-statistika/realny-sector-ekonomiki/energeticheskaya-statistika/> (accessed 03.12.2017).

6. Yudaev B. N. *Tekhnicheskaya termodinamika. Teploperedacha* [Technical thermodynamics. Heat-transfer process]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1988. 479 p.

7. Tur I. V. *Ispol'zovaniye vtorichnykh istochnikov energii v Minskom metropolitene* [Usage of secondary energy sources in Minsk metro]. *Energoeffektivnost'* [Power efficiency], 2017, no. 2, pp. 10–11 (In Russian).

8. Koneva N. S., Piskun I. M. Modern development trends in heat pump equipment. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Polotsk State University], series B, Industry. Applied Sciences, 2015, no. 11, pp. 133–139 (In Russian).

Информация об авторе

Пискун Игорь Михайлович – инженер-механик. ОАО «НАФТАН» (211441, г. Новополоцк, Витебская обл., Республика Беларусь). E-mail: IPiskun@naftan.by

Information about the author

Piskun Igor Mikhailovich – mechanical engineer. JSC “NAFTAN” (211441, Novopolotsk, Vitebsk Region, Republic of Belarus). E-mail: IPiskun@naftan.by

Поступила 06.12.2017

УДК 621.926

В. С. Францкевич

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ АЭРОДИНАМИКИ ВАЛКОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ
С ДИНАМИЧЕСКИМ КЛАССИФИКАТОРОМ**

В статье приводятся результаты одного из этапов комплексных исследований помольных установок, агрегатированных энергоэффективными среднеходными мельницами, проводимых на кафедре «Машины и аппараты химических и силикатных производств» УО «Белорусский государственный технологический университет». Рассматривается исследование аэродинамики воздушно-го закрученного пространственного потока в сечении помольно-классификационного агрегата, включающего валковую среднеходную мельницу и динамический классификатор. Поставлена задача: на основе аналитических изысканий с использованием компьютерного моделирования все-сторонне изучить аэродинамику несущего газового потока с целью минимизации энергозатрат на классификацию и пневмотранспорт материала. В качестве инструмента для реализации задачи был выбран газодинамический программный комплекс. В результате проанализирована аэродинамика воздушно-го потока в среднеходной мельнице с динамическим классификатором, оценено влияние угла установки лопаток классификатора на структуру потока. Разработанная компьютерная модель позволяет установить оптимальные конструктивные и технологические параметры классификатора, при которых энергозатраты на классификацию и пневмотранспорт будут минимальны.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, аэродинамика, воздушная классификация, газодинамическое исследование, профиль скоростей, гидравлическое сопротивление, энергозатраты.

V. S. Frantskevich

Belarusian State Technological University

**INVESTIGATION OF THE AERODYNAMICS OF THE VALVE MILL
WITH A DYNAMIC CLASSIFIER**

In the article the results of one of the stages of complex research of grinding plants, aggregated by energy-efficient medium-speed mills, conducted at the department “Machines and devices of chemical and silicate industries” of the BSTU are given. The study of the aerodynamics of an air swirling spatial flow in a section of a grinding-classification aggregate including a roll middle flow mill and a dynamic classifier is considered. The objective is to comprehensively study the aerodynamics of the carrier gas flow on the basis of analytical studies using computer simulation in order to minimize energy costs for the classification and pneumatic transport of the material. As a tool for the implementation of the task, a gas-dynamic software package was chosen. As a result, the aerodynamics of the air flow in a medium-flow mill with a dynamic classifier was analyzed, the influence of the angle of installation of the classifier blades on the flow structure was estimated. The developed computer model allows to establish the optimal design and technological parameters of the classifier, under which the energy consumption for classification and pneumatic transport will be minimal.

Key words: computer modeling, aerodynamics, air classification, gas dynamic study, velocity profile, hydraulic resistance, power consumption.

Введение. В последнее время среднеходные мельницы, в частности валковые фирм «Леше», «Пфайфер» начали активно внедряться в Республике Беларусь. Это агрегаты исключительно сухого помола с воздушной классификацией, обладающие высокой производительностью и низкими удельными энергозатратами. С учетом двух указанных показателей это в первую очередь подходит для таких крупнотоннажных технологий, как производство цемента, извести, гипса, доломита.

Принимая во внимание большие перспективы данного типа помольного оборудования, кафедра машин и аппаратов химических и силикатных производств на протяжении последнего десятилетия активно занималась его исследованием и оптимизацией [1–6]. Одним из важных выводов

всех исследований можно считать следующий: для равномерного распределения несущего воздушного потока и предотвращения возможности провала газ в подтарельчатое пространство должен подаваться в виде закрученного потока, а оптимальной конструкцией устройства для классификации измельченного продукта следует считать динамический роторный классификатор.

Специфика работы среднеходных мельниц заключается в том, что весь материал, выходящий с вращающегося размольного стола, независимо от размеров частиц должен уноситься потоком воздуха в сепарационную зону и далее в классификатор. В гравитационной сепарационной зоне осаждаются более крупные частицы и возвращаются на домол. Средний класс и мелкий товарный

продукт уносятся в классификатор, где разделяются: товарный продукт выводится из мельницы, а средний класс возвращается на доизмельчение. Так, организуется замкнутый цикл работы мельницы. Следовательно, в этих помольных агрегатах мельница и классификатор выступают как единое целое, а соответственно, и движение материальных потоков в них должно быть взаимосвязано.

До недавнего времени изучение поведения газожидкостных систем было ограничено экспериментальными методами, но в связи с быстрым ростом производительности компьютерных систем стало возможным анализировать и рассчитывать подобные процессы даже на персональных компьютерах. Вычислительная гидродинамика (Computational Fluid Dynamics) сегодня становится одной из составляющих процесса проектирования во множестве компаний, которые разрабатывают современное высокотехнологичное оборудование. Подобные расчеты позволяют получить характеристики устройства задолго до его изготовления и внедрения. Вычислительная гидродинамика используется во многих отраслях промышленности, таких как автомобильная, аэрокосмическая, энергетическая, нефтяная и газовая промышленность, судостроение. Во всех этих отраслях применение CFD-технологий становится залогом создания конкурентоспособных изделий.

На кафедре машин и аппаратов создан многоцелевой испытательный стенд для исследований среднеходных мельниц, работающих с воздушными классификаторами различных типов. На этапе тестовых испытаний спроектированного динамического классификатора [6] были выявлены некоторые его конструктивные недостатки, проявляющиеся в образовании малоподвижных застойных зон, повышающих гидравлическое сопротивление и снижающих эффективность разделения. Для того чтобы опытный образец модели превратился в конечный продукт, необходимо протестировать десятки вариантов, что экономически нецелесообразно. В XXI в. все больше современных компаний стараются сократить временные и финансовые затраты, которые они понесут при разработке новых моделей. Большинство физических процессов, протекающих в природе, можно описать системой дифференциальных или интегральных уравнений и получить «виртуальные» варианты разрабатываемого устройства. То есть можно уйти от изготовления в «железе» каждого опытного образца и вести оптимизацию на уровне «проектирование модели – моделирование ее работы» до тех пор, пока расчетные параметры не будут оптимальными для данного изделия, и только тогда реализовывать модель как физический объект.

Таким образом, целью данной работы является изучение аэродинамики экспериментального помольно-классифицирующего агрегата путем его компьютерного моделирования.

Основная часть. В процессе разделения измельченного материала на фракции последний подвергается воздействию аэродинамической силы, характер которой зависит от структуры воздушного потока. Поэтому для того чтобы можно было далее говорить о самом процессе разделения измельченного материала на фракции, необходимо в первую очередь проанализировать аэродинамику воздушного закрученного потока.

В качестве объекта изучения была выбрана среднеходная мельница с тангенциальным вводом воздушного потока и установленным воздушным динамическим классификатором. Разработанная конструкция динамического воздушного классификатора среднеходной мельницы (рис. 1) представляет собой цилиндрический корпус, внутри которого установлен ротор с отбойными лопатками [6]. При вращении ротора с определенной скоростью более крупные частицы не успевают попасть во внутреннюю его часть и отбиваются лопатками к стенке классификатора, а затем возвращаются на помол. Вращающийся ротор также создает дополнительное вращение несущей среды, что позволяет увеличить центробежную силу, действующую на частицы материала.

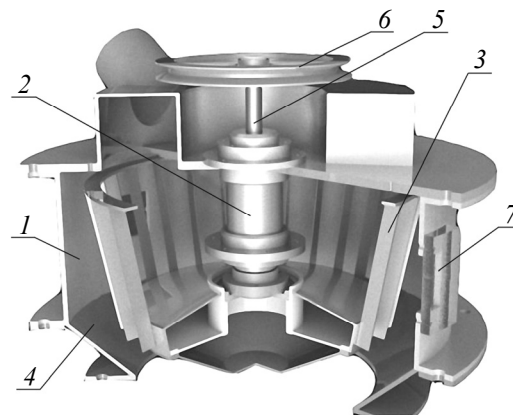


Рис. 1. Лабораторный динамический воздушный классификатор:

1 – цилиндрический корпус; 2 – подшипниковый узел; 3 – ротор с лопатками; 4 – конус; 5 – приводной вал; 6 – шкив; 7 – смотровое окно

Для интенсификации процесса разделения необходимо выявить малоинерционные застойные зоны и предложить рациональную внутреннюю конструкцию ротора динамического воздушного классификатора. Используя вычислительную гидродинамику, поставленную задачу можно решить в несколько этапов: создание или импорт моделей и сборку объекта, моделирование процесса, вывод и обработка результатов.

Поставленная задача моделирования является внутренней, т. е. движение газовой среды происходит в замкнутом пространстве, которое ограничено входным и выходным отверстиями и стенками модели [6]. Модель динамического воздушного классификатора в комплексе со среднеходной валковой мельницей была построена в системе трехмерного твердотельного моделирования в виде сборки, максимально близкой к реальному виду объекта. Были назначены две области вращения: размольный стол мельницы и ротор классификатора (рис. 2).

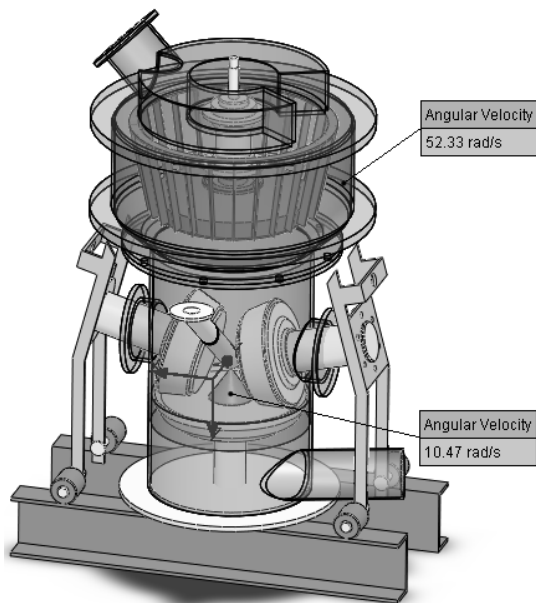


Рис. 2. Области вращения

Начальными условиями являлись: расход воздуха на входе в патрубок среднеходной мельницы $0,278 \text{ м}^3/\text{с}$, давление окружающей среды $101\,325 \text{ Па}$, плотность частиц $2600 \text{ кг}/\text{м}^3$, их размер 100 мкм и массовый расход $100 \text{ кг}/\text{ч}$. Граничные условия – реальная стенка на поверхностях ротора классификатора, размольного стола, валков и корпуса мельницы, а также реальная стенка с условием *stator* на поверхности корпуса и подшипникового узла классификатора. В качестве основной модели для определения полей скоростей газа приняты уравнения Рейнольдса, являющиеся модификацией уравнения Новье – Стокса [7]. Рейнольдс принял допущение, что мгновенную скорость газа U можно представить в виде осредненной по времени скорости \bar{U} и ее турбулентных пульсаций U' :

$$U = \bar{U} + U'. \quad (1)$$

Для решения уравнений Рейнольдса использована полуэмпирическая теория турбулентности Прандтля, заключающаяся во введении параметра, называемого длиной пути смешения l , на котором постулируется сохранение определенных характе-

ристик турбулентного потока. В результате этого удалось получить линейную зависимость между турбулентными напряжениями и осредненными скоростями потока. При этом турбулентные напряжения в цилиндрической системе координат выражаются следующим образом [4, 7, 8]:

$$\left\{ \begin{aligned} \tau_{rr} &= -\rho \cdot \bar{U}_r'^2 = 2 \cdot \mu_T \cdot \left(\frac{dU_r}{dr} \right), \\ \tau_{\phi\phi} &= -\rho \cdot \bar{U}_\phi'^2 = 2 \cdot \mu_T \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{dU_\phi}{d\phi} + \frac{U_r}{r} \right), \\ \tau_{zz} &= -\rho \cdot \bar{U}_z'^2 = 2 \cdot \mu_T \cdot \left(\frac{dU_z}{dz} \right), \\ \tau_{r\phi} &= -\rho \cdot \bar{U}_r' \cdot \bar{U}_\phi' = \mu_T \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{dU_r}{d\phi} + \frac{dU_\phi}{dr} - \frac{U_\phi}{r} \right), \\ \tau_{rz} &= -\rho \cdot \bar{U}_r' \cdot \bar{U}_z' = \mu_T \cdot \left(\frac{dU_r}{dz} + \frac{dU_z}{dr} \right), \\ \tau_{\phi z} &= -\rho \cdot \bar{U}_\phi' \cdot \bar{U}_z' = \mu_T \cdot \left(\frac{dU_\phi}{dz} + \frac{1}{r} \cdot \frac{dU_z}{d\phi} \right), \end{aligned} \right. \quad (2)$$

где μ_T – коэффициент турбулентной вязкости.

Таким образом, появилась возможность турбулентные течения рассматривать как фиктивные ламинарные с неньютоновским коэффициентом вязкости.

Далее для закрученного потока введены следующие допущения:

- поток в камере ассиметричен и стационарен;
- изменение всех параметров камеры по оси значительно меньше, чем по радиусу;
- коэффициент молекулярной вязкости μ значительно меньше коэффициента турбулентной вязкости μ_T , причем последний – величина скалярная.

С учетом этих допущений и уравнений (2) в цилиндрической системе координат уравнение Рейнольдса и неразрывности потока можно записать в виде [4]:

$$\left\{ \begin{aligned} U_r \cdot \frac{dU_\phi}{dr} + \frac{U_r \cdot U_\phi}{r} &= \frac{\mu_T}{\rho} \cdot \left(\frac{d^2 U_\phi}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{dU_\phi}{dr} - \frac{U_\phi}{r^2} \right) + \\ &+ \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\mu_T}{dr} \cdot \left(\frac{dU_\phi}{dr} - \frac{U_\phi}{r} \right), \\ U_r \cdot \frac{dU_r}{dr} - \frac{U_\phi^2}{r} &= \frac{\mu_T}{\rho} \cdot \left(\frac{d^2 U_r}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{dU_r}{dr} - \frac{U_r}{r^2} \right) + \\ &+ \frac{2}{\rho} \cdot \frac{d\mu_T}{dr} \cdot \frac{dU_r}{dr} - \frac{1}{r} \cdot \frac{d\rho}{dr}, \\ U_r \cdot \frac{dU_z}{dr} &= \frac{\mu_T}{\rho} \cdot \left(\frac{d^2 U_z}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{dU_z}{dr} \right) + \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\mu_T}{dr} \cdot \frac{dU_z}{dr}, \\ \frac{dU_r}{dr} + \frac{U_r}{r} &= 0. \end{aligned} \right. \quad (3)$$

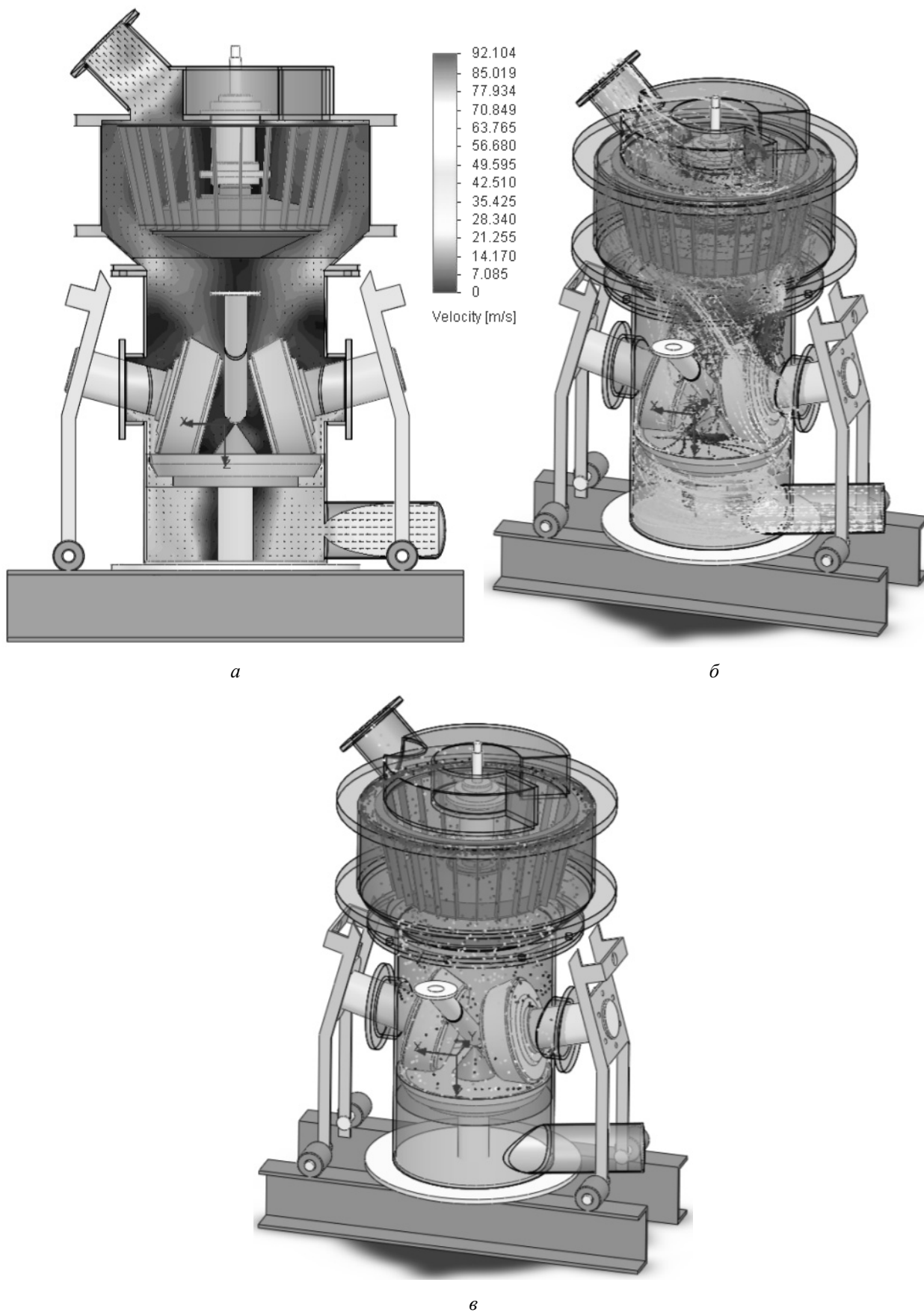


Рис. 3. Результаты расчета:
a – профиль полной скорости в вертикальном сечении; *б* – траектории движения
 воздушного потока; *в* – траектории движения сферических частиц

Результаты расчетов с помощью программного комплекса представлены в виде поля распределения скоростей по всему объему исследуемого агрегата (рис. 3). Из полученных результатов видно, что распределение скоростей в агрегате неравномерно, имеются малоподвижные застойные зоны, в которых относительная скорость на 30–80% меньше средней в данном сечении. Так, в зоне над размольными валками скорость потока снижается до 5–7 м/с, что ниже скорости витания, чего допускать нельзя. То есть конструкция и режим эксплуатации агрегата несовершенны и нуждаются в дальнейшей рационализации. В зоне вращения ротора динамического классификатора отчетливо наблюдается насосный эффект, скорость газа увеличивается до 30 м/с. Также на входе в классификатор наблюдается увеличение полной скорости, что обусловлено уменьшением проходного сечения и вращением ротора классификатора. Расчет показал, что траектория движения частиц практически полностью повторяет траекторию движения воздушного потока. Но имеется малоподвижная зона в верхней части области между корпусом классификатора и ротором, что необходимо учесть при проектировании элементов классификатора.

Любое технологическое оборудование, в качестве материальных потоков которого используется воздушная либо другая газовая среда, характеризуется наличием аэродинамического сопротивления, по величине которого можно судить об удельных энергозатратах на процесс классификации, что в итоге определяет экономическую целесообразность тех либо иных производственных процессов. Поэтому было рассчитано аэродинамическое сопротивление агрегата от скорости несущего потока при различных углах установки лопастей корзины классификатора. По полученным данным, сопротивление изменяется в квадратичной зависимости от скорости потока: с уменьшением угла установки лопастей она существенно повышается. Эти очевидные выводы говорят об адекватности разработанной модели.

В результате исследований установлен характер изменения скорости газа как по радиусу, так и по высоте мельницы. На основе полученных зависимостей можно сделать вывод о существовании по высоте мельницы двух областей течения: области формирования закрученного потока и области относительно стабилизированного течения. Область формирования потока находится непосредственно на входе в мельницу и над размольным столом.

Поток вентилируемого воздуха в размольной камере представляет собой осесимметричную закрученную турбулентную струю сложной формы с неосесимметричными возмущениями в виде размольных валков и их опор. Из-за небольших

габаритов лабораторной мельницы подводящий воздушный короб имеет ограниченные размеры, что приводит к неоднородности потока и как следствие – к окружной неравномерности распределения скоростей уже в кольцевом зазоре.

Сечение над размольным столом характеризуется неравномерным движением потока, скачками скорости. В центре мельницы над столом обнаружена обширная зона обратных токов, причем ее диаметр может составлять до 30% диаметра корпуса мельницы (в зависимости от размеров агрегата). При удалении от центра осевая и тангенциальная скорости возрастают до максимального значения в области кольцевого зазора, а затем резко уменьшаются до нуля возле стенки. Причем необходимо заметить, что максимальные их значения превышают среднерасходную скорость во много раз. В сечении над размольными валками поведение потока существенно меняется. Осевая скорость достигает своего максимума в центре мельницы и в центре кольцевого зазора, а между этими областями она вообще равна нулю. Что касается тангенциальной составляющей, то она, как и прежде, достигает своего максимального значения в центре кольцевого зазора, а в области размольного стола равна нулю. Анализ показывает, что газовый поток в этом сечении разделяется на две зоны: в центре преобладает осевой, а на периферии – закрученный. В области стабилизированного течения изменение осевой и тангенциальной скоростей более плавное. По высоте мельницы тангенциальная скорость с удалением от стола уменьшается, что свидетельствует о затухании закрутки потока, причем максимум ее смещается к центру.

Заключение. Изучение распределения скоростей в динамическом классификаторе показало сложность структуры потока. Очевидно, что максимальная полная скорость движения воздушного потока наблюдается в выхлопном патрубке динамического классификатора, а на входе в классификатор прослеживается значительное ее изменение. В зоне вращения ротора динамического классификатора отчетливо наблюдается насосный эффект. В области формирования потока (над размольным столом) скорости движение газа по всему сечению довольно трудно описать даже эмпирическими уравнениями, поэтому наиболее эффективным инструментом при газодинамических исследованиях течений газового потока в сложных геометрических системах является компьютерное моделирование. Применение компьютерного моделирования для исследования различных технологических процессов, в частности аэродинамики, эффективности классификации, позволяет с высокой степенью достоверности оценить их параметры, выявить преимущества и недостатки, найти оптимальные значения этих параметров.

Литература

1. Францкевич В. С., Вайтехович П. Е. Определение траектории движения материала по размольной тарелке валково-тарельчатой мельницы // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2007. Вып. XV. С. 149–152.
2. Францкевич В. С., Дорогокупец А. С. Исследование аэродинамики сепарационной зоны вертикальной валковой мельницы // Строительная наука и техника. 2009. № 4. С. 72–75.
3. Францкевич В. С., Вайтехович П. Е., Дорогокупец А. С. Математическое описание процесса уноса измельченного материала в сепарационное пространство среднеходных мельниц // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 141–145.
4. Дорогокупец А. С., Вайтехович П. Е., Францкевич В. С. Влияние технологических параметров динамического классификатора на аэродинамику и эффективность классификации измельченного продукта в среднеходной мельнице // Вестник ПГУ. Сер. В. Промышленность. Прикладные науки. 2013. № 11. С. 44–51.
5. Францкевич В. С., Вайтехович П. Е., Дорогокупец А. С. Модель движения материала по сепарационному устройству среднеходной мельницы // Вестник ПГУ. Сер. В. Промышленность. Прикладные науки. 2016. № 11. С. 41–46.
6. Дорогокупец А. С., Францкевич В. С. Влияние технологических параметров динамического сепаратора среднеходной мельницы на энергозатраты // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 105–109.
7. Аэродинамика закрученной струи / Р. Б. Ахмедов [и др.]. М.: Энергия, 1977. 240 с.
8. Гупта А., Лиллей Д., Сайред Н. Закрученные потоки. М.: Мир, 1987. 588 с.

References

1. Frantskevich V. S., Vaytekhovich P. E. Determination of the trajectory of the material motion along a grinding plate of a roller-plate mill. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU]. Ser. III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2007, issue, XV, pp. 149–152 (In Russian).
2. Frantskevich V. S., Dorogokupets A. S. Investigation of the aerodynamics of the separation zone of a vertical roller mill. *Stroitel'naya nauka i tekhnika* [Building Science and Engineering], 2009, no. 4, pp. 72–75 (In Russian).
3. Frantskevich V. S., Vaytekhovich P. E., Dorogokupets A. S. Mathematical description of the process of entrainment of crushed material into the separation space of medium-flow mills. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 141–145 (In Russian).
4. Dorogokupets A. S., Vaytekhovich P. E., Frantskevich V. S. Influence of technological parameters of a dynamic classifier on aerodynamics and efficiency of classification of a crushed product in a medium-flow mill. *Vestnik PGU. Ser. B. Promyshlennost'. Prikladnyye nauki* [Bulletin of the PSU. Ser. In, Industry. Applied Science], 2013, no. 11, pp. 44–51 (In Russian).
5. Frantskevich V. S., Vaytekhovich P. E., Dorogokupets A. S. Model of the movement of material along the separating device of the medium-flow mill. *Vestnik PGU. Ser. B. Promyshlennost'. Prikladnyye nauki* [Bulletin of the PSU. Ser. In, Industry. Applied Science], 2016, no. 11, pp. 41–46 (In Russian).
6. Dorogokupets A. S., Frantskevich V. S. The influence of technological parameters of the dynamic separator of a bowl roller mill on energy costs. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 105–109 (In Russian).
7. Akhmedov R. B., Balagula T. B., Rashidov F. K., Sakayev A. Yu. *Aerodinamika zakruchennoy strui* [Aerodynamics of a swirling jet]. Moscow, Energia Publ., 1977. 240 p.
8. Gupta A., Lilley D., Saird N. *Zakruchennyye potoki* [Swirling flows]. Moscow, Mir Publ., 1987. 588 p.

Информация об авторе

Францкевич Виталий Станиславович – кандидат технических наук, доцент, и. о. заведующего кафедрой машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: fvs2@tut.by

Information about the author

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

Поступила 05.10.2017

УДК 543.39:665.081

А. С. Панасюгин¹, А. Р. Цыганов², Н. П. Машерова³, С. В. Григорьев¹¹Белорусский национальный технический университет²Белорусский государственный технологический университет³Военная академия Республики Беларусь**АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ФЕРРОЦИАНИДОВ КОБАЛЬТА**

Известно, что ферроцианиды переходных металлов являются одними из наиболее высокоэффективных и селективных коллекторов для концентрирования радионуклидов, в частности цезия. Состав, ионообменные свойства и пористая структура ферроцианидов во многом зависят от условий их получения. При определенных условиях синтеза могут формироваться ферроцианидные соединения, имеющие слоистую структуру, например ферроцианид $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Одним из перспективных способов модифицирования слоистых структур является фиксация слоев сорбента на определенном расстоянии друг от друга неорганическими соединениями, такими как полигидроксокомплексы многовалентных металлов. Результатом такого модифицирования структуры исходного материала является увеличение удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) и сорбционного объема (V_s), что в конечном итоге способствует более эффективной работе основной массы сорбента за счет большей доступности сорбционных и ионообменных центров.

Целью настоящей статьи явились исследования по синтезу и изучению адсорбционно-структурных параметров ферроцианидов кобальта $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, интеркалированных гидроксокомплексами железа (III).

Исследование полученных образцов проводили методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и адсорбционно-структурного анализа.

Полученные результаты показали, что введение гидроксокомплексов железа (III) в структуру ферроцианида кобальта приводит к увеличению удельной поверхности от 64 до 172 м²/г, сорбционного объема пор от 0,13 до 0,2 см³/г.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что после введения гидроксокомплексов железа (III) исчезает фаза $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и появляется фаза $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, что свидетельствует о взаимодействии между гидроксокомплексами железа (III) и ферроцианидом калия.

Можно предположить, что в межкристаллическое пространство исходного ферроцианида входят гидроксокомплексы железа (III), в результате чего на границах кристаллитов образуется соединение $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ и формируется пористая структура с большими величинами удельной поверхности и сорбционного объема.

Ключевые слова: ферроцианид кобальта, полигидроксокомплексы железа (III), адсорбционно-структурные параметры, пористая структура, адсорбент.

A. S. Panasyugin¹, A. R. Tsyganov², N. P. Masherova³, S. V. Grigor'yev¹¹Belarusian National Technical University²Belarusian State Technological University³Military Academy of the Republic of Belarus**ADSORPTION STRUCTURE PROPERTIES
OF INTERCALATED COBALT FERROCYANIDES**

It is a fact that ferrocyanides of transition metals are the most highly effective and selective sorbents to concentrate radionuclides, in particular cesium. Composition, ionexchange properties and pore structure of ferrocyanides depend on the conditions of their synthesis. Ferrocyanides with layered structure can be formed under definite conditions. For example, ferrocyanide $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has a layer structure.

One of the promising ways of modifying layered structures is to fix the layers of the sorbent at a certain distance from each other with the aid of polyhydroxocomplexes of polyvalent metals. As a result the values of the specific surface area, the sorption volume increase and sorbent works more effectively due to accessibility of sorption and ionexchange centers.

The aim of the present paper is synthesis of cobalt ferrocyanide intercalated with Fe (III) polyhydroxo complexes and investigation of the adsorption-structural parameters of the samples obtained.

X-ray powder diffraction, IR-spectroscopy and adsorption-structural analysis were used to study the samples obtained.

It is shown that the introduction of Fe (III) polyhydroxo complexes into the structure of cobalt ferrocyanide causes the increase in the specific surface area from 64 to 172 m²/g and the sorption volume from 0.13 to 0.20 cm³/g.

X-ray powder diffraction data show that introduction of Fe (III) polyhydroxo complexes results in disappearance of K₄[Fe(CN)₆] phase and emergence of Fe₄[Fe(CN)₆]₃ phase because of interaction between Fe (III) polyhydroxo complexes and potassium ferrocyanide.

It can be supposed that Fe (III) polyhydroxo complexes introduce into intercrystallite space of initial ferrocyanide. As a result ferrocyanide Fe₄[Fe(CN)₆]₃ is formed at the crystallite boundaries and pore structure with larger specific surface area and sorption pore volume is formed.

Key words: cobalt ferrocyanide, Fe (III) polyhydroxo complexes, adsorption-structural parameters, pore structure, adsorbent.

Введение. В настоящее время известно большое количество сорбционно-активных материалов, применяемых для очистки водных сред от радионуклидов. Они объединяют четыре группы сорбентов: природные алюмосиликаты, искусственные неорганические материалы, природные органические вещества и продукты их обработки, ионообменные органические смолы [1, 2]. Как показывает многолетняя практика, ферроцианиды переходных металлов являются одними из наиболее высокоэффективных и селективных коллекторов для концентрирования радионуклидов.

Высокая селективность таких сорбентов обусловила их использование для разделения, выделения и концентрирования некоторых радиоизотопов, в частности цезия. Ферроцианиды могут поглощать из водных растворов катионы и анионы, причем наряду с ионообменным поглощением может иметь место и адсорбция. Однако чистые ферроцианиды имеют ряд недостатков: сложность получения в гранулированном виде, эффект блокировки, который выражается в том, что при фиксации радионуклидов в поверхностных слоях зерен сорбентов более глубокие слои становятся недоступными, т. е. основная масса сорбента не работает [1].

Состав, ионообменные свойства и пористая структура ферроцианидов во многом зависят от условий их получения. Кристаллы ферроцианидов в основном имеют объемно- или границентрированную кристаллическую решетку, а пористая структура определяется размерами кристаллитов и способом их упаковки. При определенных условиях синтеза могут формироваться ферроцианидные соединения, имеющие слоистую структуру, например ферроцианид $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3].

Известны способы повышения эффективности сорбентов путем фиксации их структуры органическими и неорганическими веществами. Одним из перспективных способов является фиксация слоев сорбента на определенном расстоянии друг от друга неорганическими соединениями, такими как полигидроксикомплексы многовалентных металлов (Al^{3+} , Fe^{3+} ,

Cr^{3+} , Zr^{4+} , La^{3+} и др.) [4–7]. Как правило, результатом такого модифицирования структуры исходного материала является увеличение удельной поверхности ($S_{уд}$) и сорбционного объема (V_s), что в конечном итоге приводит к более эффективной работе основной массы сорбента за счет большей доступности сорбционных и ионообменных центров.

Целью настоящей статьи явились исследования по синтезу и изучению адсорбционно-структурных параметров ферроцианидов кобальта $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, интеркалированных гидроксокомплексами железа (III).

Основная часть. Образцы для исследований синтезировали следующим образом: для получения исходного материала ($2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – далее ФЦСо-исх) смешивали 0,1 М растворы CoCl_2 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в соотношении 1:1. Для приготовления растворов использовали реактивы квалификации ч.д.а.

После отмывки полученного образца от ионов Cl^- до отсутствия положительной реакции на Ag^+ его высушивали при 90°C до постоянной массы.

Водные растворы полигидроксикомплекса железа (III) получали путем постепенного приливания раствора гидроксида натрия к раствору хлорида железа (III) при постоянном перемешивании с таким расчетом, чтобы степень основности $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ равнялась двум.

Далее готовили 10%-ную водную суспензию исходного образца ферроцианида и обрабатывали ее растворами полигидроксикомплекса трехвалентного железа. Количество Fe^{3+} на грамм исходного образца составляло 5, 10 и 15 ммоль, что определялось объемом добавляемого раствора полигидроксикомплекса трехвалентного железа. Далее модифицированные образцы обозначаются соответственно ФЦСо-5, ФЦСо-10, ФЦСо-15. После выдержки суспензии, обработанной растворами полигидроксикомплексов железа (III), в течение 2–3 ч осадки промывали водой, сгущали центрифугированием, сушили сначала при комнатной температуре, затем при 120°C.

Взвешивание реагентов и навесок образцов производили на электронных весах OHAUS Explorer Pro. Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре ДРОН-3 (Cu-K α излучение). ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре UR-50 (образцы для исследования готовили с использованием KBr).

Изотермы адсорбции паров бензола на синтезированных образцах получали весовым методом на вакуумной установке с кварцевыми микровесами. Анализ полученных адсорбционно-структурных данных осуществляли при помощи интерпретатора адсорбции E1M.

Изотермы адсорбции – десорбции паров бензола исходным и модифицированными образцами представлены на рис. 1. Исходя из формы изотерм адсорбции и наличия ярко выраженной петли гистерезиса при десорбционном процессе, изотермы можно отнести к типу IV согласно классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером [8]. Данный тип изотерм характерен для пористых сорбционных материалов с мезопористой структурой.

Изотермы модифицированных образцов по сравнению с исходным образцом характеризуются более резким подъемом в области низких относительных давлений, что свидетельствует об уменьшении размеров пор.

В табл. 1 представлены адсорбционно-структурные параметры образцов в зависимо-

сти от количества модифицирующего агента.

Для всех модифицированных образцов наблюдается рост величин удельной поверхности и сорбционных объемов. Если для исходного образца $S_{уд} = 64 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_s = 0,132 \text{ см}^3/\text{г}$, то для образцов, модифицированных гидроксокомплексами в количестве 5 ммоль Fe^{3+} на грамм образца, они составляют соответственно $131 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$. При увеличении количества модифицирующего агента площадь поверхности заметно возрастает до $172 \text{ м}^2/\text{г}$, сорбционный объем увеличивается незначительно.

Таблица 1

Адсорбционно-структурные характеристики образцов

Образец	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{ср}, \text{ нм}$
ФЦСо-исх	64	0,132	8,23
ФЦСо-5	130	0,2	6,32
ФЦСо-10	149	0,21	5,57
ФЦСо-15	172	0,22	4,81

Средний диаметр пор ($D_{ср}$) уменьшается от 8,2 до 4,8 нм. Более детально проследить изменение размеров пор помогают дифференциальные кривые распределения пор по размерам исходного и модифицированных образцов, показанные на рис. 2.

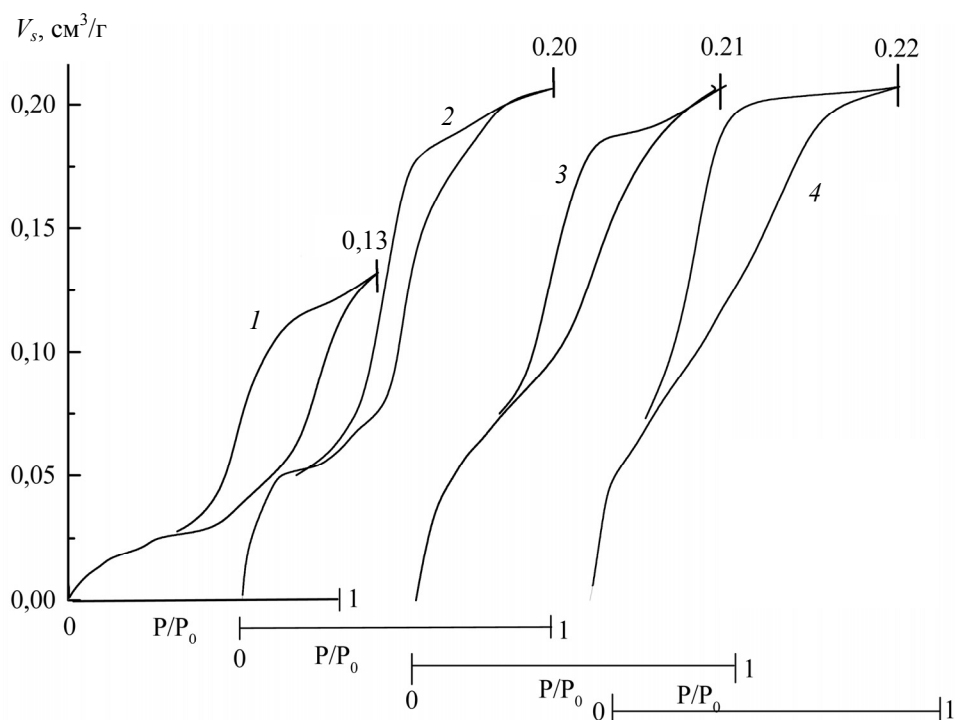


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции паров бензола на исходном ФЦСо-исх (1) и модифицированных ФЦСо-5 (2), ФЦСо-10 (3), ФЦСо-15 (4) образцах

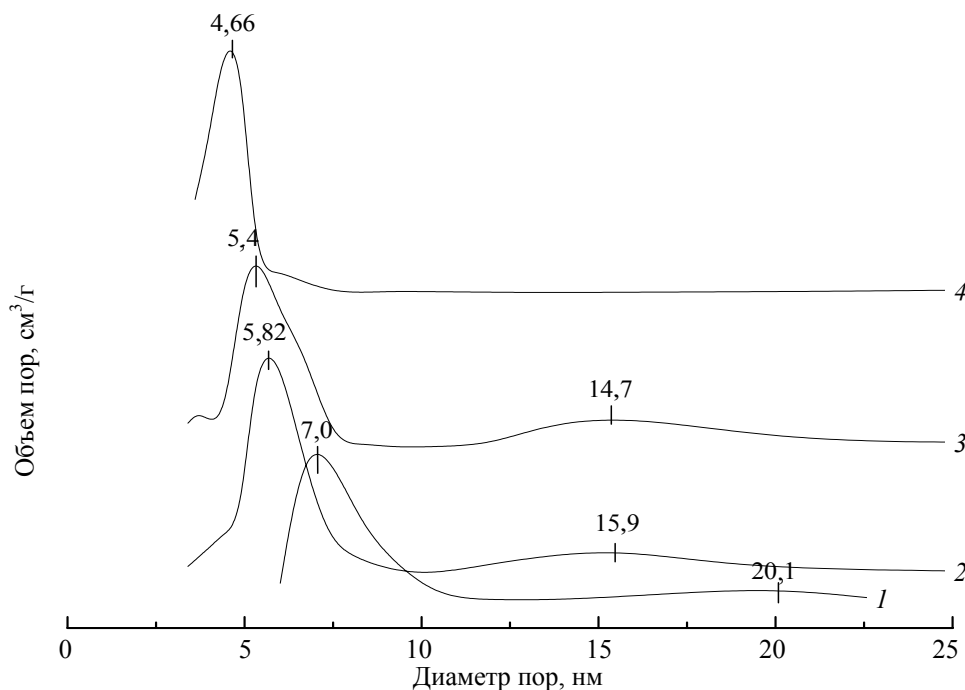


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам исходного ФЦСо-исх (1) и модифицированных ФЦСо-5 (2), ФЦСо-10 (3), ФЦСо-15 (4) образцов

Исходный образец обладает бипористой структурой, которая представлена преимущественно порами 7 нм и в меньшей степени порами 20 нм. Чем выше концентрация модифицирующего агента, тем меньше размеры пор: 5,8; 5,4; 4,7 нм соответственно, при этом размеры круп-

ных пор также уменьшаются до 15,2–14,7 нм, а образец ФЦСо-15 является монопористым.

Данные ИК-спектроскопии, представленные на рис. 3, свидетельствуют о взаимодействии между гидроксокомплексами железа (III) и ферроцианидом калия.

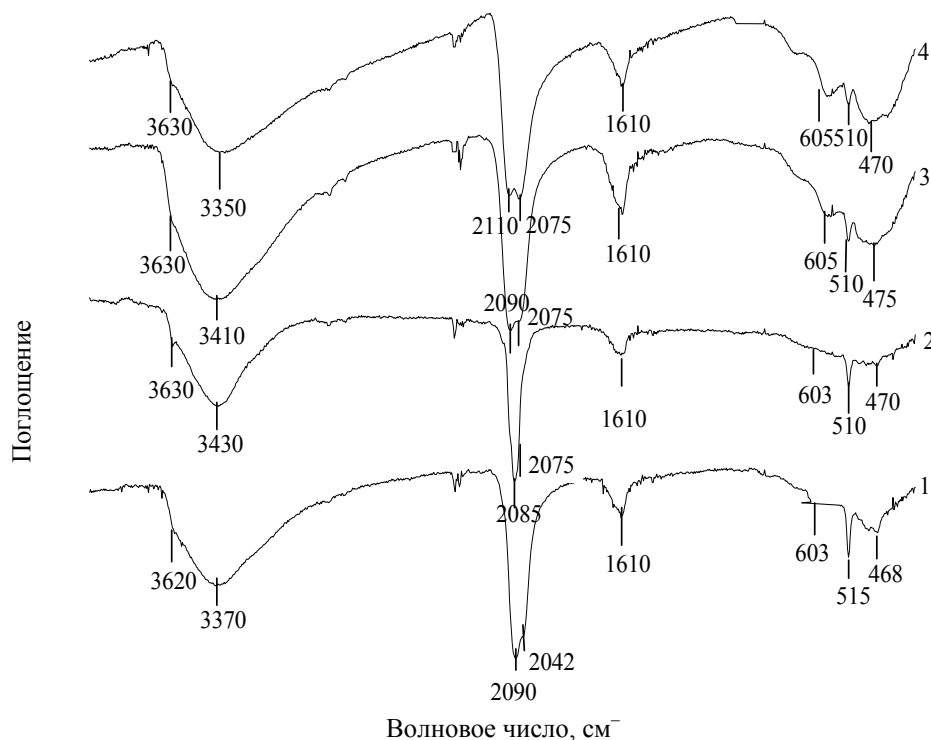


Рис. 3. ИК-спектры исходного образца ФЦСо-исх (1) и модифицированных ФЦСо-5 (2), ФЦСо-10 (3), ФЦСо-15 (4) образцов

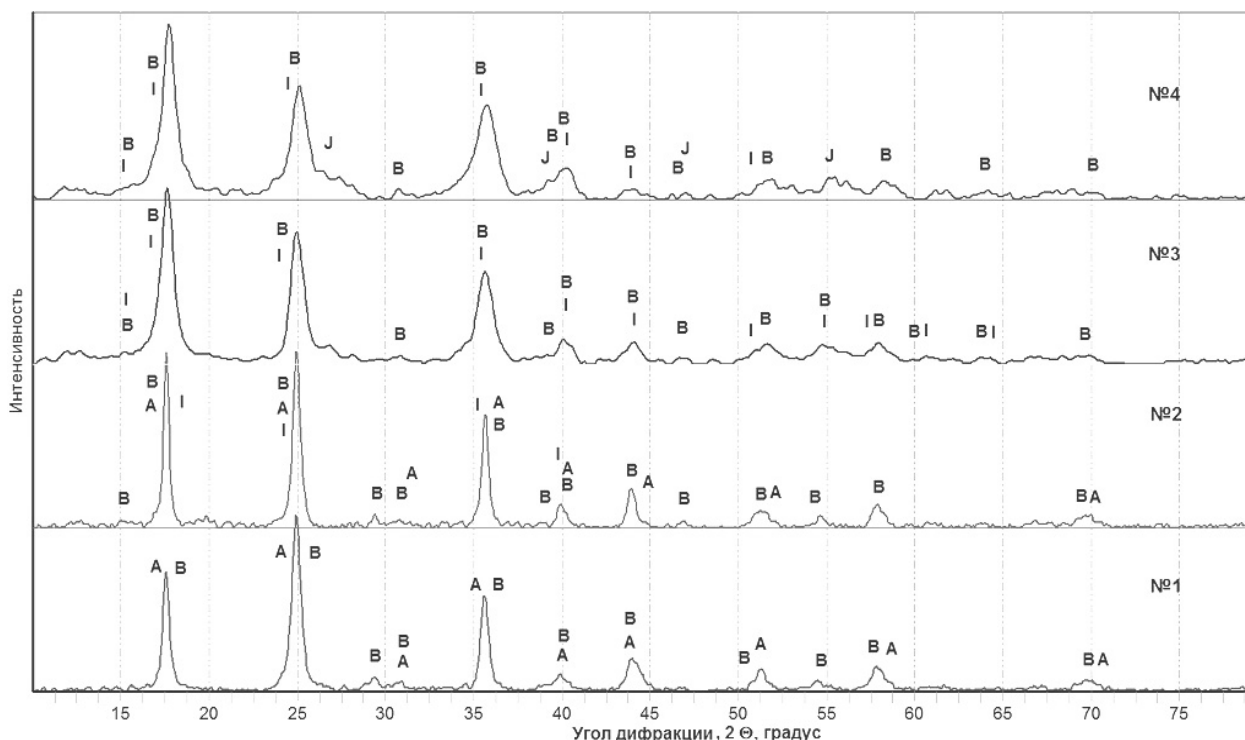


Рис. 4. Рентгенограммы исходного образца ФЦСо-исх (1) и модифицированных ФЦСо-5 (2), ФЦСо-10 (3), ФЦСо-15 (4) образцов

На ИК-спектре исходного образца ФЦСо-исх (рис. 3, кривая 1) имеются полосы в области частот $600\text{--}605\text{ см}^{-1}$ и 2090 см^{-1} (группа $\text{C}\equiv\text{N}$), характерные для соединения $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Полоса 2042 см^{-1} соответствует колебательным спектрам $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [9].

Полосы в области $3620\text{--}3630\text{ см}^{-1}$ и $3350\text{--}3420\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям O–H-групп, соответственно менее или более прочно связанных молекул воды. Полоса 1610 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям гидроксильных групп молекул воды как кристаллизационной, так и адсорбированной.

Наличие полос в спектре при $468\text{--}475\text{ см}^{-1}$ относят к валентным колебаниям связи Co–O, колебания в области $510\text{--}515\text{ см}^{-1}$ – мостиковым колебаниям связи HO–Fe [9].

В результате обработки исходного соединения $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ полигидроксикомплексами железа (III) наблюдается заметное смещение полос группы $\text{C}\equiv\text{N}$ в более высокочастотную область (рис. 3, кривые 2–4). Данный факт связан с тем, что при взаимодействии полигидроксикомплексов железа (III) с $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образуется соединение $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Это взаимодействие сопровождается исчезновением полосы 2042 см^{-1} , соответствующей колебательным спектрам группы $\text{C}\equiv\text{N}$ ферроцианида калия (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и появлением полосы 2075 см^{-1} , относящейся к соединению

$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а также полос, соответствующих колебаниям группы $\text{C}\equiv\text{N}$ соединения $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ [9], которые смещаются от 2085 до 2110 см^{-1} по мере увеличения количества модифицирующего агента.

Данные рентгенофазового анализа представлены на рис. 4 и в табл. 2.

Таблица 2

Кристаллические фазы образцов

№ образца	Образец	Обозначение фазы	Фаза
1	ФЦСо-исх	A	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
		B	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
2	ФЦСо-5	A	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
		B	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
		I	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
3	ФЦСо-10	B	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
		I	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
4	ФЦСо-15	B	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
		I	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
		J	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Данные рентгенофазового анализа показывают, что необработанный образец ФЦСо-исх представляет собой соединение $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. После введения гидроксокомплексов железа (III) исчезает фаза $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

и появляется кристаллическая фаза $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, что свидетельствует о взаимодействии между гидроксокомплексами железа (III) и ферроцианидом калия.

Заключение. Таким образом, на основании данных адсорбционно-структурных измерений, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии

можно предположить, что в межкристаллическое пространство ФЦСо-исх входят гидроксокомплексы железа (III), в результате чего на границах кристаллитов ФЦСо-исх образуется соединение $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ и формируется пористая структура с большими величинами удельной поверхности и сорбционного объема.

Литература

1. Кузнецов Ю. В., Щебетковский В. Н., Трусов А. Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.

2. Berry J. A. Sorption of radionuclides on sandstones and mudstones // *Journal. Radiochimica Acta*. 1988. Vol. 44–45, P. 135–141.

3. Vesely V., Pekarek V. Synthetic inorganic ionexchangers. 2. Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers // *Talanta*. 1972. Vol. 19, no. 3. P. 1248–1253.

4. Grütter A., von Gunter H. R., Rössler E., Keil R. Sorption of Strontium on Unconsolidated Glaciofluvial Deposits and Clay Minerals; Mutual Interference of Cesium, Strontium and Barium // *Journal. Radiochimica Acta*. 1994. Vol. 64. P. 247–252.

5. Влияние гидроксокомплексов алюминия, железа и циркония на пористую структуру монтмориллонита / В. С. Комаров [и др.] // *Весті АН БССР. Сер. хім. навук*. 1991. № 5. С. 20–24.

6. Структура и термическая устойчивость монтмориллонита, модифицированного комплексом железа-циркония / В. С. Комаров [и др.] // *Весті АН БССР. Сер. хім. навук*, 1992. № 2. С. 8–12.

7. Панасюгин А. С., Бондарева Г. В., Китикова Н. В., Струкова О. В. Адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, интеркалированного гидроксо-комплексами железа и редкоземельных металлов // *Коллоидный журнал*. 2003. № 3. С. 520–523.

8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 112 с.

9. Химия ферроцианидов / И. В. Тананаев [и др.]. М.: Наука, 1971. 320 с.

References

1. Kuznetsov Yu. V., Schebetkovskiy V. N., Trusov A. G. *Osnovy ochistki vody ot radioaktivnykh zagryazneniy* [Fundamentals of water purification from radioactive contamination]. Moscow, Atomizdat Publ., 1974. 360 p.

2. Berry J. A. Sorption of radionuclides on sandstones and mudstones. *Journal Radiochimica Acta*. 1988, vol. 44–45, pp. 135–141.

3. Vesely V., Pekarek V. Synthetic inorganic ionexchangers. 2. Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers. *Talanta*. 1972, vol. 19, no. 3, pp. 1248–1253.

4. Grütter A., von Gunter H. R., Rössler E., Keil R. Sorption of Strontium on Unconsolidated Glaciofluvial Deposits and Clay Minerals; Mutual Interference of Cesium, Strontium and Barium. *Journal Radiochimica Acta*. 1994, vol. 64, pp. 247–252.

5. Komarov V. S., Ratko A. I., Panasyugin A. S., Trofimenko N. Ye., Masherova N. P., Stesik S. V. The influence of hydroxocomplexes of aluminium, iron and zirconium on the montmorillonite porous structure. *Vestsi AN BSSR. Ser. khim. navuk* [Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR. Series of Chemical Sciences], 1991, no. 5, pp. 20–24 (In Russian).

6. Komarov V. S., Ratko A. I., Panasyugin A. S., Trofimenko N. Ye., Masherova N. P. Structure and thermostability of montmorillonite modified with iron-zirconium complexes. *Vestsi AN BSSR. Ser. khim. navuk* [Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR. Series of Chemical Sciences], 1992, no. 2, pp. 8–12 (In Russian).

7. Panasyugin A. S., Bondareva G. V., Kitikova N. V., Strukova O. V. Adsorption-structural properties of montmorillonite intercalated with hydroxocomplexes of iron and rare earth metals. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal], 2003, no. 3, pp. 520–523 (In Russian).

8. Greg S., Singh K. *Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost'* [Adsorption, specific surface, porosity]. Moscow, Mir Publ., 1984. 112 p.

9. Tananaev I. V., Seyfer G. B., Kharitonov Yu. Ya., Kuznetsov V. G. *Khimiya ferrotsianidov* [Chemistry of ferrocyanides]. Moscow, Nauka Publ., 1971, 320 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: tziganov@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).

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), Professor, 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: tziganov@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).

Поступила 06.09.2017

УДК 699.8:621.18

**З. Г. Марьяна, А. Ю. Верещагин, А. В. Новожилова,
Н. В. Латышова, К. О. Исаева**

Северный Арктический федеральный университет имени М. В. Ломоносова
(Российская Федерация)

ПОВЫШЕНИЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ОГРАЖДАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЙ КИРПИЧНОГО ЗДАНИЯ САФУ

Микроклимат помещений формируется под воздействием процессов теплообмена с внешней средой через наружные ограждения, режимом отопления, внутренними теплопоступлениями и другими факторами. При эксплуатации зданий со временем строительные материалы могут разрушаться, изменяя свои теплотехнические свойства. Основным направлением сокращения расходов на отопление является увеличение теплового сопротивления ограждающих конструкций путем их утепления. Исследование теплозащитных свойств, сопоставление фактических и расчетных значений термических сопротивлений наружных ограждающих конструкций кирпичного здания САФУ до и после утепления является актуальной задачей с точки зрения энергосбережения.

Оценка тепловой защиты и энергетической эффективности кирпичного здания САФУ была выполнена расчетным путем и инструментальным измерением в натуральных условиях. В работе представлены результаты пятилетнего исследования ограждающих конструкций кирпичного здания САФУ постройки первой половины прошлого века, которые подверглись реконструкции. Приведены расчетные и фактические термические сопротивления ограждающих конструкций до и после утепления, проведено их сравнение с нормативными значениями по санитарно-гигиеническим требованиям и из условий энергосбережения. Эксперименты подтвердили сходимость расчетных и фактических значений термического сопротивления наружной стены во всех случаях инструментальных замеров. В результате проведенной реконструкции был достигнут класс энергоэффективности здания «В».

Ключевые слова: тепловой поток, термическое сопротивление, ограждающие конструкции, инструментальное измерение плотности теплового потока, коэффициент теплоотдачи, рентабельность, класс энергоэффективности.

**Z. G. Mar'ina, A. Yu. Vereshchagin, A. V. Novozhilova,
N. V. Latyshova, K. O. Isaeva**

Northern Arctic Federal University named after M. V. Lomonosov
(Russian Federation)

INCREASE OF ENCLOSING STRUCTURES THERMAL PROPERTIES OF NARFU BRICK BUILDING

Microclimate of premises is formed under the influence of heat exchange processes with the external environment through enclosing parts, heating mode, internal heat input and other factors. Building materials can collapse over time, changing their thermal properties, during the buildings operation. The main direction in decreasing the heating costs is increasing the thermal resistance of enclosing structures by their insulation. Research of thermal properties, comparison of actual and calculated values of enclosing parts thermal resistance of NARFU brick building before and after insulation is an actual task in terms of energy saving.

The estimation of thermal protection and energy efficiency of the NARFU brick building was made by calculation and by instrumental measurement in full-scale conditions. The paper presents the results of a five-year study of the enclosing structures of the NARFU built in the first half of the last century, which were reconstructed. Calculated and actual thermal resistances of enclosing structures before and after insulation, their comparison with the normative values for sanitary and hygienic requirements and energy saving conditions are given. The experiments confirmed the convergence of the calculated and actual values of the thermal resistance of the outer wall in all cases of instrumental measurements. As a result of the reconstruction, the energy efficiency class of building B was achieved

Key words: heat flow, thermal resistance, enclosing structures, instrumental measurement of heat flux density, heat transfer coefficient, profitability, energy efficiency class.

Введение. В современных условиях энергосбережение служит одним из эффективных инструментов решения глобальных экологических проблем. Повышение энергоэффективности потребле-

ния тепловой энергии является ключевым звеном, связывающим проблемы экологии и энергетики [1].

Россия – самая холодная страна в мире, что требует колоссальных затрат на отопление.

В советский период из-за дешевизны топливно-энергетических ресурсов стены домов проектировались и строились в 3 раза тоньше, чем этого требуют климатические условия России, поэтому основным направлением сокращения расходов на отопление является увеличение теплового сопротивления ограждающих конструкций путем их утепления.

Оценка тепловой защиты и энергоэффективности зданий может выполняться различными способами: расчетным путем и инструментальными измерениями в натуральных условиях [2–4]. Комплексное применение этих методов позволяет оценить теплотехническое состояние здания, выявить скрытые дефекты теплозащитной оболочки здания.

Архангельск относится к приарктической зоне с большой продолжительностью отопительного периода. Расчетная температура наружного воздуха для систем отопления составляет -33°C [5]. Климат Архангельска характеризуется неустойчивостью погодных условий. Например, температура наружного воздуха может изменяться от суток к суткам до $\pm 20^{\circ}\text{C}$.

Исследование теплозащитных свойств, сопоставление фактических и расчетных значений термических сопротивлений наружных ограждающих конструкций кирпичного здания САФУ до и после утепления являются актуальными задачами с точки зрения энергосбережения, что обусловило цель настоящей работы.

Основная часть. Экспериментальные исследования проводились в здании лаборатории кафедры теплоэнергетики и теплотехники, которое условно разделено на 3 части: лаборатория, помещения бывшей котельной, используемые под склад, и машинный зал с экспериментальными установками. Здание лаборатории было построено в первой половине XX в. Наружные стены выполнены из красного кирпича толщиной 525 мм. Общий износ здания на момент энергоаудита составил более 60% согласно техническому паспорту БТИ.

Анализ затрат на энергоресурсы показал, что значительная часть приходится на тепловую энергию (рис. 1), поэтому наиболее перспективным с точки зрения повышения энергоэффективности здания является сокращение затрат на отопление.

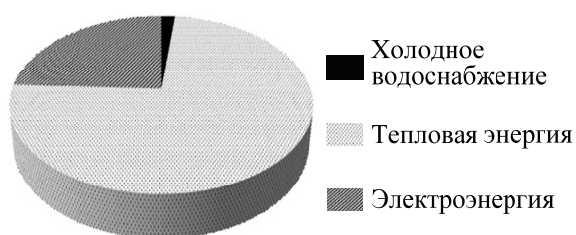


Рис. 1. Соотношение затрат на ТЭР

Проведенное в 2012 г. энергетическое обследование здания показало [6] сильный износ основных конструктивных элементов и инженерных систем:

- кирпичная кладка наружных стен имеет дефекты и частичное разрушение;
- двойное остекление в деревянных переплетах не удовлетворяет современным требованиям по тепловой защите зданий;
- входные двери не обеспечивают плотного притвора;
- тепловизионное обследование выявило значительное количество мест повышенных тепловых потерь и наличие нарушения циркуляции в нагревательных приборах.

Отмеченные замечания приводят к повышенным потерям тепловой энергии через наружные ограждающие конструкции. Таким образом, обследование подтвердило необходимость проведения ремонта здания и утепления ограждающих конструкций.

Ремонт и реконструкция кирпичного здания САФУ проводились в несколько этапов.

На первом этапе в рамках «Программы развития ФГАОУ ВПО САФУ имени М. В. Ломоносова» был предусмотрен ремонт здания, в ходе которого увеличена его полезно используемая площадь за счет вовлечения в эксплуатацию и учебный процесс неотапливаемой части здания склада с увеличением доли остекления, реконструирована система отопления, заменены двери, проведен косметический ремонт помещений.

На втором этапе окна заменены на двухкамерные стеклопакеты в одинарном переплете с фактическим термическим сопротивлением $R = 0,51 \text{ (м}^2\cdot\text{К)/Вт}$. Проведено утепление пола во вновь вводимых помещениях и чердачных перекрытий легкими теплоизоляционными плитами, изготовленными из каменной ваты базальтовых пород ROCKWOOL, а также заменена кровля.

На третьем этапе проводилось утепление наружных стен здания с установкой вентилируемого фасада. В качестве утеплителя использовались теплоизоляционные плиты ROCKWOOL толщиной 0,1 м.

Расчетом определены тепловые потери через окна, пол, чердак и стены до и после утепления.

Экономия тепловой энергии при внедрении мероприятий по утеплению ограждающих конструкций на втором и третьем этапах представлена на рис. 2.

Если принять теплотери без утепления за 100%, то полное утепление позволяет снизить тепловой поток на 74%. Очевидно, комплексное решение проблем дает наибольший эффект.

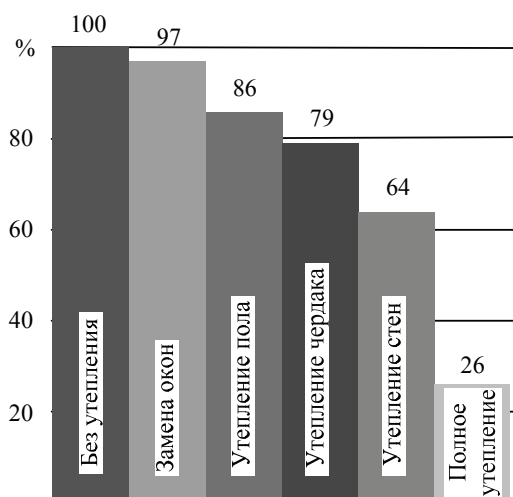


Рис. 2. Изменение тепловых потерь при внедрении мероприятий

Первый этап реконструкции многозатратный и нерентабельный, так как увеличивается площадь отапливаемых помещений с увеличением доли остекления.

Для второго этапа реконструкции рентабельность составила $IP = 2,45$, т. е. каждый рубль инвестиций даст 2,45 руб. прибыли. Срок окупаемости составил 4 г. 5 мес., и группа мероприятий, проводимых на втором этапе реконструкции, относится к среднесрочным.

Для третьего этапа рентабельность составила $IP = 0,13$, т. е. каждый рубль инвестиций даст 0,13 руб. прибыли. Срок окупаемости составил 21 г. 6 мес., следовательно, утепление фасадов здания относится к долгосрочным мероприятиям.

Утепление здания обычно приводит к нормализации параметров микроклимата в учебных, производственных и служебных помещениях в соответствии с санитарно-гигиеническими нормами.

Определение фактического значения термического сопротивления и оценка состояния ограждающих конструкций были выполнены при помощи измерителя плотности теплового потока ИТП-МГ4.03/Х(У) «ПОТОК» [7], который состоит из электронного блока и модуля с семью датчиками теплового потока и тремя датчиками температуры (рис. 3) и позволяет проводить замеры этих параметров с определенным временным интервалом. Погрешность измерения теплового потока – $\pm 6\%$, температуры – $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

В качестве датчиков температуры применяются платиновые термодатчики сопротивления в металлическом корпусе, обеспечивающие измерение поверхностных температур твердых тел путем их крепления (наклеивания) на исследуемые поверхности, а также температур воздуха.

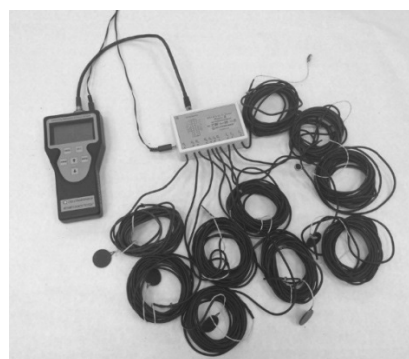


Рис. 3. Общий вид прибора

Электронный блок включает устройства программирования модулей, сбора и хранения информации, накопленной модулями, передачи данных на ПК и индикации результатов измерения.

Участки поверхности ограждающих конструкций, на которые устанавливались датчики теплового потока, зачищались до устранения видимых и осязаемых на ощупь шероховатостей.

Датчики плотно прижимались по всей его поверхности к ограждающей конструкции и закреплялись, обеспечивая постоянный контакт датчика теплового потока с поверхностью исследуемых участков в течение всех измерений. Для исключения воздушных зазоров на участке поверхности в местах измерений наносится тонкий слой теплопроводной пасты, перекрывающий неровности поверхности. Датчики теплового потока не должны смещаться по поверхности, чтобы исключить искажение величины теплового потока в зоне измерения. Способ крепления и размещение датчиков приведены на рис. 4.

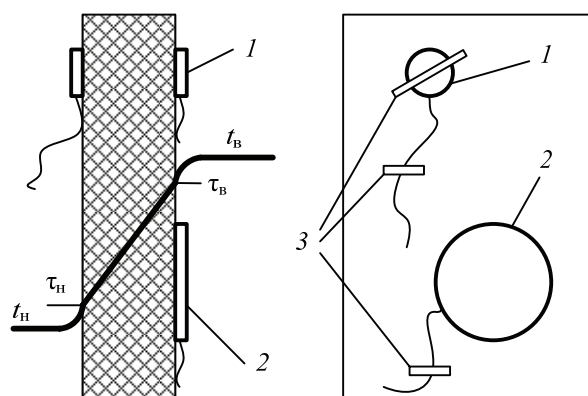


Рис. 4. Изменение температуры по толщине стены и крепление датчиков при проведении замеров: 1 – датчик температуры; 2 – датчик теплового потока; 3 – клейкая лента

Инструментальные замеры проводили до и после утепления наружных стен в одном из учебных помещений лаборатории.

До утепления проводились две серии опытов (март 2014 г.). Задачей первой серии было определение фактического коэффициента теплоотдачи с внутренней стороны $\alpha_{в}$ [8]. При этом измерялись плотность теплового потока q , температура внутренней поверхности стены $t_{ст.в}$ и температура воздуха в аудитории $t_{в}$. Результаты замеров представлены на рис. 5.

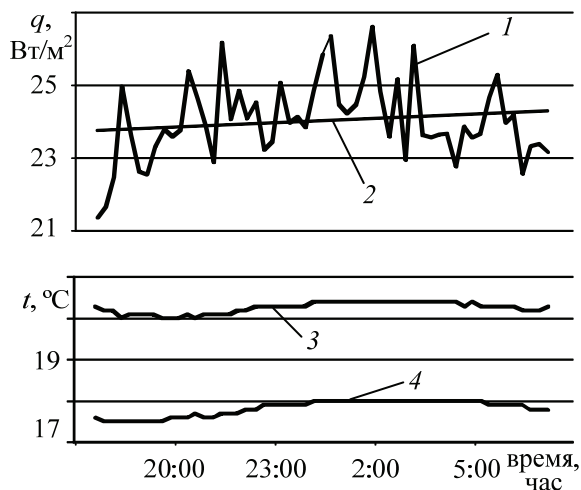


Рис. 5. Результаты замеров в первой серии опытов:
1 – плотность теплового потока; 2 – среднее значение плотности теплового потока;
3 – температура воздуха в помещении;
4 – температура внутренней поверхности стены

Среднее значение плотности теплового потока через стенку составило $q = 24 \text{ Вт/м}^2$. При этом изменение температур внутренней поверхности стены и воздуха в аудитории незначительно и можно принять $t_{ст.в} = 17,8^\circ\text{C}$ и $t_{в} = 20,3^\circ\text{C}$. Это соответствует коэффициенту теплоотдачи от воздуха к внутренней стенке $\alpha_{в} = 9,6 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ и превышает нормативное значение $\alpha_{в} = 8,7 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ на 10%.

Во второй серии опытов определяли полное термическое сопротивление стены. Замеряли плотность теплового потока q , температуры на внутренней $t_{ст.в}$ и внешней $t_{ст.н}$ поверхностях стены и температуру наружного воздуха $t_{н}$. Результаты приведены на рис. 6.

За период измерений (с 17 ч до 5 ч) температура наружного воздуха понижалась с $-3,3^\circ\text{C}$ до -9°C , а с 5 до 8 ч утра стала повышаться до -4°C . Минимальное значение теплового потока приходится на 0 ч, в то время как наиболее низкая температура наружного воздуха наблюдалась около 5 ч. Средний тепловой поток через стену за период измерений составил 28 Вт/м^2 . При понижении температуры наружного воздуха соответственно снижалась температура наружной поверхности стены, их разность составляла около 2°C . В период с 21 ч до

00 ч температура наружного воздуха и наружной поверхности стенки остается примерно постоянной: $t_{н} = -5,9^\circ\text{C}$ и $t_{ст.н} = -4,7^\circ\text{C}$. В этот период времени плотность теплового потока $q = 30 \text{ Вт/м}^2$, а средняя температура внутренней поверхности стены $t_{ст.в} = 20,2^\circ\text{C}$.

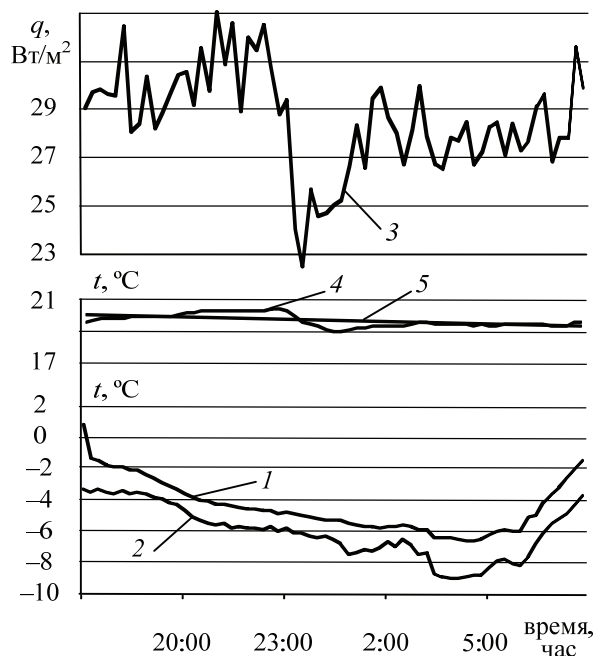


Рис. 6. Результаты замеров во второй серии опытов:
1 – температура наружной поверхности стены;
2 – температура наружного воздуха; 3 – плотность теплового потока; 4 – температура внутренней поверхности стены; 5 – средняя температура внутренней поверхности стены

Этим данным соответствует опытное значение термического сопротивления стены, определенное как

$$R = \frac{t_{ст.в} - t_{ст.н}}{q} + \frac{1}{\alpha_{в}} + \frac{1}{\alpha_{н}}$$

Опытное термическое сопротивление теплопередаче стены составило $R = 0,99 \text{ (м}^2\cdot\text{К)/Вт}$.

Одновременно с утеплением здания на третьем этапе была проведена модернизация теплового пункта с применением погодной компенсации, что позволило регулировать тепловой поток на отопление. В здании применялось снижение температуры внутреннего воздуха на 2°C в дневное время. Поэтому изменение плотности теплового потока и температуры внутренней поверхности стены носит циклический характер (рис. 7). Замеры проводились в марте 2015 г. в течение трех суток. Отчетливо видно, что повышение температуры теплоносителя начиналось в 16 ч и заканчивалось в 7 ч утра.

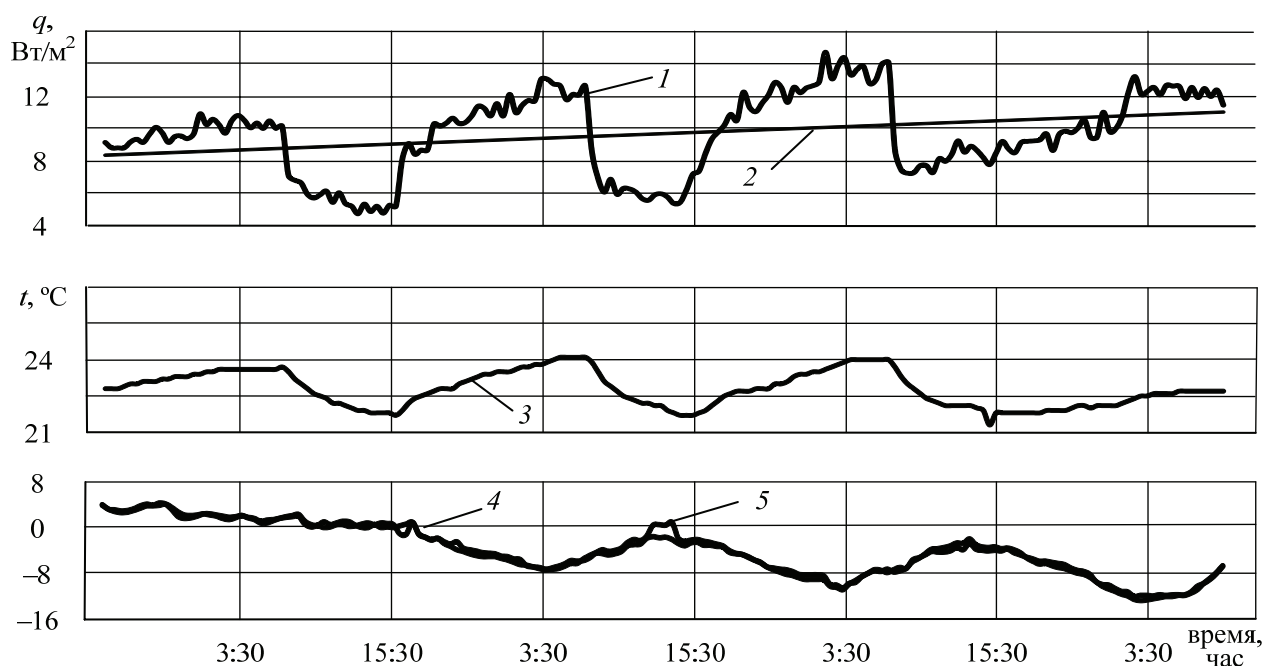


Рис. 7. Результаты замеров теплового потока после утепления стен:

- 1 – плотность теплового потока; 2 – среднее значение плотности теплового потока;
 3 – температура внутренней поверхности стены; 4 – температура наружной поверхности стены;
 5 – температура наружного воздуха

Средний тепловой поток в этот момент составлял 11–12 Вт/м², при этом температура внутренней поверхности стены возрастала с 22 до 24°C. В дневное время в часы пониженного теплоснабжения средний тепловой поток уменьшался до 6 Вт/м², при этом температура внутренней поверхности стены тоже снижалась. Из рис. 7 видно, что запаздывание максимума температуры внутренней поверхности стены от максимума теплового потока составляет 1,2 ч. Следует отметить, что после утепления здания температура наружной поверхности стены практически совпадает с температурой наружного воздуха. По опытным данным (рис. 7) определялось термическое сопротивление стены аналогично по формуле в условиях повышенного и минимального тепловых потоков за 3 сут измерений и среднее экспериментальное значение термического сопротивления составило 3,08 (м²·К)/Вт.

Как показывает практический опыт эксплуатации здания САФУ, более эффективно снижение температуры внутреннего воздуха $t_{в}$ в утренние и дневные часы, а повышение температуры теплоносителя – в вечернее и ночное время. Это позволяет выровнять температуру воздуха в помещении в течение суток, когда при проведении занятий и работе оборудования появляются дополнительные тепловыделения, а температура наружного воздуха $t_{н}$ днем повышается.

Для оценки точности опытных значений термического сопротивления были определены расчетные значения по типовым методикам [2]. По условиям энергосбережения термическое сопротивление определялось через ГСОП = 5875°C·сут и температуру внутреннего воздуха $t_{в} = 19^{\circ}\text{C}$ в помещениях, где люди заняты умственным трудом, учебой [3], составило $R = 2,96$ (м²·К)/Вт. По санитарно-гигиеническим нормам при нормированной разности температур между внутренней поверхностью стены и воздухом $\Delta t_{н} = 4,5^{\circ}\text{C}$ сопротивление составило $R = 1,33$ (м²·К)/Вт [9].

Расчетное термическое сопротивление неутепленной кирпичной стены толщиной 525 мм с учетом внутренней штукатурки толщиной 15 мм при условии обшивки внутренних стен гипсокартоном равно $R = 1,02$ (м²·К)/Вт.

После наружного утепления стен плитами Rockwool расчетное сопротивление увеличилось до $R = 3,26$ (м²·К)/Вт.

По результатам проведенных экспериментов было выполнено сопоставление опытных и расчетных значений термических сопротивлений стены до и после утепления, которые представлены на рис. 8.

Опытные и расчетные значения до утепления практически совпали, но ниже требуемого из условий энергосбережения в 3 раза и на 30% ниже определяемого санитарно-гигиеническими требованиями.

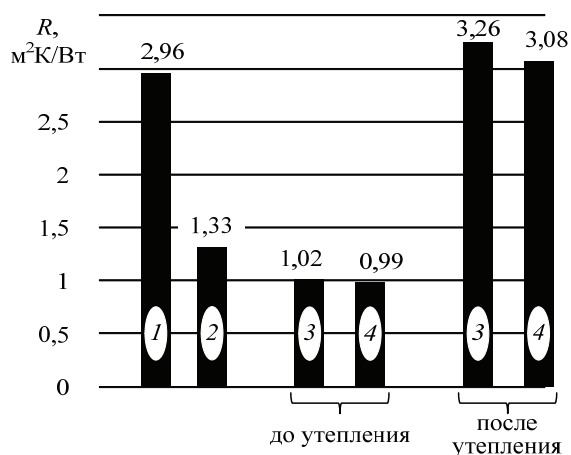


Рис. 8. Сравнение термических сопротивлений наружного ограждения:

- 1 – из условий энергосбережения;
2 – по санитарно-гигиеническим нормам;
3 – расчетное; 4 – фактическое

После утепления здания расхождение между опытными и расчетными значениями термического сопротивления не превышает 5,5%, что находится в пределах погрешности измерения теплового потока прибора ИТП-МГ4.03/Х(У) «ПОТОК».

Заключение. Эксперименты подтвердили сходимость расчетных и опытных значений термических сопротивлений ограждающих конструкций при измерении тепловых потоков прибором ИТП-МГ4.03/Х(У) «ПОТОК», что позволяет достаточно достоверно оценивать теплозащитные характеристики здания.

Сокращение общих тепловых потерь на 74% после полного утепления здания позволило повысить расчетный класс энергоэффективности до высокого «В».

Литература

1. Комков В. А., Тимахова Н. С. Энергосбережение в жилищно-коммунальном хозяйстве: учеб. пособие. М.: ИНФРА-М, 2010. 320 с.
2. Тепловая защита зданий: СП 50.13330.2012. М.: Минрегион России, 2012. 139 с.
3. Здания жилые и общественные. Параметры микроклимата в помещениях: ГОСТ 30494-2011. М.: Стандартинформ, 2013.
4. Здания и сооружения. Метод определения сопротивления теплопередаче ограждающих конструкций с помощью тепломера: ГОСТ Р 54853-2011. М.: Стандартинформ, 2012.
5. Строительная климатология: СП 131.13330.2012. М.: Минрегион России, 2012. 113 с.
6. Львов Е. А., Шурундина А. А. Определение фактического значения термического сопротивления ограждающих конструкций здания лаборатории // Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых ученых – 2015: сборник материалов конференции. Архангельск: ИД САФУ, 2015. С. 589–592.
7. Марьина З. Г., Верещагин А. Ю., Латышова Н. В. Экспериментальное определение термического сопротивления ограждающих конструкций // Актуальные проблемы метрологического обеспечения научно-практической деятельности: материалы Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. Архангельск: ИД САФУ, 2016. С. 85–91.
8. Львов Е. А. Теплозащитные характеристики ограждающих конструкций для зданий различного назначения // Ломоносовские научные чтения студентов, аспирантов и молодых ученых – 2016: сборник материалов конференции. Архангельск: ИД САФУ, 2016. С. 1760–1765.
9. Фокин К. Ф. Строительная теплотехника ограждающих конструкций зданий / под ред. Ю. А. Табунщикова, В. Г. Гагарина. М.: АВОК-ПРЕСС, 2006. 256 с.

References

1. Komkov V. A., Timakhova N. S. *Energoberezheniye v zhilishchno-kommunal'nom khozyaystve* [Energy saving in housing and communal services]. Moscow, INFRA-M Publ., 2010. 320 p.
2. SP 50.13330.2012. Thermal protection of buildings. Moscow, Ministry of Regional Development of Russia Publ., 2012. 139 p. (In Russian).
3. GOST 30494-2011. Residences and public buildings. Microclimate parameters of dwellings. Moscow, Standartinform Publ., 2013 (In Russian).
4. GOST 54853-2011. Buildings and structures. Method for determining the resistance to heat transfer of enclosing structures using a heat meter. Moscow, Standartinform Publ., 2012 (In Russian).
5. SP 131.13330.2012. Construction climatology. Moscow, Ministry of Regional Development of Russia Publ., 2012. 113 p. (In Russian).
6. L'vov E. A., Shurundina A. A. [Determination of the actual value of the thermal resistance of the enclosing structures of the laboratory building]. *Sbornik materialov konferentsii ("Lomonosovskiy nauchnyye chteniya studentov, aspirantov i molodykh uchenykh – 2015")* [Collection of conference materials

(“Lomonosov scientific readings of students, graduate students and young scientists – 2015”). Arkhangel'sk, 2015, pp. 589–592 (In Russian).

7. Mar'ina Z. G., Vereshchagin A. Yu., Latyshova N. V. [Experimental determination of the thermal resistance of enclosing structures]. *Materialy Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii molodykh uchenykh, aspirantov i studentov* (“Aktual'nyye problemy metrologicheskogo obespecheniya nauchno-prakticheskoy deyatel'nosti”) [Materials of the All-Russian scientific and technical conference of young scientists, graduate students and students (“Actual problems of metrological support of scientific and practical activity”). Arkhangel'sk, 2016, pp. 85–91 (In Russian).

8. L'vov E. A. [Thermal protection characteristics of enclosing structures for buildings of different purposes]. *Sbornik materialov konferentsii* (“Lomonosovskie nauchnyye chteniya studentov, aspirantov i molodykh uchenykh – 2016”) [Collection of conference materials (“Lomonosov scientific readings of students, graduate students and young scientists – 2016”). Arkhangel'sk, 2016, pp. 1760–1765 (In Russian).

9. Fokin K. F. *Stroitel'naya teplotekhnika ograzhdayushchikh konstruksiy zdaniy* [Building heat engineering of enclosing constructions of buildings]. Moscow, AVOK-PRESS Publ., 2006. 256 p.

Информация об авторах

Марьина Зоя Георгиевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры теплоэнергетики и теплотехники. Северный Арктический федеральный университет имени М. В. Ломоносова (163001, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17, Российская Федерация). E-mail: z.marina@narfu.ru

Верещагин Андрей Юрьевич – магистрант кафедры теплоэнергетики и теплотехники. Северный Арктический федеральный университет имени М. В. Ломоносова (163001, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17, Российская Федерация). E-mail: a.vereshchagin@narfu.ru

Новожилова Анна Владимировна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры теплоэнергетики и теплотехники. Северный Арктический федеральный университет имени М. В. Ломоносова (163001, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17, Российская Федерация). E-mail: a.novozhilova@narfu.ru

Латышова Наталья Владиславовна – магистрант кафедры теплоэнергетики и теплотехники. Северный Арктический федеральный университет имени М. В. Ломоносова (163001, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17, Российская Федерация). E-mail: n.latishova@narfu.ru

Исаева Кристина Олеговна – инженер. Северный Арктический федеральный университет имени М. В. Ломоносова (163001, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17, Российская Федерация). E-mail: k.isaeva@narfu.ru

Information about the authors

Mar'ina Zoya Georgievna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Heat Power Engineering and Heat Engineering. Northern Arctic Federal University named after M. V. Lomonosov (17, Northern Dvina Emb., 163001, Arkhangel'sk, Russian Federation). E-mail: z.marina@narfu.ru

Vereshchagin Andrey Yur'yevich – Master's degree student, the Department of Heat Power Engineering and Heat Engineering. Northern Arctic Federal University named after M. V. Lomonosov (17, Northern Dvina Emb., 163001, Arkhangel'sk, Russian Federation). E-mail: a.vereshchagin@narfu.ru

Novozhilova Anna Vladimirovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Heat Power Engineering and Heat Engineering. Northern Arctic Federal University named after M. V. Lomonosov (17, Northern Dvina Emb., 163001, Arkhangel'sk, Russian Federation). E-mail: a.novozhilova@narfu.ru

Latyshova Natal'ya Vladislavovna – Master's degree student, the Department of Heat Power Engineering and Heat Engineering. Northern Arctic Federal University named after M. V. Lomonosov (17, Northern Dvina Emb., 163001, Arkhangel'sk, Russian Federation). E-mail: n.latishova@narfu.ru

Isaeva Kristina Olegovna – engineer. Northern Arctic Federal University named after M. V. Lomonosov (17, Northern Dvina Emb., 163001, Arkhangel'sk, Russian Federation). E-mail: k.isaeva@narfu.ru

Поступила 06.09.2017

УДК 546.02/.05

А. А. Касач, И. И. Курило, С. Л. Радченко, И. М. Жарский
Белорусский государственный технологический университет

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ СЛОЖНОПРОФИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Проведены исследования по оптимизации состава сернокислого электролита меднения, предназначенного для нанесения гальванических покрытий на сложнопрофильные детали. Установлено, что в стационарных условиях при плотностях тока, равных 0,5–1,0 А/дм², получают мелкокристаллические гладкие полублестящие осадки. При этом отклонение в распределении меди на поверхности и в отверстиях печатной платы не превышает 20%. При уменьшении диаметра отверстия, повышении температуры электролита и увеличении плотности тока наблюдается ухудшение распределения медного покрытия и его качества.

Изучено влияние концентрации добавок четвертичных аммониевых солей на рассеивающую способность (РС) и качество электролитически полученных медных покрытий из сернокислого электролита в стационарном режиме. Добавление четвертичных аммониевых солей в сернокислый электролит меднения увеличивает поляризацию и вследствие этого повышает РС электролита на 10–16 единиц. С помощью сканирующего электронного микроскопа выявлено влияние добавок четвертичных аммониевых солей (ЧАС) на морфологию медных покрытий. Установлено влияние длины цепи углеводородного радикала ЧАС на пластичность и микротвердость электроосажденных медных покрытий.

Ключевые слова: электролит меднения, плотность тока, четвертичные аммониевые соли, печатная плата, рассеивающая способность, пластичность, микротвердость.

A. A. Kasach, I. I. Kurilo, S. L. Radchenko, I. M. Zharskiy
Belarusian State Technological University

OPTIMIZATION OF THE COMPOSITION OF SULFATE ELECTROLYTE COPPER PLATING OF COMPLEX PRODUCTS

Studies have been carried out to optimize the composition of the copper sulfate sulfate electrolyte, intended for the application of galvanic coatings to composite parts. It is established that under steady-state conditions, fine-crystalline smooth semi-glossy precipitates are obtained at current densities equal to 0.5–1.0 A/dm². In this case, the deviation in the distribution of copper on the surface and in the holes of the printed circuit board does not exceed 20%. With a decrease in the diameter of the hole, an increase in the temperature of the electrolyte, and an increase in the current density, a deterioration in the distribution of the copper coating and its quality is observed.

The influence of the concentration of the additions of quaternary ammonium salts on the scattering capacity (SC), as well as on the quality of the electrolytically obtained copper coatings from the sulfuric acid electrolyte in the stationary regime was studied. The addition of quaternary ammonium salts to the copper sulfate sulfate electrolyte increases the polarization and, as a result, increases the SC electrolyte by 10–16 units. Using the scanning electron microscope, the effect of quaternary ammonium salt additives on the morphology of copper coatings was revealed. The effect of the chain length of the hydrocarbon radical of quaternary ammonium salts on the plasticity and microhardness of electrodeposited copper coatings has been established.

Key words: copper electrolyte, current density, quaternary ammonium salts, printed circuit board, dissipative capacity, plasticity, microhardness.

Введение. Медные покрытия применяются во многих отраслях промышленности, прежде всего в качестве подслоя при нанесении многослойных защитно-декоративных и функциональных покрытий на изделия из стали, цинковых и алюминиевых сплавов, для улучшения пайки; создания электропроводных слоев; местной защиты стальных деталей при цементации, азотировании, борировании и других диффузионных процессах, а также для покрытия деталей, подвергающихся глубокой вытяжке и развальцовке, для облег-

чения, притирки, свинчиваемости. При производстве печатных плат гальваническое (электролитическое) меднение используют для формирования токоведущего слоя, что определяет эксплуатационные свойства изделия, такие как устойчивость к термоудару, циклическому изменению температур, перепайке, ремонтпригодности. Для осуществления процесса электролитического меднения в отечественной промышленности в настоящее время используются борфтористые и сернокислые электролиты [1].

Основными требованиями, предъявляемыми к электролитам меднения печатных плат, считаются:

- высокая рассеивающая способность по металлу;
- обеспечение хорошей пластичности покрытий;
- высокая скорость электроосаждения;
- приемлемая стоимость материалов, используемых для приготовления и корректировки электролита.

Борфтористые электролиты в основном отвечают предъявляемым требованиям, однако характеризуются высокой стоимостью и сложностью утилизации. Серноокислые электролиты, содержащие только сульфат меди и серную кислоту, наиболее просты в эксплуатации, однако характеризуются низкой рассеивающей способностью, что связано с невысокой поляризуемостью катода в стационарных условиях. Введение в данный электролит специальных добавок приводит к улучшению его рабочих характеристик и качества катодного осадка.

Электролиты с высокой рассеивающей способностью при соблюдении прочих необходимых условий обеспечивают равномерное распределение осаждаемого металла по поверхности и в отверстиях печатной платы. При использовании электролитов с высокой рассеивающей способностью соотношение толщины меди на поверхности заготовки и в отверстиях приближается к 1:1. А это означает, что для получения в отверстиях покрытия толщиной 20 мкм достаточно осадить на поверхность печатной платы около 25 мкм меди [2–3].

Сульфатные электролиты меднения, содержащие выравнивающую добавку, являются наиболее перспективными, так как обеспечивают высокую скорость осаждения и получение эластичных, равномерно распределенных по поверхности осадков меди. Электролиты весьма удобны в эксплуатации, так как не требуют нагрева, легко приготавливаются и корректируются. Аноды в серноокислых электролитах, как правило, хорошо растворяются, что способствует поддержанию стабильной концентрации ионов меди в растворе [4].

Целью работы является оптимизация состава серноокислого электролита меднения, а также исследование влияния добавок четвертичных аммониевых солей (ЧАС) с различной длиной углеводородного радикала на рассеивающую способность серноокислого электролита меднения, качество, структуру и физико-химические свойства полученных покрытий.

Основная часть. В результате анализа литературных источников для исследований был выбран электролит следующего состава, моль/дм³:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,32–0,92; H_2SO_4 – 1,6–1,8; NaCl – $3,4 \cdot 10^{-4}$ – $6,8 \cdot 10^{-4}$, содержащий блескообразующую добавку в количестве 0,08–0,10 г/дм³ и пластифицирующую добавку в количестве 0,8–1,5 г/дм³. Для приготовления электролита в лаборатории использовались химические реактивы марки х. ч.

Растворы ЧАС (табл. 1) готовили в вытяжном шкафу. В 5%-ную H_2SO_4 вводили ЧАС до концентрации амина 0,5 моль/дм³.

Таблица 1

Исследуемые добавки

Обозначение добавки	Название добавки
А-1	Хлорид гексилдиметиламина
А-2	Хлорид октилдиметиламина
А-3	Хлорид додецилдиметиламина
А-4	Хлорид гексадецилдиметиламина

В качестве образцов для анализа распределения меди в отверстиях печатных плат использовался фольгированный медный диэлектрик с предварительно подготовленными металлизированными сквозными отверстиями.

Определение рассеивающей способности электролита по металлу проводили по ГОСТ 9.309–86 в щелевой ячейке Молера при плотности тока 1 А/дм².

Измерение пластичности проверяли на изгиб согласно ГОСТ 9.317–2010.

Для оперативной оценки работоспособности электролита был проведен тест по ячейке Хулла. Установлено, что в стационарных условиях мелкокристаллические гладкие полублестящие осадки получают при плотности тока, равной 0,5–1,0 А/дм². При этом отклонение в распределении меди на поверхности и в отверстиях печатной платы не превышает 20%.

Для оценки характера распределения меди в отверстиях печатной платы в зависимости от соотношения между толщиной платы и диаметром отверстия выполнялись исследования при постоянном токе с перемешиванием электролита. Плотность тока составляла 2 и 5 А/дм². Результаты исследования представлены в табл. 2.

При уменьшении диаметра отверстия распределение меди значительно ухудшается, что особенно сильно проявляется при высоких плотностях тока. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

Исследование температурных режимов показало, что при увеличении температуры электролита от 20 до 50°C для всех участков печатных плат наблюдалось ухудшение распределения, а также качества медного покрытия.

Таблица 2
Соотношения толщины медных слоев
в отверстии и на поверхности платы

Номер опыта	$C(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$, моль/дм ³	$C(\text{H}_2\text{SO}_4)$, моль/дм ³	S (блескообразующая добавка), г/дм ³	Плотность тока, А/дм ²	Отношение слоя меди в отверстии к слою меди на поверхности	
					край	центр
1	0,92	1,63	0,08	5,0	0,737	0,639
2	0,32	0,61	0,08	5,0	0,840	0,574
3	0,32	1,63	0,08	2,0	0,969	0,808
4	0,92	0,61	0,08	2,0	0,964	0,775
5	0,92	1,63	1,0	2,0	0,892	0,853
6	0,32	0,61	1,0	2,0	0,912	0,752
7	0,92	1,63	1,0	5,0	0,741	0,650
8	0,32	0,61	1,0	5,0	0,829	0,867

Как видно из данных, представленных в табл. 2, наибольшими значениями соотношений толщины медных слоев в отверстии и на поверхности на краях платы характеризуются образцы, полученные при плотности тока 2 А/дм² из раствора следующего состава, моль/дм³: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 0,32$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1,63$. Поэтому состав данного электролита был выбран в качестве базового для проведения дальнейших исследований.

Для изучения влияния добавок ЧАС с различной длиной углеводородного радикала на рассеивающую способность электролита меднения печатных плат в фоновый электролит вводили предварительно подготовленные растворы ЧАС (табл. 1) в количестве $10^{-3} - 10^{-5}$ моль/дм³.

Из электролита, содержащего добавку А4 в количестве $10^{-3} - 10^{-4}$ моль/дм³, в ячейке Хулла по всей длине катода осаждались некачественные с заметными подгарами покрытия.

Исследования в щелевой ячейке Молера показали, что рассеивающая способность (РС) исследуемого оптимизируемого электролита составила 31%. Значения РС электролитов меднения с добавками ЧАС А1–А3 представлены в табл. 3.

Таблица 3
Значения РС

Добавка	Значение РС, %		
	Концентрация, моль/дм ³		
	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
–	31		
А1	40	44	39
А2	38	44	37
А3	37	46	43

Из данных видно, что введение ЧАС в электролит меднения печатных плат увеличивает его РС на 10–16 единиц. При уменьшении концентрации добавок ЧАС А1–А3 значение РС электролита проходит через максимум. Это связано с тем, что величина катодной поляризации, зависящая от концентрации аминов в коллоидном состоянии, также проходит через максимум, положение которого в свою очередь зависит от степени дисперсности коллоида, концентрации и природы выделяемого на катоде металла. Понижение РС при повышенных концентрациях добавок третичных аминов (за пределами максимума) объясняется уменьшением степени дисперсности коллоидных частиц и их коагуляцией в электролите [5].

Физико-механические свойства медных покрытий, полученных с добавками ЧАС, представлены в табл. 4.

Таблица 4
Физико-механические свойства
медных покрытий

Добавка	C , моль/дм ³	Количество изгибов	H , HV
–	10^{-4}	3	157
А1	10^{-4}	4	160
А2	10^{-4}	2	164
А3	10^{-4}	1	172

Из данных таблицы видно, что с увеличением номера ЧАС (длины углеводородного радикала) пластичность покрытия уменьшается (уменьшается количество изгибов). Об уменьшении пластичности медных покрытий, полученных из электролитов с добавлением ЧАС А3, также свидетельствуют повышенные значения их микротвердости (H). Присутствие в электролите добавок А1 и А2 не приводит к существенному увеличению микротвердости медных осадков (покрытие выдерживало 3–4 изгиба).

Анализ микрофотографий поверхности образцов, полученных на электронном сканирующем микроскопе при увеличении в 2000 раз, показал (рис. 1), что из электролита с добавкой А1 осаждается более равномерное медное покрытие по сравнению с покрытиями, полученными из электролита без добавок.

Заключение. Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы:

1. Исследования по оптимизации состава сернокислого электролита меднения, предназначенного для нанесения гальванических покрытий на сложнопрофильные детали, показали, что наилучшую рассеивающую способность, а также наилучшие физико-механические свойства получаемых покрытий (микротвердость, пла-

стичность) обеспечивает электролит, содержащий, моль/дм³: CuSO₄ · 5H₂O – 0,32–0,92; H₂SO₄ – 1,6–1,8; NaCl – 3,4 · 10⁻⁴–6,8 · 10⁻⁴.

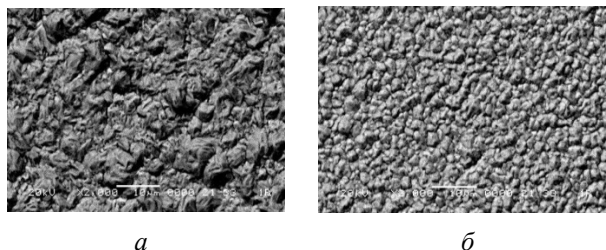


Рис. 1. Микрофотографии медных покрытий при увеличении в ×2000:

а – электролит без добавок ($i = 1 \text{ А/дм}^2$);
б – электролит с добавкой А1 ($i = 1 \text{ А/дм}^2$)

2. Введение в электролит меднения добавок четвертичных аммониевых солей в количестве 10⁻⁴ моль/дм³ увеличивает рассеивающую способность электролита по металлу на 10–16 единиц. Наиболее высокие значения РС получены в электролитах, содержащих 10⁻⁴ моль/дм³ добавки хлорида додецилдиметиламина.

3. Увеличение длины углеводородного радикала в добавке третичного амина приводит к уменьшению пластичности и увеличению микротвердости осажденных покрытий. Введение добавки хлорида гексилдиметиламина в сернокислый электролит меднения способствует осаждению более равномерных микрокристаллических осадков меди.

Литература

- Капица М. С. Гальваническая металлизация в производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 2. С. 20–24.
- Кругликов С. С., Некрасова Н. Е., Левин Г. Г. О влиянии параметров низкочастотного реверсивного тока на равномерность распределения осадков меди в сернокислом электролите с выравнивающей добавкой // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23. № 4. С. 25–29.
- Касач А. А. Сонохимическое электроосаждение медных покрытий / А. А. Касач // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 2. С. 133–139.
- Электроосаждение тонких слоев меди из комплексного электролита на компоненты микроэлектронных структур / Д. Ю. Тураев [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. 21. № 3. С. 133–139.
- Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука. 1968. Т. 30. С. 34.

References

- Kapitsa M. S. Galvanic metallization in the production of printed circuit boards. *Tekhnologii v elektronnoy promyshlennosti* [Technologies in the electronics industry], 2006, no. 2, pp. 20–24 (In Russian).
- Kruglikov S. S., Nekrasova N. Ye., Levin G. G. On the influence of the low-frequency reverse current parameters on the uniformity of copper precipitation in the sulfate electrolyte with the leveling additive. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Galvanics and surface treatment], 2015, vol. 23, no. 4, pp. 25–29 (In Russian).
- Kasach A. A. Sonochemical electrodeposition of copper coatings. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2018, vol. 91, no. 2, pp. 133–139 (In Russian).
- Turaev D. Yu., Gvozdev V. A., Bundina V. A., Valeev A. S., Kruglikov S. S. Electrodeposition of thin copper layers from a complex electrolyte into components of microelectronic structures. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Galvanics and surface treatment], 2013, vol. 21, no. 3, pp. 50–54 (In Russian).
- Damaskin B. B., Petriy O. A., Batrakov V. V. *Adsorbtsiya organicheskikh soedineniy na elektrodakh* [Adsorption of organic compounds on electrodes]. Moscow, Nauka Publ., 1968, vol. 30, pp. 34–35.

Информация об авторах

Касач Александр Александрович – магистрант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kasach2018@bk.ru

Курило Ирина Иосифовна – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kurilo@belstu.by

Радченко Светлана Леоновна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный

технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: radchenko_75@list.ru

Жарский Иван Михайлович – кандидат химических наук, профессор кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tep@belstu.by

Information about the authors

Kasach Aleksandr Aleksandrovich – Master's degree student, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasach2018@bk.ru

Kurilo Irina Iosifovna – Phd (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kurilo@belstu.by

Radchenko Svetlana Leonovna – Phd (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: radchenko_75@list.ru

Zharskiy Ivan Mikhaylovich – Phd (Chemistry), Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tep@belstu.by

Поступила 23.10.2017

УДК 665.668.5

А. И. Юсевич¹, К. И. Трусов¹, Ж. С. Шашок¹, Е. П. Усс¹, С. А. Перфильева²¹Белорусский государственный технологический университет²ОАО «Белшина»**ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ
С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ ИЗ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА**

Осуществлен синтез нефтеполимерной смолы из тяжелой смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» методом термической полимеризации. Исследована кинетика химических реакций. Изучено влияние условий синтеза и разделения реакционной смеси на выход, температуру размягчения, йодное число и плотность нефтеполимерной смолы. Установлено, что полученная нефтеполимерная смола как пластифицирующий агент невулканизированных резиновых смесей не уступает промышленно применяемой стирол-инденовой смоле.

Ключевые слова: тяжелая пиролизная смола, термическая полимеризация, кинетика реакции, вакуумная перегонка, нефтеполимерная смола, температура размягчения, йодное число, плотность, резиновая смесь, мягчитель.

A. I. Yusevich, K. I. Trusov, Zh. S. Shashok, E. P. Uss, S. A. Perfil'yeva

Belarusian State Technological University

JSC "Belshina"

**PRODUCTION OF PETROLEUM POLYMER RESIN
WITH DESIRED PROPERTIES FROM HEAVY PYROLYSIS RESIN**

Petroleum polymer resin was synthesized from the heavy pyrolysis resin of the Polymir plant JSC "Naftan" by method of thermal polymerization. The kinetics of chemical reactions was studied. The effect of synthesis and reaction mixture separation conditions on the yield, softening temperature, iodine number and density of the petroleum polymer resin was investigated. The petroleum polymer resin can be used as an analogue of styrene-indene resin for plasticizing of unvulcanized rubber compounds.

Key words: heavy pyrolysis resin, thermal polymerization, the kinetics of the reaction, vacuum distillation, petroleum polymer resins, softening temperature, iodine number, density, rubber mixture, emollient.

Введение. Пиролиз углеводородного сырья, в частности прямогонного бензина и широкой фракции легких углеводородов, является основным процессом, позволяющим получать наиболее востребованные мономеры – этилен и пропилен. Несмотря на продолжающиеся работы в области улучшения конструкций пиролизных печей и оптимизации режимов, процессы получения низших олефинов сопровождаются образованием порядка 20% побочных продуктов, использование которых представляет серьезную технико-экономическую проблему, связанную с повышением рентабельности производства.

Разработка технологически эффективных и экономичных способов использования побочных жидких продуктов пиролиза является актуальной задачей. Одно из направлений их переработки – получение нефтеполимерных смол (НПС). Определяющее значение в этой области имеют научные работы коллективов под руководством Потоловского Л. А., Алиева С. М., Мамедалиева Г. М., Варшавера Е. М., Думского Ю. В. НПС обладают уникальными физико-химическими свойствами, находят применение в лакокрасочной промышленности в качестве заменителей растительных масел, канифоли,

используются как мягчители резин в резинотехнической и шинной промышленности. Преимуществом НПС по сравнению с компонентами растительного происхождения является их невысокая стоимость [1].

В Республике Беларусь крупные производства смол отсутствуют. Существует опытный участок при Белорусском государственном университете, производящий на заказ небольшие партии светлых нефтеполимерных смол каталитическим способом из фракции C₉ жидких продуктов пиролиза. Также предпринимаются попытки организовать производство НПС в ОАО «Лесохимик» (г. Борисов), не увенчавшиеся пока успехом. При этом пиролизные фракции, пригодные для производства НПС, вырабатываются в достаточном количестве на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк), а ОАО «Белшина» (г. Бобруйск) является крупным потребителем импортной стирол-инденовой смолы, аналога НПС.

Особенно остро стоит проблема эффективного использования тяжелой пиролизной смолы (ТПС) с температурой кипения более 200°C. Она находит ограниченное применение как сырье для производства сажи и пеков [1]. Поэтому

получение из ТПС нефтеполимерных смол представляет интерес.

Основная часть. В качестве объекта исследования была выбрана тяжелая пиролизная смола установок ЭП-60-1/2 завода «Полимир» ОАО «Нафтан». Компонентный состав ТПС (табл. 1) представлен смесью моно- и полициклических алкил- и алкенилароматических углеводородов. Присутствует также небольшое количество парафинов нормального и изомерного строения, циклопарафинов, а также высокомолекулярных соединений: олигомеров алкенилароматических углеводородов и асфальтенов. Плотность тяжелой смолы пиролиза – 1,037 г/см³, йодное число (ЙЧ) – 25,4 г I₂/100 г.

Таблица 1
Компонентный состав ТПС [1]

Компоненты	Массовая доля, %
Моноциклические ароматические углеводороды (производные бензола)	63–65
Бидиклические ароматические углеводороды (производные нафталина)	27–30
Бифенил, менее	1,4
Полициклические ароматические углеводороды (3 и более кольца)	2–3
Парафины нормальные C ₅₋₂₀	0,5–1,0
Изопарафины C _{13-C₁₆}	1,5–2,0
Циклопарафины C ₉₊	1,0–2,0

Целью работы было изучение возможности направленного регулирования в процессе синтеза и выделения нефтеполимерной смолы основных ее свойств: температуры размягчения, йодного числа, плотности, – важных с точки зрения применения НПС в качестве мягчителя резиновых смесей.

Выход и свойства НПС при термической полимеризации ТПС сильно зависят от условий синтеза: температуры, давления, продолжительности реакции. Ю. В. Думский с соавторами [2] рекомендовали в качестве оптимальных параметров температуру 250°C и время синтеза 5 ч, утверждая, что превышение этих значений ведет к уменьшению выхода и ухудшению характеристик

продукта из-за развития термодеструктивных процессов. Понимая, что область оптимальных условий реакции может смещаться в зависимости от свойств исходной ТПС, мы все же выбрали в качестве базовых параметров синтеза температуру и продолжительность, рекомендованные в [2], и варьировали в ходе исследования давление, атмосферу в реакторе либо добавляли в реакционную смесь катализатор (табл. 2).

В реактор объемом 1 л, оснащенный газозахватывающей лопастной мешалкой, загружали 700 мл ТПС, герметично закрывали, создавали необходимое начальное избыточное давление атмосферы в соответствии с табл. 2, включали перемешивание со скоростью 300 об/мин и нагревали в течение 45 мин до температуры реакции. Момент достижения заданной температуры реакционной смеси считали началом синтеза. При этом регистрировали установившееся в реакторе рабочее давление. По прошествии требуемого времени реакционную смесь охлаждали до 120°C и выгружали из реактора через донный клапан.

Для изучения кинетики полимеризации ТПС в ходе синтеза каждый час отбирали пробы реакционной смеси и определяли их йодное число по ГОСТ 2070-82. По ЙЧ можно определить количество двойных связей, характеризующее содержание непредельных соединений, которые участвуют в реакциях образования высокомолекулярного продукта. Полученные зависимости ЙЧ от времени представлены на рис. 1.

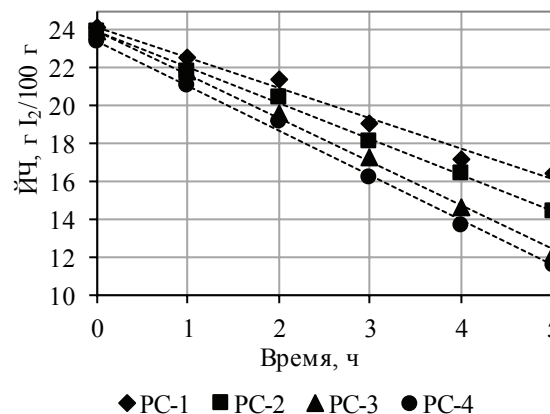


Рис. 1. Зависимости ЙЧ реакционных смесей от времени реакции

Условия синтезов НПС

Таблица 2

Реакционная смесь	Температура, °С	Время, ч	Нач. изб. давление, бар	Раб. изб. давление, бар	Атмосфера	Катализатор*
РС-1	250	5	0	1	Инертная (азот)	–
РС-2			0	1	Воздушная	–
РС-3			10	15	Воздушная	–
РС-4*			10	15	Воздушная	+

*Катализатор вводили в количестве 1 мас. % на ТПС.

Из рис. 1 следует, что скорость расходования двойных связей при контакте реакционной смеси с воздухом (РС-2) выше, чем в инертной атмосфере (РС-1). Вероятно, кислород воздуха инициирует реакцию полимеризации, которая протекает по радикальному механизму. Предположение об инициирующем действии O₂ подтверждается тем, что при увеличении давления воздуха (РС-3) скорость реакции еще более возрастает.

Однако, максимальное снижение ЙЧ за время синтеза наблюдалось при введении в реакционную смесь, находившуюся под давлением воздуха, катализатора образования первичных радикалов (РС-4).

Скорость инициированной радикально-цепной полимеризации задается уравнением [3]:

$$\frac{dC}{d\tau} = -k_p \left(\frac{k_i}{k_o} C_i \right)^{\frac{1}{2}} C^{\frac{3}{2}}, \quad (1)$$

где τ – время; k_p, k_i, k_o – константы скорости стадий роста, зарождения и обрыва цепи соответственно; C_i – концентрация катализатора; C – концентрация мономера. При полимеризации ТПС под давлением воздуха концентрация O₂ в реакционной смеси определяется его растворимостью в жидкой фазе и при неглубоком протекании процесса может считаться постоянной, так как по мере расходования молекул кислорода они будут восполняться за счет диффузии из газовой фазы. Концентрация катализатора в ходе реакции также не меняется, поэтому, введя в уравнение (1) константу

$k = k_p \left(\frac{k_i}{k_o} C_i \right)^{\frac{1}{2}}$, можно его проинтегрировать:

$$\frac{1}{\sqrt{C}} = \frac{1}{\sqrt{C_0}} + \frac{k}{2} \tau, \quad (2)$$

где C₀ – концентрация двойных связей в реакционной смеси в начале синтеза.

При самоинициировании цепи под действием температуры C_i = C и уравнение (1) преобразуется к следующему виду:

$$\frac{dC}{d\tau} = -k_p \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} C^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

или в интегральной форме:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau, \quad (4)$$

где $k = k_p \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}}$.

Уравнение (4) было использовано для аппроксимации кинетических данных, полученных при полимеризации ТПС в атмосфере азота. Уравнением (2) были описаны кинетические зависимости синтезов РС-2, РС-3 и РС-4. Параметры уравнений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры кинетических уравнений

Синтез	$k_p \left(\frac{k_i}{k_o} C_i \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{\Gamma^{\frac{1}{2}}} \right] \left[\frac{1}{\text{моль}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{ч}} \right]$	$C_0, \frac{\text{моль}}{\Gamma}$	Коэффициент линейной корреляции
РС-1*	2,99	$0,95 \cdot 10^{-3}$	0,99
РС-2	3,48	$0,94 \cdot 10^{-3}$	0,99
РС-3	4,64	$0,94 \cdot 10^{-3}$	0,98
РС-4	5,04	$0,92 \cdot 10^{-3}$	0,98

*Примечание. C_i = C_o.

Высокие коэффициенты корреляции свидетельствуют о верности сделанного предположения о механизме реакции и выбранной кинетической модели.

В ходе синтеза отслеживали содержание винильных и транс-этиленовых групп в реакционной смеси методом ИК-спектроскопии по интенсивности пиков в области 910 и 950 см⁻¹ соответственно (рис. 2). Учитывая состав ТПС (табл. 1), винильные группы следует соотносить с производными стирола, алкениленовые – с прочими алкенилароматическими углеводородами, имеющими двойные связи на разном удалении от ароматического ядра.

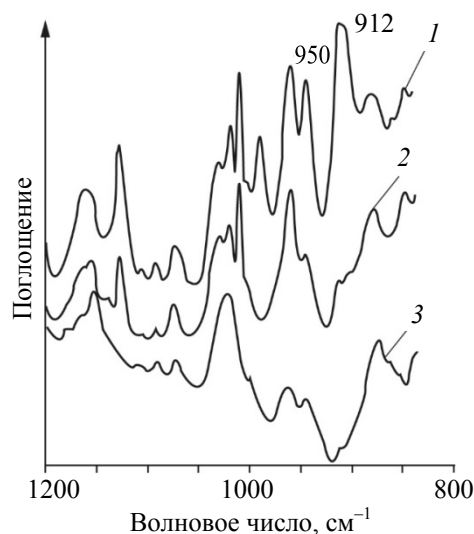


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров объектов исследования: 1 – ТПС; 2 – реакционная смесь РС-1 спустя 5 ч синтеза; 3 – НПС

Как следует из рис. 3, винильные группы являются наиболее реакционноспособными и интенсивно расходуются в первые 3 ч синтеза, после чего их содержание изменяется слабо.

Интенсивность пиков транс-этиленовых групп снижается на протяжении всего синтеза (рис. 4), отчасти объясняя постоянное уменьшение ИЧ реакционной смеси. Однако, зависимости, изображенные на рис. 1, имеют в конце исследованного временного интервала более сильный наклон по сравнению с зависимостями на рис. 3 и 4. Это наводит на мысль о существенном вкладе реакций других олефиновых фрагментов, трудно определяемых на ИК-спектрах, в снижение йодного числа реакционной смеси.

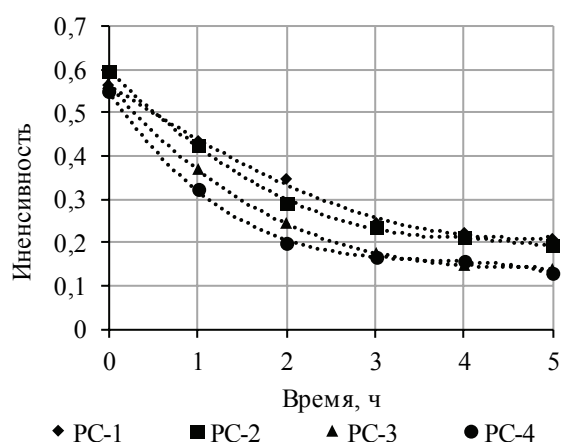


Рис. 3. Зависимость интенсивности ИК-полосы винильной группы от времени синтеза

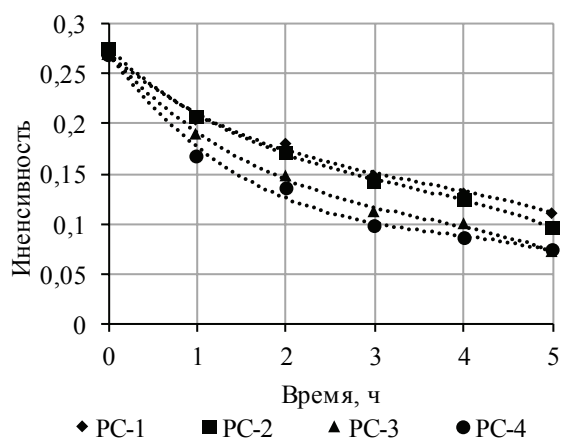


Рис. 4. Зависимость интенсивности ИК-полосы транс-этиленовой группы от времени синтеза

При производстве НПС необходимо иметь возможность регулировать температуру размягчения под конкретное применение. Температуру размягчения можно изменять, варьируя условия синтеза или условия выделения целевой фракции из реакционной смеси. Очевидно,

второй способ является более экономичным, поэтому нами было изучено влияние температуры перегонки реакционной смеси на температуру размягчения и свойства остающейся в кубе НПС.

Выделение НПС из реакционной смеси осуществляли путем отгона непрореагировавших углеводородов при остаточном давлении 10 мм рт. ст. и барботаже аргоном. Выход продукта определяли как отношение его массы к массе реакционной смеси, загруженной в колбу в начале перегонки.

На рис. 5 представлены зависимости выхода и свойств НПС от температуры перегонки реакционной смеси РС-1. Плотность определяли по ГОСТ 15139-69 с помощью измерителя плотности и аналитических весов *XS 105 DU*, температуру размягчения ($t_{\text{разм}}$) по методу кольца и шара определяли на приборе КИШ-20 согласно ГОСТ 11506-73.

Из графиков видно, что при увеличении температуры перегонки реакционной смеси повышается температура размягчения НПС, а выход ее при этом снижается. ИЧ и плотность мало зависят от температуры перегонки, а определяются скорее условиями синтеза.

Сравнивая дифференциальные кривые фракционного состава (рис. 6), полученные методом имитированной дистилляции отгонов реакционной смеси РС-1 по *ASTDM 2887*, можно видеть, что при снижении температуры перегонки от 220 до 200°C часть жидкой фракции, относящейся к низкомолекулярным полимерам, остается в нефтеполимерной смоле и выступает в роли пластификатора, обуславливая снижение температуры ее размягчения.

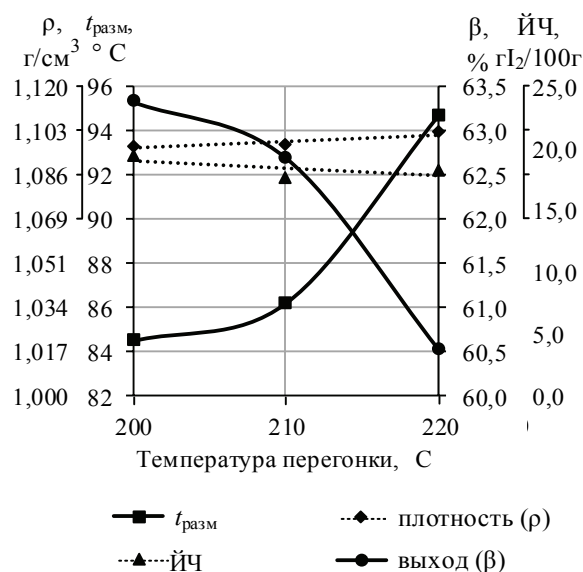


Рис. 5. Зависимость свойств и выхода НПС от температуры перегонки реакционной смеси РС-1

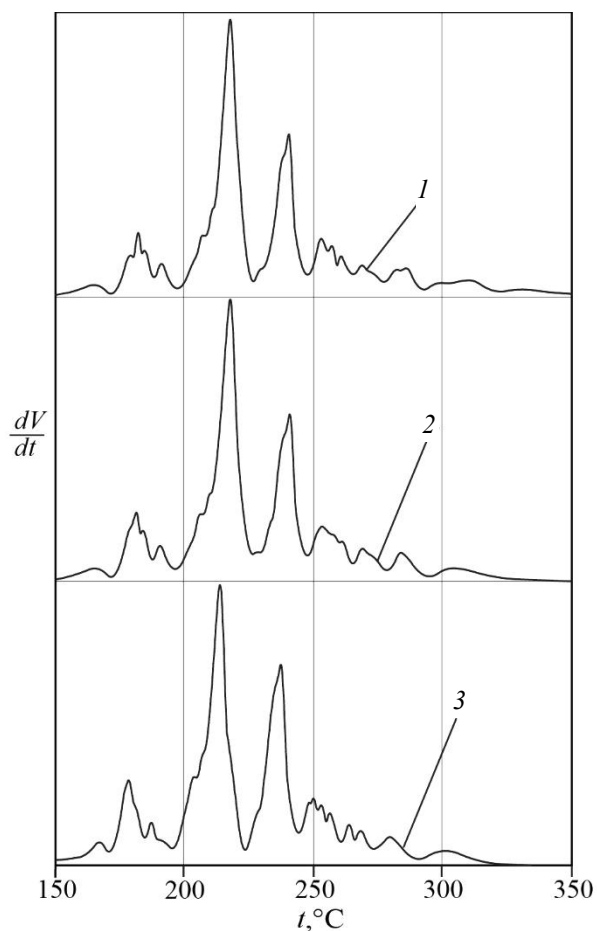


Рис. 6. Дифференциальная характеристика фракционного состава дистиллятов РС-1: температура перегонки (t): 1 – 220°C; 2 – 210°C; 3 – 200°C

Из представленных кривых фракционного состава видно, что эта фракция выкипает в интервале температур 320–340°C.

Аналогичные исследования были проведены при выделении НПС из реакционных смесей, полученных в других условиях, что в результате позволило оценить влияние условий синтеза на выход НПС с заданной $t_{\text{разм}}$. Зависимости температуры размягчения НПС от выхода имеют линейный характер (рис. 7). Они весьма близки для синтезов, проводившихся в инертной и воздушной атмосферах. Интересно, что повышение давления воздуха в реакторе с 1 до 15 бар незначительно влияло на выход нефтеполимерной смолы, в отличие от данных источника [1]. Введение катализатора в синтез РС-4, напротив, приводило к заметному снижению выхода НПС. Объясняется это тем, что катализатор ускоряет образование первичных радикалов, из-за чего их концентрация в реакционной смеси возрастает и они инициируют одновременный рост большого числа полимерных цепей. В результате средняя молекулярная масса и, как следствие, температура размягчения НПС снижаются.

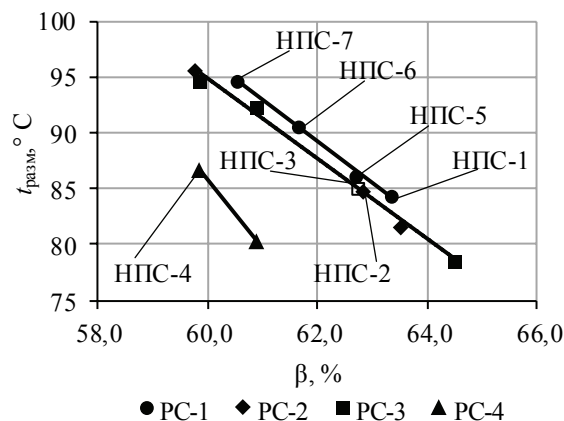


Рис. 7. Зависимость температуры размягчения НПС от выхода

Оценку влияния условий получения на свойства НПС проводили для образцов с приблизительно одинаковой температурой размягчения. В качестве такой температуры приняли 85°C.

В табл. 4 представлены характеристики анализируемых образцов смол.

Как видно из табл. 4, йодное число образцов НПС, полученных в атмосфере воздуха, ниже, чем у образца, синтезируемого в инертной атмосфере. При этом добавление катализатора в реакционную смесь позволяет достичь самой низкой степени неопределенности целевого продукта. Плотности НПС и дистиллятов, отогнанных из реакционных смесей, варьируется незначительно.

Таблица 4

Влияние условий получения НПС на их свойства

НПС	РС	$t_{\text{разм}}$, °C	ЙЧ, г I ₂ /100 г	ρ НПС, г/см ³	ρ дистиллята, г/см ³
НПС-1	1	84,5	19,4	1,0967	0,9844
НПС-2	2	84,8	14,1	1,0996	0,9858
НПС-3*	3	85	14,6	–	–
НПС-4	4	86,8	11,0	1,0995	0,9896

*Результат интерполяции экспериментальной зависимости ЙЧ от $t_{\text{разм}}$.

Ряд образцов НПС с различными температурами размягчения, синтезированных в инертной атмосфере, исследовали в качестве мягчителей ненаполненных резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 (табл. 5). НПС вводили в количестве 1,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. В качестве образца сравнения использовали резиновые смеси без мягчителя и с промышленной стирол-инденоксовой смолой (СИС).

Таблица 5

Испытания НПС в ненаполненных резиновых смесях

Свойство	Без смолы	СИС	НПС-5	НПС-6	НПС-7
Температура размягчения, °С	–	93,0	86,2	90,6	94,7
ЙЧ НПС, г I ₂ /100 г	–	15,0	17,6	18,6	18,1
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	12,4	10,9	8,8	7,6	9,4
Коэффициент релаксации, %	70,2	80,7	76,1	80,3	85,1

Введение нефтеполимерных смол в сырые резиновые смеси приводит к снижению вязкости по Муни, что будет улучшать перерабатываемость смеси, а также способствовать растеканию резиновой смеси под действием сдвигающего напряжения.

Причем все рассматриваемые НПС в большей степени снижают вязкость по Муни, чем промышленная СИС. Наименьшее значение вязкости по Муни имеет резиновая смесь, содержащая НПС-6 с температурой размягчения 90,6°С. Коэффициент релаксации резиновой смеси после введения нефтеполимерных смол увеличивается по сравнению с коэффициентом релаксации смеси без смол. В то же время, НПС-5 уступает по этому показателю СИС, а смола НПС-6 имеет значение коэффициента релаксации на уровне СИС. Самый высокий коэффициент релаксации у резиновой смеси, содержащей в своем составе смолу НПС-7, которая имеет наибольшую температуру размягчения среди испытываемых образцов смол. Выявлено, что НПС с большей температурой размягчения оказывают более существенное влияние на протекание релаксационных процессов в объеме эластичной матрицы. Согласно ГОСТ 54552-2011 коэффициент релаксации является критерием оценки перерабатываемости каучуков и резиновых смесей, характеризует процент снижения вращающего момента за 1 с, т.е. возвращение макромолекул каучука в первоначальное состояние после снятия прилагаемого напряжения.

Заключение. Изучены закономерности термической полимеризации тяжелой пиролизной смолы, получаемой на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан». Установлено следующее:

- уменьшение концентрации двойных связей в ходе синтеза НПС удовлетворительно описывается кинетикой радикально-цепных реакций и связано в первую очередь с превращениями производных стирола и других алкилароматических соединений;

- скорость расщепления двойных связей при проведении синтеза в атмосфере воздуха выше, чем в инертной атмосфере, однако выход НПС несколько меньше;

- при проведении синтеза в воздушной атмосфере в присутствии катализатора образования первичных радикалов скорость превращения двойных связей выше чем без катализатора, но выход НПС ниже;

- изменяя долю отгона низкомолекулярных полимеров при выделении смолы из реакционной смеси, можно варьировать температуру размягчения НПС в широких пределах, при сохранении ее пластифицирующих свойств по отношению к резине. ЙЧ и плотность НПС определяются в большей мере условиями ее синтеза.

Разработан способ получения нефтеполимерной смолы с заданными свойствами из отечественного сырья – тяжелой смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан». НПС может использоваться в качестве мягчителя для эластомерных композиций.

Литература

1. Думский Ю. В., Но Б. Г., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. 312 с.
2. Исследование процесса получения нефтеполимерных смол термической полимеризацией жидких побочных продуктов пиролиза / Б. И. Машкин [и др.] // Пластификаторы и воски. 1978. № 5. С. 102–106.
3. Жоров Ю. М. Кинетика промышленных органических реакций: справ. изд. М.: Химия, 1989. 384 с.

References

1. Dumskiy Ju. V., No B. G., Butov G. M. *Khimiya i tekhnologiya neftepolimernykh smol* [Chemistry and technology of petroleum polymer resins]. Moscow, Khimiya Publ., 1999. 312 p.
2. Mashkin B. I., Varshaver E. M., Dumskiy Ju. V., Kozodoy L. V., Kashkina M. V., Mel'nikova R. A. Investigation of the process of obtaining petroleum polymer resins by thermal polymerization of liquid pyrolysis by-products. *Plastifikatory i voski* [Plasticizers and waxes], 1978, no. 5, pp. 102–106 (In Russian).

3. Zhorov Ju. M. *Kinetika promyshlennykh organicheskikh reaktsiy* [Kinetics of industrial organic reactions]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 384 p.

Информация об авторах

Юсевич Андрей Иосифович – кандидат химических наук, заведующий кафедрой нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: usevich@mail.ru

Трусов Кирилл Игоревич – магистрант кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: trusov2269@gmail.com

Перфильева Светлана Александровна – начальник испытательного сектора. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, 2, Республика Беларусь). E-mail: perfileva.svetlana@bk.ru

Шашок Жанна Станиславовна – 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: shashok@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

Yusevich Andrey Iosifovich – PhD (Chemistry), Head of the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usevich@mail.ru

Trusov Kirill Igorevich – Master's degree student, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: trusov2269@gmail.com

Perfil'yeva Svetlana Aleksandrovna – Head of the Testing Sector. JSC "Belshina" (2, Minskoye shosse str., 213824, Bobruysk, Republic of Belarus). E-mail: perfileva.svetlana@bk.ru

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

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

Поступила 23.10.2017

БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 628.356+574.64

А. В. Игнатенко

Белорусский государственный технологический университет

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕТОДОВ БИОТЕСТИРОВАНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Проведена сравнительная оценка чувствительности определения тяжелых металлов (ТМ) в водных средах с помощью методов биотестирования выживаемости и подвижности клеток микроводоросли *E. gracilis*, а также тепловыделения бактерий *B. subtilis* и их протопластов.

Показано, что токсичность ТМ при биотестировании подвижности и выживаемости клеток *E. gracilis* снижается в ряду $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$. Тест-культура клеток *E. gracilis* обладает чувствительностью к ТМ на уровне 10^{-10} – 10^{-7} М, что значительно превышает их ПДК. Для экологического мониторинга уровня загрязненности водных сред ТМ и их детоксикации лучше использовать тест подвижности клеток, так как он обладает более высокой чувствительностью к малым концентрациям ТМ и меньшей длительностью анализа (15 мин), чем тест на выживаемость клеток (24 ч).

Анализ эффективности детоксикации сточных вод (СВ) г. Орши методом биотестирования подвижности клеток показал, что она составляет 76,8%.

Использование протопластов бактерий *B. subtilis* позволяет повысить чувствительность обнаружения токсичных ТМ на 2 порядка по сравнению с исходными бактериями и на порядок по сравнению с методом биотестирования подвижности клеток *E. gracilis*.

Биотестирование двигательной активности клеток микроводоросли *E. gracilis* или тепловыделения протопластов бактерий дает возможность наблюдать как активирующий, ингибирующий, так и токсичный эффекты в зависимости от дозы ТМ. Это позволяет повысить чувствительность и сократить длительность биологического мониторинга безопасности и качества детоксикации сточных вод очистных сооружений.

Ключевые слова: тяжелые металлы, токсичность, биотестирование, чувствительность, клетки микроводоросли, подвижность, выживаемость, бактерии, протопласты, тепловыделение.

A. V. Ignatenko

Belarusian State Technological University

COMPARATIVE ANALYSES OF SENSITIVITY FOR METHODS OF HEAVY METALS TOXICITY BIOTESTING

It was described a comparative estimation of sensitivity of heavy metals (HM) determination in water media by biotesting methods of survival and motility of unicell organism microalgae *E. gracilis* and heat production of bacteria *B. subtilis* and their protoplasts.

It was shown, that toxicity of heavy metals at biotesting of survival and motility of *E. gracilis* cells are decreased in the row $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$. Test-culture *E. gracilis* has sensitivity to the HM at the level of 10^{-10} – 10^{-7} M, that much lower than limited level of their concentration. For ecological monitoring of HM in water media and their detoxification is better to use the motility test because it has higher sensitivity to HM and lower time for testing (15 min) instead of 24 h in survival test.

Analysis of waste water treatment at Orsha station by biotesting of *E. gracilis* cell's motility showed that the efficiency of water detoxification was 76.8%.

Application of bacteria *B. subtilis* protoplasts for biotesting of toxic HM let to increase the sensitivity of their determination at one – two levels in comparison with bacterial and microalgae cells.

Biotesting of *E. gracilis* cells motion activity or heat production of bacterial protoplast makes it possible to observe activation, inhibition or toxic effects depending on dose of HM. It allows to increase the sensitivity and decrease the duration of biological monitoring, to control the quality of detoxification and safety of water at waste water treatment plants.

Key words: heavy metals, toxicity, biotesting, sensitivity, microalgae, motility, survival, bacteria, protoplasts, heat production.

Введение. Сброс в окружающую среду со сточными водами опасных и устойчивых к разрушению ксенобиотиков приводит к их накоплению в низших организмах и передаче по трофическим путям растениям, животным и человеку.

Одними из опасных и часто встречаемых загрязнителей сточных вод (СВ) являются тяжелые металлы (ТМ) и их соединения. ТМ не разрушаются в природе, а перераспределяются между свободной и связанной формами, обладающими разной степенью токсичности для живых организмов. Наиболее активные ТМ наряду с другими экотоксикантами обладают абсорбируемыми свойствами при концентрациях 100–1 мкг/л и ниже [1].

Оценка качества и безопасности окружающей среды является одним из актуальных направлений биоаналитики.

Показатель токсичности служит основной характеристикой экологической безопасности сточных вод и оценки эффективности работы очистных сооружений.

При экологическом контроле токсичности СВ решается ряд экспериментальных задач: обнаружение, идентификация, количественное определение содержания загрязнителей, оценка уровня их опасности.

Существует два основных подхода для решения данных задач – физико-химический и биологический. В настоящее время наиболее широко используется физико-химический подход. К его недостаткам относится невозможность оценить общий уровень опасности сред с большим количеством загрязнителей, а также высокая стоимость анализов, которая для отдельных супертоксиантов (диоксины) может достигать 2 тыс. долл. США/анализ.

Достоинством биологического подхода является способность быстрого и дешевого обнаружения вредных загрязнителей и оценка уровня безопасности среды. К его недостаткам относится сложность идентификации и количественной оценки содержания опасных веществ.

Создание простых и дешевых экспресс-методов экологического контроля уровня загрязненности СВ и оценки эффективности их очистки является одним из важных направлений прикладной эковиотехнологии и биоаналитики.

Биотестирование – один из простых и доступных способов обнаружения присутствия опасных веществ в СВ [2].

Для его использования на практике необходимо предварительно провести выбор тест-культуры, тест-функции и дешевого способа регистрации анализируемого показателя в изучаемом объекте.

Для биотестирования качества и безопасности СВ и оценки эффективности их очистки целесообразнее использовать одноклеточные организмы. Они удобны для применения, проявляют более высокую чувствительность к различным ксенобиотикам, по сравнению с многоклеточными организмами, быстрее размножаются и их использование на практике менее затратно по сравнению с животными и растениями.

Тест-организмы должны отвечать ряду требований, включающих: доступность, легкость культивирования, непродолжительный жизненный цикл развития, высокую чувствительность.

В качестве одноклеточных тест-культур часто применяют эукариотические и прокариотические микроорганизмы – простейшие, микроводоросли, бактерии. Их использование позволяет охарактеризовать качество и безопасность СВ на всех стадиях работы очистных сооружений, тогда как биотестирование с помощью многоклеточных организмов (рыбы, дафнии и др.) применяется при малых концентрациях токсикантов, например на заключительных стадиях водоочистки, из-за их гибели в неочищенных СВ.

Одним из важных вопросов биотестирования безопасности СВ является выбор биомаркерных функций и ответных реакций клеток на отдельные загрязнители.

Основные критерии, которым должна отвечать тест-реакция: достаточная чувствительность к изучаемому фактору; экспрессность анализа; интегральность ответа; отсутствие необходимости в специальном оборудовании и высокой квалификации персонала.

В качестве тест-функции для диагностики присутствия опасных веществ чаще всего используется показатель гибели клеток, связанный с индексом токсичности СВ (T_1 , %):

$$T_1 = (N_0 - N_t) / N_0 \cdot 100\%, \quad (1)$$

где N_0 , N_t – начальное и конечное число жизнеспособных клеток.

О степени опасности веществ судят по величине летальной дозы LD_{50} , вызывающей гибель 50% тест-культуры. В этом случае гибель организмов наблюдается при больших концентрациях и времени воздействия токсичных веществ.

Это не всегда удобно для текущего экспресс-контроля процессов водоочистки, поэтому наряду с летальной дозой применяются эффективные дозы (ED_{20} , ED_{50} и др.) и индексы токсичности, определяемые по изменению интегральных показателей, характеризующих жизнеспособность тест-организмов: дыхание, тепловыделение, подвижность, биолюминесценция и др.

Индекс токсичности в этом случае определяется как

$$T_2 = (P_0 - P_t) / P_0 \cdot 100\%, \quad (2)$$

где P_0 , P_t – значения показателей жизнеспособности клеток до и после воздействия анализируемого фактора в течение определенного времени.

Индекс токсичности T_2 характеризует начальные процессы нарушения жизнеспособности и гибели клеток, проявляющиеся при меньших концентрациях токсикантов и за более короткие промежутки времени.

Для сокращения длительности анализа в этом случае необходимо подбирать тест-организмы и тест-функции с максимальной чувствительностью к действующему фактору и минимальным временем его проявления.

Устойчивое обнаружение опасных ксенобиотиков методом биотестирования возможно, если порог чувствительности тест-культур как минимум на порядок ниже, чем значения ПДК веществ. Это может быть основным критерием отбора тест-объектов по чувствительности.

Для выбора способа водоочистки и контроля детоксикации СВ желательно использовать методы биотестирования с длительностью анализа менее 0,5 ч, что может служить критерием отбора методов по длительности измерений.

Основная часть. Цель работы – выбор метода биотестирования низких концентраций токсичных металлов в водных средах.

Объектом исследования служили модельные растворы ТМ: сульфатов Zn^{2+} , Cd^{2+} , ацетата Pb^{2+} , в концентрациях 10^{-11} – 10^{-1} М, а также СВ очистной станции г. Орши (рН 7,2–7,6), загрязненные ТМ, на разных стадиях водоочистки.

Пробы СВ отбирали в соответствии с ПНД Ф 12.15.1.-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод». Отобранные образцы фильтровали через бумажный фильтр и использовали для биотестирования их токсичности.

Уровень токсичности анализируемых образцов определяли методами биотестирования подвижности, выживаемости и тепловыделения клеток и протопластов.

В качестве тест-объектов использовали: трехсуточную культуру клеток микроводоросли *E. gracilis* и суточную культуру бактерии *B. subtilis* 168 из коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии БГТУ.

Клетки микроводоросли выращивали на минеральной питательной среде Лозино-Лозинского на свету при освещенности 1000 лк [3].

Суточную культуру бактерий *B. subtilis* 168 получали выращиванием в полноценной пеп-

тонно-дрожжевой питательной среде при рН 7,2 и доводили до логарифмической фазы роста.

Поскольку жизнеспособность клеток зависит от времени воздействия ксенобиотика и его концентрации, для выбора удобного способа обнаружения токсичных ТМ была проведена оценка чувствительности методов биотестирования ТМ по выживаемости и подвижности клеток *E. gracilis* в зависимости от концентрации ТМ.

Выживаемость клеток *E. gracilis* определяли после 24 ч выдерживания в растворах ТМ заданной концентрации, подсчета количества подвижных и неподвижных клеток под микроскопом Бимам Р-11 и расчета индекса токсичности T_1 по формуле (1).

Биотестирование подвижности клеток *E. gracilis* проводили, как описано ранее [3].

Индекс токсичности T_2 рассчитывали по формуле (2) с учетом, что P_0 , P_t – характеризуют подвижность тест-культуры клеток в контрольной и анализируемой средах после 15 мин выдержки в них.

Для получения протопластов бактерий *B. subtilis* клетки осаждали центрифугированием при 6000 об./мин в течение 10 мин.

Осадок переносили в жидкую гипертоническую среду (ГС), в качестве которой использовали глюкозосолевую среду М9Г с добавкой 0,6 М сахарозы в качестве осмотического стабилизатора.

Протопласты Гр(+) бактерий *B. subtilis* получали путем обработки клеток в логарифмической фазе роста раствором лизоцима в ГС в течение 30 мин при 30°C, после чего их отмывали от реагентов центрифугированием в ГС при 6000 об./мин, 10 мин [4].

Для анализа влияния токсичных ТМ на клетки и протопласты бактерий к 0,9 мл тест-культур добавляли 0,1 мл соли ТМ и регистрировали кинетику тепловыделения образцов на микрокалориметре МКМ-Ц при 30°C.

Для количественной характеристики порога чувствительности тест-культур к ТМ использовали значения показателя $ЕС_{мин}$, которое определяли при уровне изменения подвижности, выживаемости или тепловыделения клеток, равном $\pm 20\%$ от измеряемой величины в контрольной среде.

Полученные данные обрабатывали статистически в трехкратной повторности с использованием программного обеспечения Microsoft Excel.

Микроводоросль *E. gracilis* является одним из широко распространенных и доступных гидробактериот, обладающих миксотрофным способом питания, и проявляющих высокую чувствительность к тяжелым металлам.

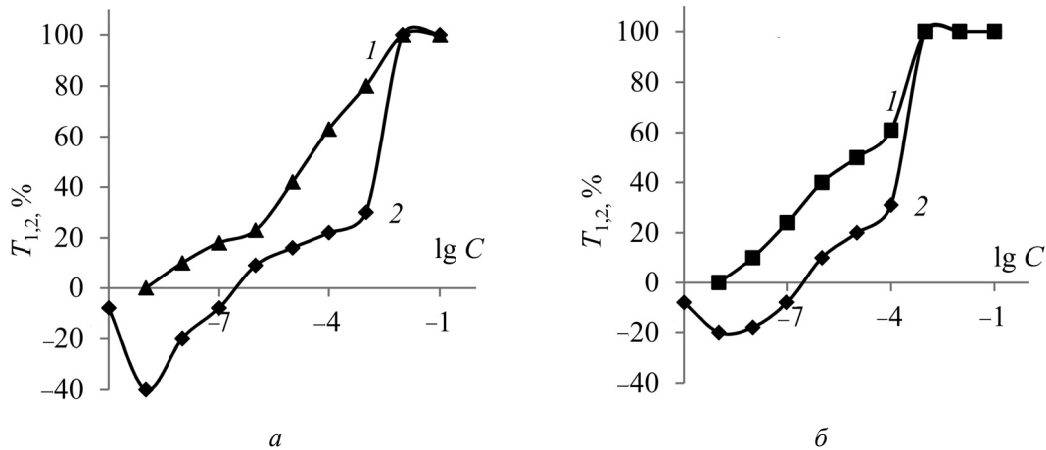


Рис. 1. Биотестирование токсичности ионов Pb^{2+} (а) и Cd^{2+} (б) на клетках *E. gracilis*: 1 – по выживаемости; 2 – по подвижности клеток

Гибель клеток в присутствии токсичных веществ зависит от дозы влияющего фактора и определяется в первом приближении зависимостью

$$N_t = N_0 \cdot \exp(-k \cdot C \cdot t), \quad (3)$$

где k – удельная константа скорости гибели клеток; C – концентрация токсичного вещества; t – время его действия.

На рис. 1 представлены зависимости изменения индексов токсичности T_1 и T_2 от концентрации ионов Pb^{2+} (а) и Cd^{2+} (б) в полулогарифмических координатах.

Как видно из рис. 1 а, при биотестировании подвижности и выживаемости клеток изменение индексов токсичности T_1, T_2 для ионов Pb^{2+} нелинейно зависело от $\lg C$ в изучаемом диапазоне концентраций и имело различный характер проявления.

Для выживаемости тест-культуры *E. gracilis* наблюдался двухстадийный характер изменения индекса T_2 от $\lg C$ (рис. 1 а, кривая 1). При концентрациях Pb^{2+} 10^{-9} – 10^{-6} М отмечалось увеличение числа погибших клеток на 20%. При концентрациях выше 10^{-6} М количество погибших клеток резко возрастало и линейно зависело от $\lg C$ в диапазоне концентраций 10^{-6} – 10^{-2} М.

При анализе подвижности *E. gracilis* наблюдался трехстадийный характер действия ТМ (рис. 1 а, кривая 2). При концентрациях Pb^{2+} 10^{-10} – 10^{-7} М отмечался эффект активации

движения клеток, что указывает на их переход в стрессовое состояние. При этом в диапазоне концентраций Pb^{2+} 10^{-10} – 10^{-9} М гибели клеток *E. gracilis* не наблюдалось.

Дальнейшее увеличение концентрации Pb^{2+} в водной среде от 10^{-6} до 10^{-3} М приводило к снижению подвижности, изменению характера движения клеток с поступательного на вращательное. Концентрации Pb^{2+} выше 10^{-3} М приводили к резкому снижению подвижности *E. gracilis* и массовой гибели гидробионта.

Аналогичные данные были получены для ионов Cd^{2+} (рис. 1, б), с той разницей, что эффект активации подвижности клеток наблюдался слабее и эффект гибели клеток был выражен сильнее, чем для ионов Pb^{2+} , в области концентраций 10^{-9} – 10^{-6} М, а эффект резкого падения подвижности тест-культуры отмечался при более низких концентрациях (10^{-4} М).

Полученные результаты оценки токсичности ТМ по их влиянию на подвижность клеток *E. gracilis* представлены в табл. 1. Анализ табл. 1 показывает, что ионы тяжелых металлов можно расположить в ряд по степени изменения токсичности: $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$.

Наибольшую чувствительность клетки *E. gracilis* проявляли к ионам Cd^{2+} .

В табл. 2 приведены результаты оценки токсичности ТМ по выживаемости клеток *E. gracilis*.

Таблица 1

Влияние ионов тяжелых металлов на показатели $EC_{мин}$, EC_{50} , EC_{100} при биотестировании подвижности клеток *E. gracilis*

Вид ТМ	ПДК, мг/л [1]	Концентрации ТМ, моль/л		
		$EC_{мин}$	EC_{50}	EC_{100}
Zn^{2+}	0,05	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-8}$	$(5,1 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(7,2 \pm 0,5) \times 10^{-2}$
Pb^{2+}	0,01	$(5,3 \pm 0,3) \times 10^{-10}$	$(3,2 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(5,3 \pm 0,4) \times 10^{-3}$
Cd^{2+}	0,001	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-9}$	$(5,7 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$

Таблица 2

Влияние ионов тяжелых металлов на показатели $LC_{мин}$, LC_{50} , LC_{100} при биотестировании выживаемости клеток *E. gracilis*

Вид ТМ	ПДК, мг/л [1]	Концентрации ТМ, моль/л		
		$LC_{мин}$	LC_{50}	LC_{100}
Zn^{2+}	0,05	$(5,1 \pm 0,3) \times 10^{-7}$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(2,5 \pm 0,3) \times 10^{-3}$
Pb^{2+}	0,01	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-7}$	$(3,4 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-3}$
Cd^{2+}	0,001	$(6,0 \pm 0,5) \times 10^{-8}$	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-3}$

Ряды изменения токсичности, полученные двумя методами, совпадают. Метод выживаемости клеток более чувствителен к высоким концентрациям ТМ, тогда как изменение подвижности клеток проявляет большую чувствительность к низким концентрациям ТМ.

Использованные методы биотестирования токсичности ТМ по подвижности и выживаемости клеток *E. gracilis* указывают на их достаточно высокую чувствительность к ионам ТМ, регистрируемую на уровне 10^{-10} – 10^{-7} М.

Следует отметить, что метод анализа подвижности клеток характеризует состояние их биоэнергетики и отражает начальные процессы воздействия ионов ТМ на клетки и включение систем их репарации, в то время как тест на выживаемость определяет конечное состояние всех систем жизнедеятельности клеток *E. gracilis*. В этой связи он более точно отражает токсичность водной среды. Однако для экологического мониторинга уровня загрязненности водных сред лучше использовать тест подвижности клеток. Он обладает более высокой чувствительностью к низким концентрациям ТМ и меньшей длительностью анализа (15 мин), тогда как тест на выживаемость клеток требует 24 ч. Кроме того, метод биотестирования подвижности клеток *E. gracilis* позволяет определить активирующий, ингибирующий и токсичный эффекты в зависимости от дозы ТМ.

Наряду с методом биотестирования токсичности ТМ по подвижности и выживаемости клеток микроводоросли *E. gracilis* в работе был также проведен анализ чувствительности бактерий и протопластов к токсичным ТМ методом биокалориметрии [4].

Биокалориметрия – один из немногих универсальных методов анализа жизнедеятельности живых организмов, позволяющих определять присутствие опасных веществ в анализируемых средах, независимо от их агрегатного состояния, а также изучать механизмы действия данных веществ на всех уровнях организации живых организмов.

Энергетический метаболизм бактерий является наиболее чувствительной мишенью действия ксенобиотиков на клетки, поскольку их

система биоэнергетики расположена на бактериоплазматической мембране. Удаление клеточной стенки бактерий делает их еще более уязвимыми к опасным веществам.

Поскольку тепловыделение организмов характеризует степень их жизнеспособности, это позволяет определить индекс токсичности T_3 по формуле (2), с учетом, что P_0 , P_i характеризуют мощность тепловыделения клеток или протопластов до и после воздействия ТМ.

На рис. 3 приведены результаты сравнительного анализа индекса токсичности ионов Cd^{2+} при действии на протопласты и клетки *B. subtilis* 168. Как видно из рис. 3, протопласты бактерий *Bacillus subtilis* обладают на два порядка более высокой чувствительностью к ионам Cd^{2+} , чем исходные клетки, и на порядок чувствительнее метода биотестирования подвижности клеток *E. gracilis* (табл. 1). Метод биокалориметрии позволил зарегистрировать эффект активации тепловыделения протопластов при концентрации Cd^{2+} 10^{-11} – 10^{-9} М.

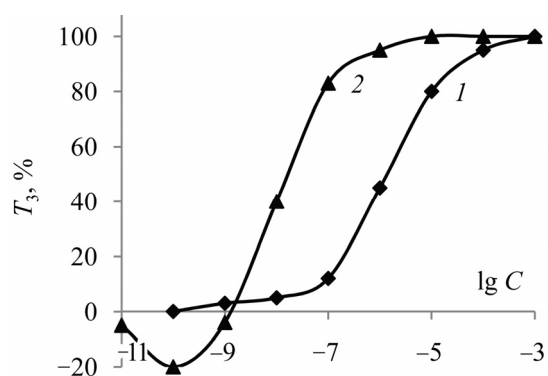


Рис. 2. Зависимость изменения индекса токсичности T_3 от логарифма концентрации ионов Cd^{2+} для клеток (1) и протопластов (2) *B. subtilis* 168

Дальнейшее увеличение содержания ТМ в водной среде до 10^{-5} М приводило к снижению уровня тепловыделения протопластов и их гибели.

Высокая чувствительность протопластов к ионам ТМ указывает на целесообразность их применения в биоаналитике в качестве простого

и удобного тест-объекта для контроля процессов очистки СВ от токсичных ТМ.

Длительность биокалориметрического метода анализа – 20 мин. Он, как и метод биотестирования подвижности клеток, может быть использован для экспресс-оценки токсичности СВ и их детоксикации. Вместе с тем метод биокалориметрии требует специального оборудования, что снижает его практическую ценность по сравнению с методом биотестирования подвижности клеток.

В табл. 3 приведены результаты оценки токсичности СВ очистных сооружений г. Орши, загрязненных Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} (0,02–0,30 мг/дм³), методом биотестирования подвижности клеток.

Таблица 3

Оценка токсичности сточных вод на очистных сооружениях г. Орши методом биотестирования подвижности клеток *E. gracilis* (рН 7,6)

№	Образцы	T , %
1	Вход на очистные сооружения	39,6 ± 1,8
2	Первичный отстойник	37,4 ± 2,5
3	Аэротенк	22,1 ± 2,3
4	Вторичный отстойник	9,2 ± 0,9

Как видно из табл. 3, токсичность СВ г. Орши изменяется от 39,6% до 9,2%. При $T \leq 10\%$, СВ могут рассматриваться как нетоксичные; при $10\% \leq T \leq 20\%$ – как слаботоксичные; при $20\% \leq T \leq 50\%$ – как среднетоксичные; при $T > 50\%$ – как высокотоксичные [3]. Полученные данные характеризуют очищенные СВ как нетоксичные и допустимые для сброса в окружающую среду. Эффективность детоксикации СВ г. Орши составляет 76,8%. Основной вклад в детоксикацию СВ вносят аэротенк и вторичный отстойник.

Полученные результаты указывают на то, что тест-культура и метод подвижности клеток

E. gracilis могут быть использованы для оценки уровня токсичности СВ городских очистных сооружений.

Заключение. В работе проведен сравнительный анализ чувствительности обнаружения отдельных ТМ с помощью методов биотестирования подвижности и выживаемости тест-культуры клеток микроводоросли *E. gracilis*, а также тепловыделения бактерий *B. subtilis* и их протопластов.

Показано, что клетки микроводоросли *E. gracilis* обладают чувствительностью к изученным ТМ на уровне 10^{-10} – 10^{-7} М, что значительно превышает их ПДК.

При использовании в качестве тест-функции подвижности клеток длительность анализа составляет 15 мин, а в случае биотестирования выживаемости клеток – 24 ч.

Анализ процессов очистки СВ на очистных сооружениях г. Орши методом биотестирования подвижности клеток *E. gracilis* показал, что эффективность детоксикации СВ составляет 76,8%.

Двигательная активность клеток является одним из простых и информативных показателей, реагирующих на присутствие токсичных ТМ в водной среде при низких концентрациях и на ранних стадиях их воздействия.

Использование протопластов бактерий *B. subtilis* позволяет повысить чувствительность обнаружения токсичных ТМ на 2 порядка по сравнению с исходными бактериями и на порядок по сравнению с методом биотестирования двигательной активности микроорганизмов.

Биотестирование подвижности клеток микроводоросли *E. gracilis* и тепловыделения протопластов бактерий *B. subtilis* дает возможность наблюдать как активирующий, ингибирующий, так и токсичный характер действия ТМ в зависимости от их дозы. Это позволяет повысить чувствительность и сократить длительность анализа безопасности СВ и оценки качества их детоксикации на очистных сооружениях.

Литература

1. Афанасьев Ю. А., Фомин С. А. Мониторинг и методы контроля окружающей среды: учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1. М.: МНЭПУ, 1998. 208 с.
2. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование / под ред. О. П. Мелеховой, Е. И. Егоровой. М.: Издат. центр «Академия». 2010. 288 с.
3. 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.
4. Игнатенко А. В. Сенсорный контроль качества пищевых продуктов. Лабораторный практикум. Минск: БГТУ, 2008. 186 с.

References

1. Afanas'yev Yu. A., Fomin S.A. *Monitoring i metody kontrolya okruzhayushchey sredy* [Monitoring and methods of environment control]. Moscow, MNEPU Publ., 1998. 208 p.

2. Melekhova O. P., Egorova E. I. *Biologicheskiy control' okruzhayushchey sredy: bioindikatsiya i biotestirovaniye* [Biological control of environment: bioindication and biotesting]. Moscow, Izd. tsentr "Academiya" Publ., 2010. 288 p.

3. Sazanovets M. A., Ignatenko A. V. Detoxification analysis of aquatic environment with biological testing method. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], no. 4: Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, 2014, pp. 179–182 (In Russian).

4. Ignatenko A. V. *Sensornyy control' kachestva pishchevykh produktov. Laboratornyy praktikum* [Sensory control of foodstuff's quality. Laboratory practice]. Minsk, BGTU Publ., 2008. 186 p.

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 20.10.2017

УДК 630*411:636.087.24

И. Н. Кузнецов¹, Т. В. Шкодов², Н. С. Ручай¹¹Белорусский государственный технологический университет²ПРУП “Белкоммунпроект”**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ
И ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ПРЕДОБРАБОТКИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД
ГОРОДСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БИОГАЗА**

Исследовано влияние предварительной ультразвуковой (УЗ) и ферментативной обработки осадков городских очистных сооружений на выход биогаза при анаэробном сбраживании. Показана возможность интенсификации процесса генерации биогаза с увеличением его выхода в 1,5 раза при УЗ-обработке и 1,3 раза при ферментативном воздействии на компоненты осадков. Предложено совмещение процессов ферментативной обработки и преацидификации осадков при температуре 50°C.

Предварительная обработка осадков уменьшает продолжительность анаэробного процесса с 17 до 14 и 10 сут соответственно при ферментативной и ультразвуковой обработке, а также повышает степень трансформации сухих веществ осадков соответственно с 37 до 39 и 44%.

Ключевые слова: осадки сточных вод, биогаз, ультразвуковая обработка, UASB-реактор, ферментативная обработка, преацидификация.

I. N. Kuznetsov, T. V. Shkodov, N. S. Ruchay

Belarusian State Technological University

PRUE “Belkommunproekt”

**EFFECTIVITY OF ULTRASONIC AND ENZYMATIC PRETREATMENT
OF SLUDGES FOR MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT
PLANT RESEARCH**

The influence of ultrasonic and enzymatic pretreatment of raw and active sludge with on biogas production during the anaerobic fermentation were developed. The possibility of intensification biogas generation with increasing its yield in 1.5 and 1.3 times during the ultrasonic and enzymatic treatment respectively were shown. Introduced a composition of enzymatic treatment and preacidification processes at 50°C.

Pretreatment of sewage sludges are decreases the period of anaerobic fermentation from 17 to 14 and 10 days respectively and increases the level of organic matter transformation from 37 to 39 and 44%.

Key words: sewage sludge, biogas, ultrasonic treatment, UASB-reactor, enzymatic treatment, preacidification.

Введение. Актуальность проблемы утилизации осадков городских очистных сооружений канализации обусловлена рядом причин, важнейшими из которых являются следующие: высокий уровень экологической опасности осадков, депонированных на полигонах, для окружающей среды; большие объемы обременительного отхода; отсутствие экономических технологий утилизации осадков; большие затраты на обезвоживание и обеззараживание осадков при складировании их на полигонах; необходимость максимально полного использования вторичных ресурсов для производства энергоносителей.

Наиболее перспективным методом переработки осадков является анаэробное сбраживание с получением источника энергии – биогаза. В современных условиях увеличение доли возобновляемой энергии является альтернативным путем обеспечения энергобезопасности госу-

дарства [1, 2]. Однако классический метод сбраживания осадков в метантенках отличается длительностью процесса, продолжительность которого в зависимости от температурного режима колеблется от 15 до 29 сут.

Это обстоятельство обуславливает необходимость интенсификации анаэробного процесса сбраживания осадков путем их предварительной обработки, обеспечивающей повышение биодоступности органических веществ и выхода биогаза.

Основная часть. Осадки очистных сооружений отличаются сложным составом и высокой влажностью (табл. 1). Общее количество сырого осадка и избыточного активного ила, образующихся при аэробной биологической очистке сточных вод в аэротенках, составляет 0,5–2,0% от объема сточных вод.

Сырой осадок содержит 2–5% сухих веществ (СВ), избыточный активный ил представляет собой биомассу микроорганизмов –

деструкторов загрязнений сточной воды и имеет влажность 99,0–99,7 %. Важнейшие различия в химическом составе осадков состоят в том, что основным компонентом СВ активного ила является белок, а сырой осадок содержит в значительном количестве целлюлозу, гемицеллюлозу. По механическому составу осадки представляют собой суспензию с высоким содержанием взвешенных веществ.

Известно, что лимитирующей стадией анаэробной переработки осадков является гидролиз взвешенных веществ, в связи с чем целесообразна предварительная подготовка осадков для обеспечения высокой степени (не менее 45%) трансформации органического вещества в биогаз.

Таблица 1
Состав осадков городских сточных вод,
% от сухих веществ

Компоненты	Сырой осадок	Активный ил
Органическое вещество	62,0–85,9	74,0–75,6
Зольность	38,0–55,1	24,5–26,2
Жиры (эфирорастворимые)	16,0–35,0	11,0–21,0
Белки	18,0–31,4	51–60
Углеводы	15,2–37,4	3,7–5,4
В том числе:		
α-целлюлоза	6,2–12,4	0,5–1,3
γ-целлюлоза	7,3–15,5	2,5–3,1
Общий азот	3,2–3,7	6,7–7,3
Общий фосфор	1,4–2,1	5,4–6,3

В экспериментах использовали сырой осадок (содержание сухих веществ 3,0–3,5%) и уплотненный избыточный активный ил (содержание сухих веществ 1,6–1,8%), полученные на очистных сооружениях ОАО «Слонимский водоканал». Исследованы ферментативный и ультразвуковой способы предварительной обработки осадков очистных сооружений.

Ультразвуковой обработке (УЗ-обработке) подвергали отдельно сырой осадок и уплотненный активный ил, а также их смесь в соотношении 1:1 по объему с использованием ультразвукового генератора УЗДН-2Т мощностью 400 Вт при частоте колебаний 22 кГц. Продолжительность УЗ-обработки проб осадков определялась количеством энергии, вводимой в пробу в расчете на единицу массы сухого вещества (СВ) осадков. Величину вводимой энергии изменяли в пределах 10 000–80 000 кДж/кг СВ осадков.

Количество вводимой энергии (E , кДж/кг СВ) рассчитывали по формуле

$$E = (N \cdot T \cdot 1000 \cdot 100) / (V \cdot p \cdot c),$$

где N – мощность ультразвукового генератора, Вт; T – продолжительность обработки, с; V – объем обрабатываемой пробы, дм^3 ; p – плотность суспензии, $\text{кг}/\text{м}^3$; c – содержание сухих веществ в суспензии, %.

Ферментативную обработку сырого осадка и уплотненного активного ила проводили с целью гидролитического расщепления полисахаридных компонентов с использованием следующих ферментных препаратов:

– Rovabio Excel AP (компания-поставщик «Адиссео»), основные ферменты – глюкоканаса, ксиланаса, целлюлаза;

– Pectinex 5XL (компания-поставщик ООО «Винхим»), основные ферменты – пектиназа, гемицеллюлаза, целлюлаза;

– Vegazim HC (компания поставщик ООО «ВКМ-сервис»), основные ферменты – гемицеллюлаза и целлюлаза.

В экспериментах использовали 1%-ные растворы ферментных препаратов, которые дозировали в количестве 0,25–1,0 см^3 раствора на 100 см^3 обрабатываемой пробы осадков. Продолжительность ферментативной обработки составляла 24 ч при температуре 50°C и естественной величине показателя pH осадков (6,5–6,8). Эффективность ультразвуковой обработки и гидролитического действия ферментов оценивали по увеличению показателя ХПК надосадочной жидкости (фугата), полученной разделением обработанных осадков центрифугированием с фактором разделения 5000 г в течение 20 мин.

Для определения показателя ХПК фугата осадков использовали прибор фирмы HANNA instruments (Германия), состоящий из термореактора HI839800 и спектрофотометра HI83214. Анализ проводили стандартным экспресс-методом.

Образцы исходных осадков и осадков после УЗ-обработки исследовали микроскопированием, а также проводили анализ растровых изображений по компьютерной программе Autoscan Colonies (Bioscan) (производитель ЗАО «Спектроскопические системы», Республика Беларусь) для оценки изменений во фракционном составе осадков.

Анаэробное сбраживание осадков осуществляли в лабораторных биореакторах периодического действия объемом 0,5 дм^3 , инокулированных предварительно накопленным анаэробным активным илом в количестве 30–50 см^3 . Биореакторы функционировали в термофильном режиме ($50 \pm 0,2^\circ\text{C}$).

Эффективность сбраживания осадков контролировали по изменению содержания сухого вещества, количеству выделяемого биогаза, концентрации метана в биогазе. Количество

выделившегося биогаза, определяли используя счетчик газа MGC-1V3.0PMMA (Ritter, Германия), а также измерительные сосуды, работающие по принципу вытеснения газом жидкости при атмосферном давлении. Состав биогаза анализировали на хроматографе Agilent Technologies 7820A (капиллярная колонка 30 м × 0,32 мм HP-5 SN: USA221617H, детектор по теплопроводности, газ-носитель гелий), используя для определения концентрации метана метод внутренней нормализации.

Сухие вещества в исследуемых пробах определяли с применением анализатора влажности «Эвлас-2» (Российская Федерация).

Результаты исследований и их обсуждение. Исследования показали, что ультразвуковая обработка приводит к расщеплению коллоидных и взвешенных частиц и переходу их вещества в растворенное состояние, что контролировали по увеличению показателя ХПК фугата осадков (рис. 1), который возрастает в 3,5 раза. Наибольший прирост показателя ХПК наблюдается при увеличении количества вводимой энергии до 30 000 кДж/кг СВ, в дальнейшем прирост величины ХПК замедляется.

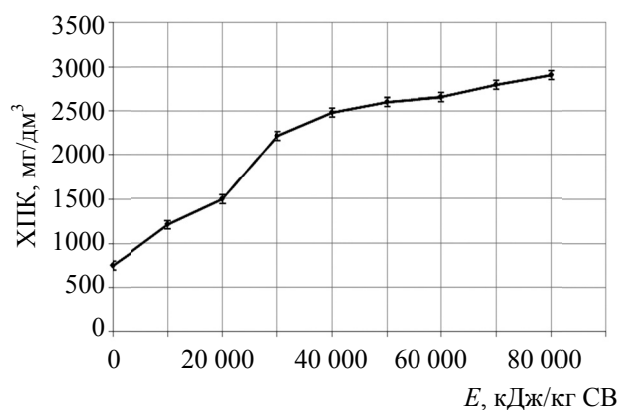


Рис. 1. Изменение показателя ХПК жидкой части осадков (сырой осадок + активный ил в соотношении 1:1 по объему) в результате ультразвуковой обработки

Сырой осадок и избыточный активный ил значительно различаются по компонентному составу.

В настоящей работе исследована эффективность ультразвукового воздействия как на смесь осадков, так и отдельно на сырой осадок и активный ил.

Эксперименты показали (рис. 2), что при количестве вводимой энергии до 30 000 кДж/кг СВ переходит в растворенное состояние больше веществ из сырого осадка, чем из активного ила, но существующее различие невелико.

Микроскопирование и анализ фракционного состава осадков до и после ультразвуковой обработки с помощью компьютерной программы

Bioscan показали, что частицы взвешенных веществ расщепляются с образованием мелкодисперсных взвесей. Сканированием тонкого слоя исследуемых суспензий установлено, что доля частиц с наименьшим периметром возрастает в результате УЗ-обработки (30 000 кДж/кг СВ) в сыром осадке с 84 до 98%, в активном иле с 78 до 100%.

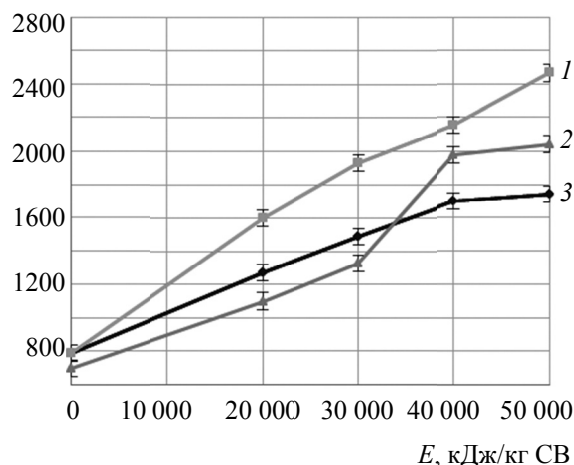


Рис. 2. Изменение показателя ХПК жидкой части осадков при раздельной обработке их ультразвуком:
1 – активный ил + сырой остаток;
2 – активный ил; 3 – сырой остаток

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о существенных изменениях в структуре взвешенных частиц под воздействием ультразвука и позволяют прогнозировать повышение степени биотрансформации сухих веществ осадков и увеличение выхода биогаза. В связи с этим исследовали динамику накопления биогаза в биореакторах периодического действия, функционирующих в идентичных условиях (50°C, инокулят в объеме 30 см³) и загруженных смесью сырого осадка и избыточного активного ила (1:1 по объему), обработанных ультразвуком с различным количеством введенной энергии (до 50 000 кДж/кг СВ). Продолжительность процесса анаэробного сбраживания осадков составила 27 сут. Как следует из рис. 3, обработка осадков ультразвуком интенсифицирует процесс биотрансформации органических веществ за счет повышения их биодоступности: выход биогаза возрастает в 1,75 раза. Степень трансформации сухих веществ осадков повышается с 44,3 до 56%, а выход биогаза из 1 т сухих веществ осадков увеличивается с 132 до 256 м³ (табл. 2).

Альтернативным способом расщепления взвешенных веществ осадков с переводом их в растворенное состояние является обработка гидrolитическими ферментами. В наибольшей степени лимитирует скорость анаэробной деструкции органических веществ присутствие целлюлозы,

содержание которой в сыром осадке достигает 15% от сухого вещества. В связи с этим в экспериментах использовали ферментные препараты, обладающие целлюлазной активностью.

Эксперименты показали (рис. 4, 5, 6), что исследованные ферментные препараты (Rovabio Ehel AP, Pectinex 5XL, Vegazim HC) также, как и УЗ-обработка обеспечивают переход части нерастворенных компонентов осадков в раствор. Об увеличении доли растворенных веществ свидетельствует величина показателя ХПК надосадочной жидкости, которая в результате ферментативной обработки осадков возрастает с 700–750 до 1100–300 мг/дм³. Более эффективным гидролитическим действием обладает ферментный препарат Pectinex 5XL.

Сравнение полученных данных по ферментативной и УЗ-обработке осадков показывает, что УЗ-обработка обеспечивает перевод в раствор компонентов осадков на 40–50% больше, чем ферментативная. Тем не менее учитывая необходимость энергетических затрат на процесс ультразвуковой обработки осадков, представляет интерес сравнительная оценка выхода биогаза из смеси осадков, подвергнутой обработке ультразвуком и ферментным препаратом.

В проведенном эксперименте в качестве гидролитического агента использовали ферментный препарат Pectinex 5XL, а обработку ультразвуком проводили при количестве введенной энергии 30 000 кДж/кг СВ.

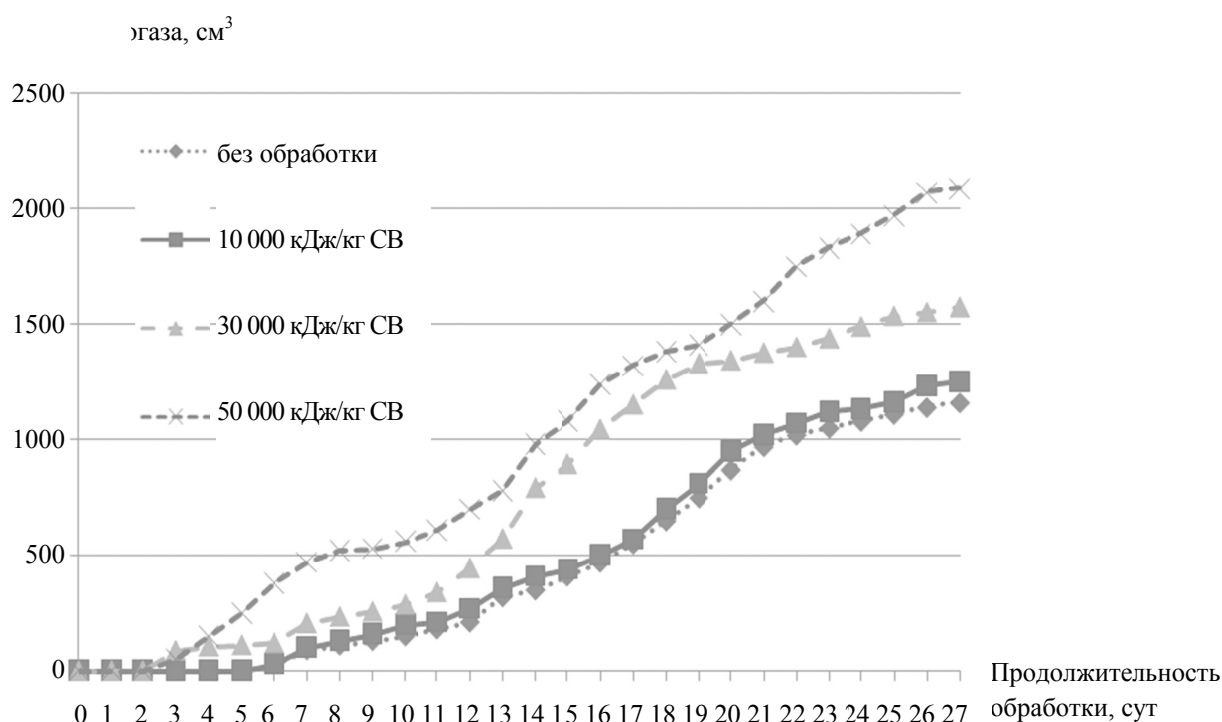


Рис. 3. Динамика накопления биогаза при различной интенсивности ультразвуковой обработки смеси сырого осадка и активного ила (1:1 по объему)

Таблица 2

Эффективность ультразвуковой обработки смеси сырого осадка и активного ила (в соотношении 1:1 по объему)

Количество введенной энергии, кДж/кг СВ	Содержание сухих веществ, %		Степень трансформации сухих веществ, %	Количество образовавшегося биогаза, см ³	Выход биогаза, м ³		
	исходная смесь осадков	сброженная масса			из 1 т трансформированного вещества	на 1 т сухих веществ	на 1 т осадков
0	2,28	1,27	44,3	1 200	297,0	131,6	3,0
10 000	2,26	1,22	46,0	1 250	300,5	138,3	3,1
30 000	2,15	1,10	48,8	1 570	373,8	182,6	3,9
50 000	2,05	0,91	56,0	2 100	460,5	256,1	5,2

Результаты исследований (табл. 3) свидетельствуют, что ультразвуковая обработка осадков по эффективности превосходит ферментативную как по трансформации сухих веществ (больше на 11%), так и по выходу биогаза из сухого вещества (выше на 6%). Концентрация метана в биогазе, полученном в экспериментах, различается незначительно и колеблется в пределах 58–64% об.

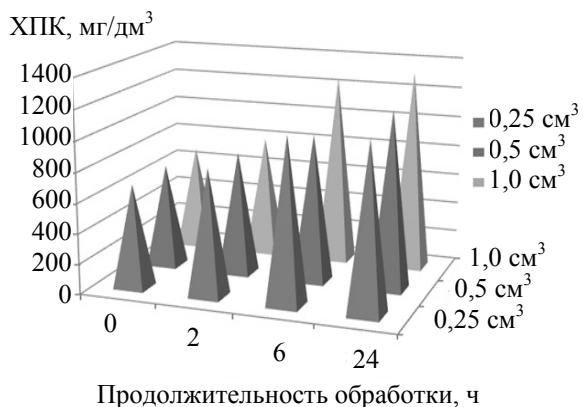


Рис. 4. Изменение показателя ХПК надосадочной жидкости в результате обработки осадков (сырой осадок + активный ил в соотношении 1:1 по объему) ферментным препаратом Pectinex 5XL (доза 1%-ного раствора препарата на 100 см³ смеси 0,25 см³; 0,50 см³; 1,00 см³; температура обработки 50 °С)

Предварительная ферментативная или УЗ-обработка осадков повышает биодоступность компонентов и интенсифицирует процесс метангенерации: продолжительность периодического процесса анаэробного сбраживания осадков уменьшается с 17 сут (контроль) до 14 при ферментативной и до 10 сут при ультразвуковой обработке с одновременным повышением степени трансформации сухих веществ осадков соответственно с 37 до 39 и до 44%.

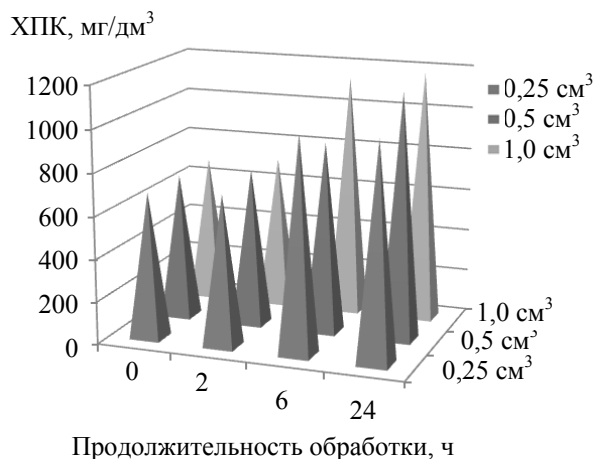


Рис. 5. Изменение показателя ХПК надосадочной жидкости при обработке смеси осадков ферментным препаратом Vegazim HC (50 C)

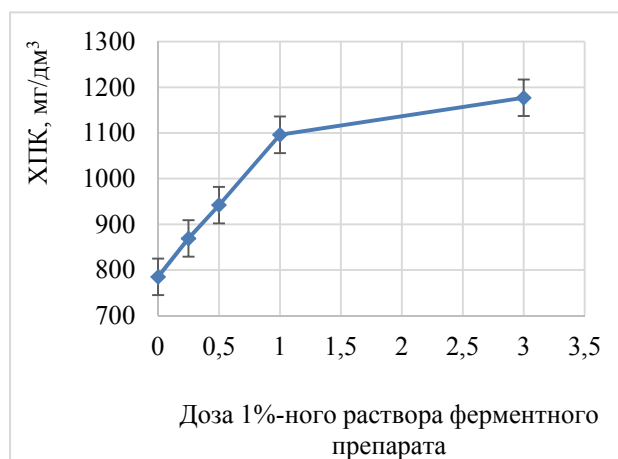


Рис. 6. Изменение показателя ХПК надосадочной жидкости при обработке смеси осадков ферментным препаратом Rovabio Exel AP (50°С, продолжительность обработки 24 ч)

Таблица 3

Сравнительная эффективность ферментативной и ультразвуковой обработки смеси сырого осадка и активного ила (в соотношении 1:1 по объему)

Способ обработки осадков	Содержание сухих веществ, %		Степень трансформации сухих веществ, %	Количество образовавшегося биогаза, см ³	Выход биогаза, м ³		Концентрация метана в биогазе, % об.	Продолжительность анаэробной обработки, сут
	исходная смесь осадков	сброженная масса			из 1 т трансформированного вещества	на 1 т осадков		
Без обработки	2,13	1,34	37,1	900	284,8	2,25	58,0	17
Ферментативная обработка	2,14	1,30	39,2	1250	372,0	3,12	61,5	14
Ультразвуковая обработка (30 000 кДж/кг СВ)	2,11	1,19	43,6	1450	394,0	3,6	64,0	10

Заключение. Экспериментально показана возможность интенсификации процесса генерации биогаза предварительной обработкой осадков очистных сооружений ультразвуком или гидролитическими ферментами, расщепляющими полисахаридные компоненты.

Под воздействием ультразвука и ферментов, обладающих целлюлазной активностью, часть взвешенных веществ осадков переходит в растворенное состояние, что повышает биодоступность компонентов осадков при анаэробной переработке и интенсифицирует процесс генерации биогаза.

УЗ-обработка смеси сырого осадка и избыточного активного ила (в соотношении 1:1 по объему) при расходе энергии 50 000 кДж/кг СВ увеличивает выход биогаза при анаэробной переработке осадков в термофильных условиях

(50°C) в 1,75 раза. Биодоступность сухих веществ осадков возрастает с 44 до 56%.

Обработка осадков гидролитическими ферментами, расщепляющими полисахаридные компоненты, также обеспечивает перевод части взвешенных веществ в растворенное состояние, что приводит к увеличению выхода биогаза в 1,3 раза (в сравнении с контролем). Ферментативная обработка осадков в меньшей степени интенсифицирует процесс метангенерации, чем ультразвуковая.

Предварительная обработка осадков уменьшает продолжительность анаэробного процесса генерации биогаза с 17 до 14 сут при ферментативной обработке и до 10 сут при ультразвуковой обработке с одновременным повышением степени трансформации сухих веществ осадков соответственно с 37 до 39 и до 44%.

Литература

1. Гюнтер Л. И., Гольдфарб Л. Л. Метантенки. М.: Стройиздат, 1991. С. 10–55.
2. Chu C. P., Chang B., Liao G. S., Jean D. S., Lee D. J. Observations on changes in ultrasonically treated waste- activated sludge // *Water Res.* 2001, no. 35. P. 1038–1046.

References

1. Gyunter L. I., Goldfarb L. L. *Metanetanki* [Methanetanks]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1991, pp. 10–55.
2. Chu C. P., Chang B., Liao G. S., Jean D. S., Lee D. J. Observations on changes in ultrasonically treated waste- activated sludge. *Water Res.* 2001, no. 35, pp. 1038–1046.

Информация об авторах

Кузнецов Илья Николаевич – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: i.n.kuznetsov@gmail.com

Шкодov Тарас Васильевич – заместитель директора по перспективному развитию ПРУП «Белкоммунпроект» (220040, г. Минск, ул. Некрасова, 5, Республика Беларусь). E-mail: tarasshkodov@rambler.ru

Ручай Николай Степанович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ruchai@belstu.by

Information about the authors

Kuznetsov Ilya Nikolaevich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: i.n.kuznetsov@gmail.com

Schkodov Taras Vasil'yevich – vice-director of perspective development PRUE “Belkommunproekt” (5, Nekrasova str., 220040, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tarasshkodov@rambler.ru

Ruchay Nikolay Stepanovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ruchai@belstu.by

Поступила 20.10.2017

УДК 631.438: 581.5

А. А. Баклай¹, Л. Н. Москальчук², Т. Г. Леонтьева¹

¹Государственное научное учреждение «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны»
Национальной академии наук Беларуси

²Белорусский государственный технологический университет

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗВЕСТКОВАНИЯ НА МИГРАЦИЮ РАДИОСТРОНЦИЯ В СИСТЕМЕ МИНЕРАЛЬНАЯ ПОЧВА – РАСТЕНИЕ

Разработана математическая модель миграции ^{90}Sr в системе минеральная почва – растение. Получено выражение для расчета коэффициента накопления ^{90}Sr в сельскохозяйственных растениях, являющееся комбинацией ключевых показателей почвы (доля обменной формы ^{90}Sr , коэффициент селективности обмена пары $^{90}\text{Sr} - \text{Ca}$, содержание обменного кальция) и растения (содержание кальция). Модель адаптирована и использована для прогноза влияния известкования на миграцию радиостронция из дерново-подзолистой супесчаной почвы в растение (проростки ячменя). Выполнена оценка влияния известкования на миграцию радиостронция из дерново-подзолистой супесчаной почвы в проростки ячменя и проведено сравнение с теоретическими результатами. Показано, что теоретические результаты по снижению миграции радиостронция из дерново-подзолистой супесчаной почвы в проростки ячменя в результате ее известкования хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными. В условиях лабораторного эксперимента по изучению влияния известкования на миграцию радиостронция из почвы в растение установлено, что внесение CaCO_3 в дерново-подзолистую супесчаную почву ($\text{pH}_{\text{KCl}} = 4,2$) в количестве 1,8 г/кг снизило его миграцию из данной почвы в проростки ячменя в два раза.

Ключевые слова: радиостронций, обменная форма, миграция, моделирование, дерново-подзолистая супесчаная почва, коэффициент накопления, коэффициент селективности, известкование.

A. A. Baklay¹, L. N. Moskal'chuk², T. G. Leont'yeva¹

¹State Scientific Institution "Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny"
of the National Academy of Sciences of Belarus

²Belarusian State Technological University

MODELING OF THE EFFECT OF LIMING ON THE MIGRATION OF RADIOSTRONTIUM IN THE MINERAL SOIL – PLANT SYSTEM

A mathematical model of ^{90}Sr migration in the mineral soil – plant system is developed. An equation for calculating the accumulation coefficients of ^{90}Sr in agricultural plants, which is a set of key soil (rate of the exchange form of ^{90}Sr , the selectivity coefficient of pair of $^{90}\text{Sr} - \text{Ca}$, the content of the exchangeable calcium) and plant (calcium content) characteristics, was obtained. The model is adapted and used for predicting the effect of liming on radiostrontium migration from soddy-podzolic sandy loamy soil to plant (barley sprouts). The effect of liming on the radiostrontium migration from soddy-podzolic sandy loamy soil to barley seedlings was assessed and compared with theoretical data. The theoretical data on the reduction of the radiostrontium migration from limed soddy-podzolic sandy loamy soil to barley sprouts are shown to correspond well with the experimental data. A laboratory experiment studying the effect of liming on the radiostrontium migration from soil to plant established that insertion of 1.8 g/kg of CaCO_3 to soddy-podzolic sandy loamy soil ($\text{pH}_{\text{KCl}} = 4.2$) halved its migration from soil to barley seedlings.

Key words: radiostrontium, exchangeable form, migration, modeling, soddy-podzolic sandy loamy soil, accumulation coefficient, selectivity coefficient, liming.

Введение. Поступление радионуклидов в аграрные экосистемы является следствием деятельности человека: ядерных испытаний и ра-

диационных аварий, а также нормализованных выбросов предприятий ядерной энергетики. В связи с высокой токсичностью и способностью

легко включаться в процессы геохимической и биологической миграции ^{90}Sr относится к числу наиболее опасных радионуклидов [1]. За период, прошедший после аварии на Чернобыльской АЭС, в результате трансформации форм выпавших радиоактивных продуктов подвижность и биологическая доступность ^{90}Sr в экосистемах, где не проводилась их реабилитация, увеличилась в 5–10 раз [2]. Анализ литературных данных свидетельствует о преобладании ионообменного механизма сорбции ^{90}Sr компонентами почв и относительно высоким его содержанием в почвенных растворах по сравнению с радионуклидами ^{137}Cs , ^{239}Pu и ^{241}Am [1, 2]. В результате ^{90}Sr наиболее интенсивно перераспределяется в экосистемах и мигрирует по пищевым цепям, попадая в организм человека и формируя дозу внутреннего облучения наряду с ^{137}Cs .

Для описания миграции (перехода) ^{90}Sr в системе минеральная почва – растение используют коэффициент накопления (КН), равный отношению равновесных концентраций ^{90}Sr в растении (р) и почве (п), Бк/кг:

$$\text{КН} = \frac{[^{90}\text{Sr}]_p}{[^{90}\text{Sr}]_п}. \quad (1)$$

КН ^{90}Sr зависит от ряда показателей, характеризующих свойства почвы, растения и макроэлемента – аналога кальция (Ca). В работе [3] показано, что кратность различий КН ^{90}Sr для одного и того же вида растений, произрастающего на различных почвах, превышает 40 раз. В связи с этим использование усредненных значений КН ^{90}Sr приводит к значительным ошибкам в оценке доз и повышению риска для населения, проживающего на загрязненных радионуклидами территориях.

Одним из возможных путей решения проблемы может стать разработка модели, учитывающей влияние физико-химических процессов на миграцию ^{90}Sr в системе минеральная почва – почвенный раствор – растение, использование которой позволит проводить корректную оценку КН ^{90}Sr на основе показателей почвы и растения, а также оценку эффективности различных способов реабилитации почв, загрязненных ^{90}Sr . Несмотря на то, что существует ряд моделей [4–6], описывающих миграцию ^{90}Sr в системе почва – растение, приемлемое выражение, необходимое для расчета КН ^{90}Sr растениями, отсутствует. В связи с этим разработка математических моделей для количественного описания такого сложного физико-химического процесса, как миграция ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор – растение, является актуальной задачей, так как позволяет

охарактеризовать данный процесс через ограниченное число показателей и характеристик почвы и растения.

Целью настоящей работы является разработка математической модели, описывающей миграцию ^{90}Sr из почвы в растение при известковании кислой минеральной почвы и ее проверка с использованием экспериментальных данных.

Математическая модель. Преобразуем формулу (1), используя следующие выражения:

$$K_d = \frac{[^{90}\text{Sr}]_п}{[^{90}\text{Sr}]_{\text{пр}}}; \quad (2)$$

$$\text{КН}_{\text{пр-р}} = \frac{[^{90}\text{Sr}]_p}{[^{90}\text{Sr}]_{\text{пр}}}, \quad (3)$$

где K_d – коэффициент распределения ^{90}Sr между почвой и почвенным раствором, л/кг; $\text{КН}_{\text{пр-р}}$ – коэффициент накопления ^{90}Sr растением из почвенного раствора, л/кг; $[^{90}\text{Sr}]_{\text{пр}}$ – концентрация ^{90}Sr в почвенном растворе, Бк/л.

После соответствующих преобразований с использованием выражений (1)–(3) получаем

$$\text{КН} = \frac{1}{K_d} \cdot \text{КН}_{\text{пр-р}}. \quad (4)$$

В соответствии с выражением (4) миграция ^{90}Sr из почвы в растение определяется особенностями его поведения в системах почва – почвенный раствор и почвенный раствор – растение, которые характеризуются следующими показателями: K_d и $\text{КН}_{\text{пр-р}}$. Величины, входящие в значение K_d (почва – почвенный раствор) и $\text{КН}_{\text{пр-р}}$ (почвенный раствор – растение), имеют одну и ту же природу, так как в каждой из них содержатся только концентрации ^{90}Sr в той или иной фазе системы почва – почвенный раствор – растение. Между этими показателями существует связь, на которую влияет концентрация основных катионов почвенного раствора, конкурирующих за сорбционные места с ^{90}Sr в почве и корневом обменном комплексе (КОК). Согласно данным работы [7], основным катионом почвенного раствора для ^{90}Sr , конкурирующим за места сорбции в почве и КОК, является кальций (Ca). Почва, почвенный раствор и растение выступают в системе как единое целое, а соответственно, и движение материальных потоков ^{90}Sr и его химического аналога Ca в них должно быть взаимосвязано. Таким образом, поскольку миграционная способность химических элементов ^{90}Sr и Ca зависит от прочности их связи с почвой и переход ^{90}Sr и Ca из почвы в почвенный раствор, а затем в растение можно рассматривать как последовательность

их обменно-сорбционных реакций, появляется возможность прогнозирования их концентраций в растениях. Для того чтобы прогнозировать концентрацию ^{90}Sr в растении по концентрации Са в нем, предположим следующее:

1. Са и ^{90}Sr в почвенном растворе находятся в динамическом равновесии с двумя ионообменниками – почвой и КОК, а содержание в почве доступного калия достаточно для нормального роста и развития растения.

2. Фиксированная форма ^{90}Sr в почве не участвует в реакциях обмена с Са почвенного раствора.

3. Поведение ^{90}Sr в растении подчиняется тем же закономерностям, что и поведение его химического аналога Са.

4. Распределение ^{90}Sr по компонентам растения осуществляется пропорционально содержанию Са в валовом приросте компонентов.

Обменный коэффициент распределения ($K_d^{\text{обм}}$) ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор зависит от сорбционных свойств почвы и концентрации Са в почвенном растворе и определяется выражением [1]:

$$K_d^{\text{обм}} = K_c(^{90}\text{Sr}/\text{Ca}) \cdot \frac{[\text{Ca}]_{\text{п}}^{\text{обм}}}{[\text{Ca}]_{\text{пр}}}, \quad (5)$$

где $K_c(^{90}\text{Sr}/\text{Ca})$ – коэффициент селективности обмена пары ^{90}Sr – Са; $[\text{Ca}]_{\text{п}}^{\text{обм}}$ – концентрации обменного Са в почве, моль/кг; $[\text{Ca}]_{\text{пр}}$ – концентрации Са в почвенном растворе, моль/л.

$K_d^{\text{обм}}$ ^{90}Sr связан с $K_d^{\text{обм}}$ ^{90}Sr выражением [1]:

$$K_d^{\text{обм}} = \alpha_{\text{обм}} \cdot K_d, \quad (6)$$

где $\alpha_{\text{обм}}$ – доля обменной формы ^{90}Sr в почве, характеризующая фиксирующую способность почвы.

Для количественной характеристики поступления ^{90}Sr из почвенного раствора в растение в присутствии Са используют выражение

$$\text{КН}_{\text{пр-р}}(^{90}\text{Sr}) = \text{НО} \cdot \text{КН}_{\text{пр-р}}(\text{Са}), \quad (7)$$

где НО – наблюдаемое отношение; $\text{КН}_{\text{пр-р}}(\text{Са})$ – коэффициент накопления Са в растении из питательного раствора, л/кг.

Известно [8–9], что заметная дискриминация стабильного Sr при его поступлении в растение из питательного раствора происходит только при концентрации Sr более 0,1 ммоль/л. При меньших концентрациях, обычных для почвенных растворов, Sr поступает в растение практически также, как и Са (НО = 1), причем НО для этой пары элементов не зависит от концентрации Са в растворе, по крайней мере до 5 ммоль/л. На основании данных работ [8–9], выражение (7) можно записать следующим образом:

$$\frac{[^{90}\text{Sr}]_{\text{р}}}{[^{90}\text{Sr}]_{\text{пр}}} = \frac{[\text{Ca}]_{\text{р}}}{[\text{Ca}]_{\text{пр}}}, \quad (8)$$

где $[\text{Ca}]_{\text{р}}$ – концентрация Са в растении, моль/кг.

Используя выражения (3)–(6) и (8), получаем

$$\begin{aligned} \text{КН} &= \frac{\alpha_{\text{обм}}}{K_c(^{90}\text{Sr}/\text{Ca})} \cdot \frac{[\text{Ca}]_{\text{р}}}{[\text{Ca}]_{\text{п}}^{\text{обм}}} = \\ &= \frac{\alpha_{\text{обм}}}{K_c(^{90}\text{Sr}/\text{Ca})} \cdot \text{КН}(\text{Са}), \end{aligned} \quad (9)$$

где $\text{КН}(\text{Са})$ – коэффициент накопления обменного Са растением из почвы.

Выражение (9) позволяет оценить эффективность различных агрохимических мероприятий (известкование, внесение сорбентов), направленных на снижение миграции ^{90}Sr из почвы в растение.

Основная часть. Объектом математического моделирования в данной работе является система, состоящая из почвы, почвенного раствора и растения, в которую вносится известковый материал. Известкование рассматривается в качестве основного способа реабилитации сельскохозяйственных почв, загрязненных ^{90}Sr [1]. Для изучения влияния известкования на миграцию ^{90}Sr из почвы в растение и проверки модели использовали набор данных, полученных в лабораторных опытах с дерново-подзолистой супесчаной почвой, характерной для наиболее загрязненных ^{90}Sr районов Гомельской области Беларуси и 14-дневными проростками ячменя. Почва перед внесением в нее известкового материала в виде известняка (CaCO_3) характеризовалась следующими физико-химическими показателями: содержание физической глины – 9,3 мас. %, содержание гумуса – 1,6 мас. %, pH_{KCl} – 4,2 и содержание обменного Са – 23 мэкв/кг. Подготовку почвы, внесение в нее ^{85}Sr (в качестве радиоактивной метки вместо ^{90}Sr), а затем различных количеств CaCO_3 , посев зерен ячменя и их полив проводили по методике [10]. Значения pH_{KCl} почвы изменяли в пределах 4,2–6,0 путем внесения в нее CaCO_3 в количестве 0,2–1,8 г/кг. Активность ^{85}Sr в почве и растительном материале, содержание обменного Са в почве и Са в проростках ячменя определяли методами сцинтилляционной гамма-спектрометрии и атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборах РУС-91М и Varion Spectr AA250 соответственно.

Из выражения (9) следует, что поступление ^{90}Sr из почвы в растение обратно пропорционально зависит от содержания Са в почве

и прямо пропорционально от его содержания в растении, а также от отношения $\alpha_{обм} / K_c(^{90}\text{Sr} / \text{Ca})$.

Корреляционный анализ данных растительных (проростки ячменя) и сопряженных почвенных образцов выявил достоверную обратную корреляцию между КН ^{85}Sr в проростках ячменя и содержанием обменного кальция в дерново-подзолистой супесчаной почве (рис. 1).

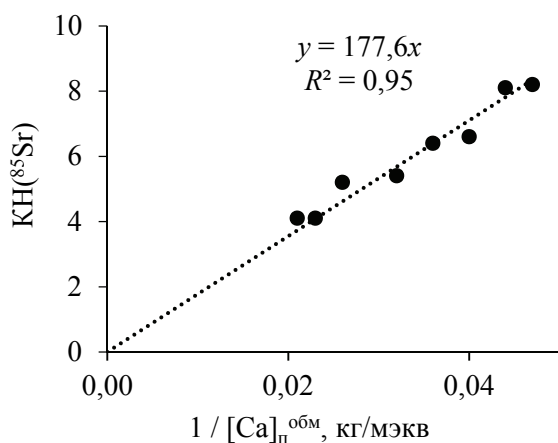


Рис. 1. Зависимость КН ^{85}Sr в проростках ячменя от обратного содержания обменного кальция в дерново-подзолистой почве

Из рис. 1 видно, что с увеличением $1 / [\text{Ca}]_{\text{обм}}$ наблюдается рост КН ^{85}Sr в проростках ячменя. Коэффициент корреляции (R^2) для прямой, проходящей через начало координат, составляет 0,95. Выражение линейной регрессии для проростков ячменя имеет следующий вид:

$$y = 177,6x. \quad (10)$$

Коэффициент линейной регрессии из выражения (10) определяет угол наклона прямой (рис. 1), который зависит от биологических особенностей растения. Полученные результаты (рис. 1) показывают, что внесение CaCO_3 в количестве 1,8 г/кг в дерново-подзолистую супесчаную почву снижает миграцию ^{85}Sr из данной почвы в проростки ячменя в два раза.

В работе [4] на основании обобщения экспериментальных результатов сделан вывод, что накопление ^{90}Sr в сельскохозяйственных растениях обратно пропорционально зависит от содержания обменного Са в почве и прямо пропорционально от потребности растения в нем. Для практического применения выражения (9) с целью прогноза КН ^{90}Sr в растении (части растения) по агрохимическим показателям дерново-подзолистой супесчаной почвы и растения (содержанию обменного Са в почве и Са в растении) без проведения специальных лабораторных экспериментов необходимо знать среднее значение отношения $\alpha_{обм} / K_c(^{90}\text{Sr} / \text{Ca})$

в пределах pH_{KCl} почвы 4,2–6,0. Ранее выполненными исследованиями определено, что среднее значение $\alpha_{обм} / K_c(^{90}\text{Sr} / \text{Ca})$ для дерново-подзолистых почв Беларуси в пределах $\text{pH}_{\text{KCl}} = 4,2\text{--}6,0$ составляет $0,67 \pm 0,15$ [11].

Выражение (9) для прогноза миграции ^{90}Sr из почвы в растение при известковании дерново-подзолистой супесчаной почвы с учетом среднего отношения $\alpha_{обм} / K_c(^{90}\text{Sr} / \text{Ca})$ может быть записано следующим образом:

$$\text{КН} = 0,67 \cdot \frac{[\text{Ca}]_{\text{р}}}{[\text{Ca}]_{\text{п}}^{\text{обм}}} = 0,67\text{КН}(\text{Ca}). \quad (11)$$

На рис. 2 приведены результаты сравнения экспериментальных и рассчитанных по выражению (11) значений КН ^{85}Sr для проростков ячменя. Хорошее согласие теоретических расчетов и экспериментальных данных (рис. 2) свидетельствует о том, что сделанные при выводе выражения (9) предположения достаточно обоснованы.

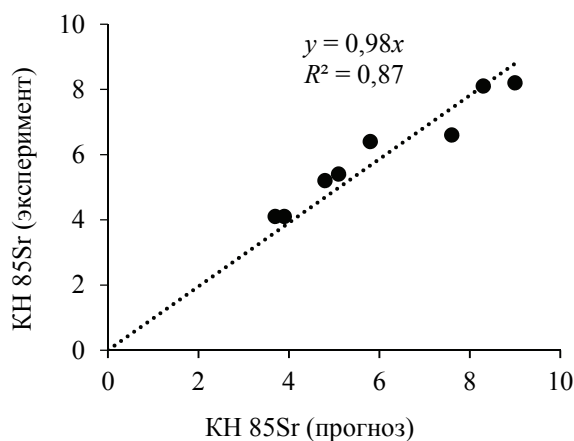


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и рассчитанных согласно выражению (11) значений КН ^{85}Sr для проростков ячменя

Заключение. В работе исходя из теоретических положений, закономерностей и анализа экспериментальных данных предложена геохимическая модель миграции ^{90}Sr в системе минеральная почва – растение. Получено выражение для оценки миграции ^{90}Sr в системе минеральная почва – растение, являющееся комбинацией ключевых показателей почвы (доля обменной формы ^{90}Sr , коэффициент селективности обмена пары $^{90}\text{Sr} - \text{Ca}$, содержание обменного кальция) и растения (содержание кальция). Достоинством модели является малое число показателей, которые могут быть определены с помощью стандартных физико-химических методов.

Модель адаптирована и применена для прогноза влияния известкования на миграцию

радиостронция из дерново-подзолистой супесчаной почвы в проростки ячменя.

На основании выполненной оценки влияния известкования на миграцию ^{85}Sr из почвы в проростки ячменя установлено, что внесение CaCO_3 в количестве 1,8 г/кг в дерново-подзолистую супесчаную почву ($\text{pH}_{\text{KCl}} = 4,2$)

снижает миграцию ^{85}Sr из данной почвы в проростки ячменя в два раза.

Показано, что теоретические результаты по снижению миграции радиостронция из дерново-подзолистой супесчаной почвы в проростки ячменя в результате ее известкования хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными.

Литература

1. Роль химии в реабилитации сельскохозяйственных угодий, подвергшихся радиоактивному загрязнению / Н. И. Санжарова [и др.] // Рос. хим. журн. 2005. Т. XLIX. № 3. С. 26–34.
2. Миграция ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$ и ^{241}Am в системе «почва – почвенный раствор – растение». Звено «почва – почвенный раствор» / Г. А. Соколик [и др.] // Доклады НАН Беларуси. 1999. Т. 43. № 2. С. 103–109.
3. Бондарь П. Ф. Влияние почвенно-климатических условий на накопление ^{89}Sr растениями и прогнозирование уровней загрязнения урожая // Агрохимия. 1983. № 7. С. 69–79.
4. Дричко В. Ф., Цветкова В. В. Сорбционная модель поступления радионуклидов из почвы в растения // Почвоведение. 1990. № 10. С. 35–40.
5. Sysoeva A. A., Sanzharova N. I., Konopleva I. V. Bioavailability of radiostrontium in soil: Experimental study and modeling // Journal of Environmental Radioactivity. 2005. Vol. 81. P. 269–282.
6. Maskal'chuk L. N., Baklay A. A., Leontieva T. G. Modeling of Radiostrontium in «Mineral Soil – Plants» System in the Performance of Liming // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. 2015. Vol. 2. No. 3. P. 521–528.
7. Sentenac H., Grignon C. A model for predicting ionic equilibrium concentrations in the cell walls // Plant Physiology. 1981. Vol. 68. P. 415–419.
8. Поляков Ю. А. Радиоэкология и дезактивация почв. М.: Атомиздат, 1970. 304 с.
9. Ion competition effect on selective absorption of radionuclides by komatsuna (*Brassica rapa* var. *perviridis*) / S. Ambe [et al.] // Environ. Experim. Botany. 1999. Vol. 41. P. 185–194.
10. Влияние калия и кислотности на состояние ^{137}Cs в почвах и его накопление проростками ячменя в вегетационном опыте / В. С. Анисимов [и др.] // Почвоведение. 2002. № 11. С. 1323–1332.
11. Москальчук Л. Н., Баклай А. А., Леонтьева Т. Г. Прогнозирование перехода ^{90}Sr из почвы в растение на основе физико-химических характеристик почв // Экологический вестник. 2014. № 3(29). С. 38–43.

References

1. Sanzharova N. I., Sysoeva A. A., Isamov N. N., Aleksakhin R. M., Kuznetsov V. K., Zhigareva T. L. The role of chemistry in the rehabilitation of agricultural lands exposed to radioactive contamination. *Ros. khim. zhurn.* [Russian Chemistry Journal], 2005, vol. XLIX, no. 3, pp. 26–34 (In Russian).
2. Sokolik G. A., Ovsyannikova S. V., Kilchytskaya S. L. Migration of ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{241}Am in the system “soil – soil solution – plant”. The “soil – soil solution” link. *Doklady NAN Belarusi* [Proceedings of NAS of Belarus], 1999, vol. 43, no. 2, pp. 103–109 (In Russian).
3. Bondar' P. F. Influence of soil-climatic conditions on the accumulation of ^{89}Sr by plants and forecasting levels of crop contamination. *Agrokhimiya* [Agrochemistry], 1983, no. 7, pp. 69–79 (In Russian).
4. Drichko V. F., Tsvetkova V. V. Sorption model of radionuclides intake from soil to plants. *Pochvovedeniye* [Agrology], 1990, no. 10, pp. 35–40 (In Russian).
5. Sysoeva A. A., Sanzharova N. I., Konopleva I. V. Bioavailability of radiostrontium in soil: Experimental study and modeling. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2005, vol. 81, pp. 269–282.
6. Maskalchuk L. N., Baklay A. A., Leontieva T. G. Modeling of Radiostrontium in «Mineral Soil – Plants» System in the Performance of Liming. *Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research*. 2015, vol. 2, no. 35, pp. 521–528.
7. Sentenac H., Grignon C. A model for predicting ionic equilibrium concentrations in the cell walls. *Plant Physiology*. 1981, vol. 68, pp. 415–419.
8. Polyakov Y. A. *Radioekologiya i dezaktivatsiya pochv* [Radioecology and decontamination of soils]. Moscow, Atomizdat Publ., 1970. 304 p.
9. Ambe S., Shinonaga T., Ozaki T., Enomoto S., Yasuda H., Uchida S. Ion competition effect on selective absorption of radionuclides by komatsuna (*Brassica rapa* var. *perviridis*). *Environ. Experim. Botany*. 1999, vol. 41, pp. 185–194.

10. Anisimov V. S., Kruglov S. V., Aleksakhin R. M., Suslina L. G., Kuznetsov V. K. Effect of potassium and acidity on the form of ^{137}Cs in soils and its accumulation by barley sprouts in the vegetation experience. *Pochvovedeniye* [Agrology], 2002, no. 11, pp. 1323–1332 (In Russian).

11. Moskal'chuk L. N., Baklay A. A., Leont'eva T. G. Forecasting the transition of ^{90}Sr from soil to plant based on physical and chemical characteristics of soils. *Ekologicheskiiy vestnik* [Ecological bulletin], 2014, no. 3(29), pp. 38–43 (In Russian).

Информация об авторах

Баклай Анатолий Анатольевич – старший научный сотрудник лаборатории «Реабилитация загрязненных территорий». ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси (220109, г. Минск, а/я 119, Республика Беларусь). E-mail: a.baklay@tut.by

Москальчук Леонид Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры лесоводства. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: leonmosk@tut.by

Леонтьева Татьяна Геннадьевна – старший научный сотрудник лаборатории «Реабилитация загрязненных территорий». ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси (220109, г. Минск, а/я 119, Республика Беларусь). E-mail: t.leontieva@tut.by

Information about the authors

Baklay Anatoliy Anatol'yevich – Senior Researcher Remediation Polluted Territories of the Laboratory. SSI “Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny” of the National Academy of Sciences of Belarus (P. O. Box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.baklay@tut.by

Moskal'chuk Leonid Nikolaevich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Silviculture. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leonmosk@tut.by

Leont'yeva Tat'yana Gennad'yevna – Senior Researcher Remediation Techno Polluted Territories of the Laboratory. SSI “Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny” of the National Academy of Sciences of Belarus (P. O. Box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: t.leontieva@tut.by

Поступила 15.06.2017

УДК 628.3

С. В. Сушко

РУП «Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов»

**МАЛЫЕ РЕКИ: ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ Р. УША
В ЧЕРТЕ ГОРОДА МОЛОДЕЧНО**

Участку речной экосистемы, на котором расположен пункт наблюдений, присваивается экологический (гидробиологический) статус по наихудшему значению класса качества гидробиологического показателя с присвоением определенного цветового кода (голубой, зеленый, желтый, оранжевый, красный).

Определение экологического состояния (статуса) проводится за любой период проведения наблюдений, а также по результатам разовых наблюдений. При этом при определении экологического состояния (статуса) по результатам разовых наблюдений учитываются только гидробиологические и гидроморфологические показатели.

Сообщества фитоперифитона реки Уша, относящейся к малым водотокам, оценивались с мая 2017 г. и характеризовались достаточно высоким разнообразием видового состава одноклеточных водорослей, значительная часть которых относилась к отряду диатомовых. На большинстве участков водотока основная роль в количественном развитии сообществ фитоперифитона принадлежала диатомовым водорослям (от 89,73% относительной численности в р. Уша до 100,0%), по данным Белгидромета.

Оценка состояния реки Уша по состоянию сообществ фитоперифитона показала, что значения индекса сапробности соответствуют II–IV классам качества. Таксономическое разнообразие макробеспозвоночных в донных ценозах и макрозообентоса реки Уша (ниже последнего выпуска ливневых вод г. Молодечно) отличалось богатым видовым составом (38 таксонов) – на данном отрезке реки выделены виды и формы донных организмов, представляющие все основные группы речного макрозообентоса.

На большинстве исследованных участках реки виды-индикаторы чистой воды отмечены лишь в реке Уша ниже последнего выпуска ливневых вод – до 2 видов *Ephemeroptera*, до 3 видов *Trichoptera* и до 3 видов *Odonata*, что обусловило на этих участках водотоков достаточно высокую величину индекса МБИ (от 7 до 9) по сравнению с остальными створами.

Экологический (гидробиологический) статус присвоен по результатам определения гидробиологических показателей по фитоперифитону и макрозообентосу с учетом приоритета «наихудшего значения».

Ключевые слова: водоток малый, восстановление водотока, антропогенная нагрузка, экологический статус.

S. V. Sushko

RUE “Central Research Institute for Complex Use of Water Resources”

**SMALL RIVERS: ECOLOGICAL CONDITION
OF R. USHA WITHIN THE TOWN OF MOLODECHNO**

The site of the river ecosystem on which the observation point is located is assigned the eco-logical (hydrobiological) status for the worst value of the hydrobiological quality class with the assignment of a certain color code (blue, green, yellow, orange, red).

The definition of the ecological status (status) is carried out for any period of observation, as well as the results of one-off observations. In determining the ecological status (status), only hydrobiological and hydromorphological indicators are taken into account in the results of one-off observations.

Communities of phytoplankton of small watercourses were estimated in May 2017 and characterized by a rather high diversity of species composition of unicellular algae, most of which belonged to the diatom section. In most of the watercourses studied, the main role in the quantitative development of phytoplankton communities belonged to diatom algae (from 89.73% of the relative abundance in the Usha River to 100.0%).

Estimation of the state of the Usha river according to the state of phytoplankton communities showed that the values of the saprobity index correspond to II–IV quality classes. The taxonomic diversity of macro-invertebrates in benthic cenoses and macrozoobenthos of the Usha River (below the last release of the Molodechno flood waters) was distinguished by a rich species composition

(38 taxa) – on this section of the river there are species and forms of benthic organisms representing all major groups river macrozoobenthos.

In most of the surveyed parts of the river, the indicator indicators of clean water are noted only in the Usha River below the last storm water discharge – up to 2 species of Ephemeroptera, up to 3 species of Trichoptera and up to 3 Odonata species, which resulted in a sufficiently high index of MBI in these watercourses from 7 to 9) in comparison with the rest of the alignments.

Ecological (hydrobiological) status is assigned by the results of the determination of hydrobiologic indices for phytoplankton and macrozoobenthos, taking into account the priority of the “worst value”.

Key words: small watercourse, watercourse restoration, anthropogenic pressure, ecological status.

Введение. Снижение поступления различного рода загрязнений в водоток и грамотное ландшафтно-экологическое обустройство водотока и водосбора решают проблемы восстановления малых водотоков в черте населенных пунктов [1].

На основе разработанной РУП «ЦНИИКИВР» методологии восстановления (сохранения) малого водотока [2], основанной на оценке его современного экологического состояния (по совокупности гидрологических параметров и уровня преобразования русловой сети, гидрохимических и гидробиологических параметров), определены наиболее значимые виды и уровни антропогенной нагрузки на водоток.

Важнейшим показателем антропогенного изменения гидрологических параметров является непосредственное воздействие на сток водотока (его величину и распределение в году) путем его зарегулированности водохранилищами и прудами [3]. При создании водохранилищ и русловых прудов меняется естественный режим водотока: в период избытка воды происходит ее накопление в водохранилище или пруде, в период недостатка – использование на различные нужды. При такой зарегулированности стока в черте населенных пунктов его общий объем сокращается за счет увеличения испарения с водной поверхности, часть воды из водохранилищ и прудов, как правило, дополнительно используется на водоснабжение, полив городских территорий, уменьшается подземное питание водотока.

В соответствии с ТКП 17.13-21-2015. «Порядок отнесения поверхностных водных объектов (их частей) к классам экологического состояния (статуса)» [4], экологический статус (состояние) определяется на основании гидробиологических показателей с использованием гидрохимических и гидроморфологических показателей.

Определение гидробиологического статуса водотока осуществляется в соответствии с ТКП 17.13-10-2013. «Охрана окружающей среды и водопользование. Аналитический контроль и мониторинг. Правила определения экологического (гидробиологического) статуса речных экосистем» [5].

В соответствии с ТКП 17.13-21-2015, отнесение водотока / участка водотока к классам экологического состояния (статуса) осуществляется с определения класса по гидробиологическим показателям (фитоперифитон, макрозообентос) [4]. При этом в случае, если класс по гидробиологическим показателям относится к 3, 4 или 5-му классам, экологическое состояние водотока оценивается как «удовлетворительное», «плохое», «очень плохое», соответственно, и гидроморфологические, гидрохимические показатели не учитываются.

Определение гидрохимического статуса водотока осуществляется в соответствии с ТКП 17.13-08-2013 (02120). «Охрана окружающей среды и водопользование. Аналитический контроль и мониторинг. Правила определения химического (гидрохимического) статуса речных экосистем» [6].

Морфологические характеристики водотоков анализируются в соответствии с СТБ 17.13.04-01-2012/EN 14614-2004 [7] и СТБ 17.13.04-02-2013/EN 15843-2010 [8].

Улучшение экологического состояния малых водотоков в черте крупных населенных пунктов Республики Беларусь является актуальной проблемой, поскольку большая часть из них испытывает высокую антропогенную нагрузку с одновременным воздействием на различные характеристики водотока (расход, скорость течения, морфология русла, качество воды). Следовательно, наибольшее внимание должно быть уделено водохозяйственной деятельности, направленной на снижение и предотвращение отрицательного воздействия на водные ресурсы, сохранение, улучшение и рациональное использование водно-ресурсного потенциала бассейна малого водотока.

Поскольку воздействие на малые водотоки в черте населенных пунктов является разнонаправленным с одновременным воздействием на различные характеристики водотока (расход, скорость течения, морфология русла, качество воды и т. д.), методология восстановления (сохранения) малых водотоков основывается на определении наиболее значимых видов и уровней их антропогенного воздействия на водоток [2].

На основе разработанной унифицированной программы восстановления малых водотоков в черте крупных населенных пунктов проведена комплексная оценка уровня антропогенной нагрузки на малые водотоки, по результатам которой осуществлено ранжирование водотоков по уровню антропогенной нагрузки.

Основная часть. В рамках выполнения задания 2.1.7 «Оценить экологическое состояние малых водотоков в пределах крупных населенных пунктов Республики Беларусь и разработать мероприятия по их восстановлению на примере нескольких малых водотоков» в 2016–2017 гг. специалистами РУП «ЦНИИКИВР» определен перечень малых водотоков (34 водотока), расположенных в черте крупных населенных пунктов Республики Беларусь (численность населения 100 тыс. чел. и более), проведен анализ условий водопользования в бассейнах 34 водотоков в пределах крупных населенных пунктов (12 населенных пунктов), уточнено количество, местоположение и ведомственная принадлежность выпусков сточных вод в водотоки, наличие очистных сооружений на выпусках сточных вод в водотоки.

В основу выбора малых водотоков для проведения исследований по оценке их состояния в пределах крупных населенных пунктов были положены следующие критерии:

длина малого водотока;

площадь водосбора малого водотока, в т. ч. в пределах населенного пункта;

величина (размер) населенного пункта (по численности населения);

динамика развития населенного пункта с учетом прироста численности населения;

интенсивность водопользования на водотоке в пределах населенного пункта (наличие предприятий-водопользователей, объемы водопотребления и водоотведения) [1].

Основопологающим при выборе малых водотоков для проведения исследования являлся размер населенного пункта и его расположение в пределах водосбора малого водотока.

Примером такого водотока, подробно представленного и охарактеризованного в данной статье, является р. Уша.

Река Уша, левый приток р. Вилия, протекает по Воложинскому и Молодечненскому районам.

В пределах г. Молодечно р. Уша протекает по северной границе города и имеет длину 3,6 км, площадь водосбора от замыкающего створа (Белгидромет) ниже г. Молодечно – 382 км². Правобережная часть водосбора р. Уша представлена сельскохозяйственными угодьями, левобережная – площадками промышленных предприятий, селитебными территориями.

Сброс сточных вод в р. Уша в пределах г. Молодечно осуществляют 2 предприятия: КУП «Молодечноводоканал», эксплуатирующее сети и очистные сооружения городской хозяйственно-фекальной канализации, и ГПУП «Коммунальник», эксплуатирующее сети и очистные сооружения городской дождевой канализации.

Через систему дождевой канализации ГПУП «Коммунальник» в р. Уша сбрасываются поверхностные сточные воды от селитебных территорий и промплощадок посредством р. Молодечанка (в русло реки организовано 8 выпусков) и 7 выпусков дождевой канализации.

Выпуск № 1 принят как впадение р. Молодечанка в р. Уша, сток которой формируется в основном за счет поверхностных сточных вод с селитебных территорий и промплощадок восточной части г. Молодечно.

Река Молодечанка имеет длину 5,6 км и протекает по восточной части г. Молодечно в меридиональном направлении. Берет начало в микрорайоне Восточный. Русло извилистое, шириной 0,5–1,5 м, в северной части города канализовано. Пойменная территория реки в пределах города преимущественно застроена.

Поверхностные сточные воды сбрасываются в р. Молодечанка посредством выпусков, два из которых оборудованы очистными сооружениями. На территории водосбора выпуска № 1 (р. Молодечанка) располагаются 14 предприятий, 3 из которых эксплуатируют очистные сооружения поверхностных сточных вод.

Выпуск № 2 в р. Уша располагается на расстоянии около 1,6 км от выпуска № 1 (перед мостом автомобильной дороги Р 28). Он представлен открытым каналом длиной около 400 м, который берет начало в районе 2-го пер. М. Горького, 11.

Выпуск № 3 располагается за мостом на расстоянии около 100 м от выпуска № 2. Он представлен дождевым коллектором диаметром 800 мм и длиной около 900 м.

Вниз по течению на расстоянии около 100 м от моста с левого берега р. Уша создано два канала со шлюзами-регуляторами уровня воды в пруде. Пруд являлся зоной отдыха и имел постоянный водообмен с р. Уша. В настоящее время гидротехнические сооружения не эксплуатируются.

Выпуск № 4 представлен в виде открытого канала и впадает в р. Уша в районе расположения пруда.

Выпуск № 5 в р. Уша располагается в районе ул. Новый Свет, 117. Он представлен открытым каналом, который располагается вдоль частного сектора. В пределах водосбора выпуска № 5 отсутствуют площадки промпредприятий.

Выпуск № 6 в р. Уша располагается на расстоянии около 860 м от выпуска № 5 ниже по течению, представлен открытым каналом. В пределах водосбора выпуска № 6 отсутствуют площадки промпредприятий.

Выпуск № 7 в р. Уша располагается в районе гаражей по ул. Богушевича. Он представлен открытым каналом, который идет вдоль гаражного кооператива

Выпуск № 8 в р. Уша располагается на расстоянии около 670 м от выпуска № 7 ниже по течению. Он представлен открытым каналом.

Исходя из условий водопользования в бассейне р. Уша выпуски сточных вод ГПУП «Коммунальник» ранжированы по уровню интенсивности воздействия на водоток. Наиболее интенсивное воздействие на р. Уша оказывают выпуски № 4, 8, 3, на территории водосбора которых располагается наибольшая часть промпредприятий г. Молодечно, а также выпуск № 1, в водосбор которого входит р. Молодечанка (приток р. Уша в пределах г. Молодечно), собирающая весь поверхностный сток с микрорайонов № 10, 11 и частично с территорий промпредприятий юго-восточной части города.

В настоящее время в рамках Национальной системы мониторинга окружающей среды (НСМОС) на р. Уша функционируют следующие пункты наблюдений:

гидрохимических в составе двух створов: г. Молодечно (0,3 км выше города) и г. Молодечно (0,7 км ниже города);

гидробиологических в составе двух створов: г. Молодечно (0,3 км севернее города) и г. Молодечно (0,7 км ниже города);

пункт локального мониторинга: КУП «Молодечноводоканал», н. п. Бушевица.

Так как в рамках НСМОС определение гидрохимических и гидробиологических показателей р. Уша в пределах г. Молодечно осуществляется на двух участках, для определения экологического статуса р. Уша наиболее подходящим определен участок, располагающийся между 2 створами Белгидромет, который включает 8 выпусков ГПУП «Коммунальник».

Определение гидрохимического состава р. Уша проводилось на основании данных, предоставленных Белгидрометом за 2016 г. в створе 0,7 км ниже г. Молодечно (участок 1), а также данных РЦАК за 2013–2017 гг.

Перечень показателей, по которым производилось определение гидрохимического статуса исследуемого участка р. Уша: газовый состав, ионы водорода, органические вещества, азотсодержащие вещества, фосфорсодержащие вещества, металлы и загрязняющие вещества.

Своры гидрологических и гидроморфологических наблюдений на р. Уша отсутствуют.

Комплекс сезонных гидробиологических исследований: весна (май 2017 г.), лето (июль 2017 г.), осень (сентябрь 2017 г.) на р. Уша и р. Молодечанка в пределах г. Молодечно для последующего определения экологического статуса исследуемых водотоков проведен Белгидрометом.

Гидробиологические статусы присвоены по результатам определения гидробиологических показателей по фитоперифитону и макрозообентосу с учетом приоритета «наихудшего значения».

По результатам составленной динамики имеющихся показателей за пятилетку и сезонных исследований, а также проведенного анализа следует, что исследуемый участок р. Уша относится к 3-му классу по гидробиологическим показателям, следовательно, экологическое состояние водотока оценивается как «удовлетворительное».

Заключение. В результате выполнения работ по гидробиологическим исследованиям и определению экологического статуса в рамках задания ГНТП проведено рекогносцировочное обследование участка малой р. Уша в пределах г. Молодечно с отбором гидробиологических проб и определением таксономического состава и структурных характеристик сообществ макрозообентоса и фитоперифитона. Произведены расчет биотических индексов и оценка экологического (гидробиологического) статуса исследуемого участка водотока.

Оценка состояния исследованного участка р. Уша свидетельствует о биологической деградации некоторых участков водной экосистемы в нормальном гидрологическом режиме вследствие высокой антропогенной нагрузки. Несмотря на достаточно высокое таксономическое разнообразие водорослей, сообщество одноклеточных монодоминантное с абсолютным преобладанием отдела диатомовых. Среди видов сапробионтов доминируют β - α -мезосапробы и α -сапробы и как следствие, величины индекса сапробиности, рассчитанные по фитоперифитону, составили от 1,73 до 2,37 что соответствует II–IV классам качества. Значения индекса МВИ, рассчитанные по донным макробеспозвоночным, находятся в пределах от 1 до 9, что соответствует I–IV классам качества.

Экологические (гидробиологические) статусы, присвоенные исследуемому участку водотока по результатам определения гидробиологических показателей по фитоперифитону и макрозообентосу с учетом приоритета «наихудшего значения», характеризуются как «удовлетворительный» (р. Уша).

Проведенный анализ уровня антропогенной нагрузки на малые водотоки в 2016–2017 гг.

показал, что наибольшую антропогенную нагрузку по комплексу показателей (водопользование, изменение условий и режима стока и ухудшение качества воды по длине водотока) испытывает малый водоток – р. Уша с притоком р. Молодечанка в пределах г. Молодечно.

Реализация программы восстановления позволит установить (ограничить) режим хозяйственной деятельности в пределах водоохранной зоны р. Уша, снизить поступление массы взвешенных веществ и нефтепродуктов за счет ремонта очистных сооружений дождевых сточных вод на выпуске № 1 в р. Молодечанка, строительства на выпуске № 4, выпуске № 8 очистных сооружений поверхностных сточных вод, устранить подтопление приусадебных участков и уменьшить вынос загрязняющих веществ в р. Уша за счет проведения углубления и очистки открытых каналов дождевой канализации выпуска № 5.

Основным целевым показателем программы восстановления является улучшение экологического статуса р. Уша в пределах г. Молодечно с категории «удовлетворительный» на «хороший» в течение 2019–2020 гг.

Результаты реализации программы могут использоваться при разработке генерального плана г. Молодечно, градостроительном планировании и проектировании объектов в бассейне р. Уша, при разработке проектных решений по использованию вод р. Уша.

В предыдущие годы в стране были разработаны несколько инвестиционных проектов, направленных на совершенствование систем очистки коммунальных стоков в крупных городах (Барановичи, Брест, Гродно, Слоним, Витебск). Кроме того, для городов Гродно, Витебск и Молодечно планировались проекты развития систем удаления фосфора с высокими показателями эффективности и низким уровнем затрат. Планировалось, что в результате осуществления вышеуказанных проектов нагрузка по азоту уменьшится приблизительно на 22%, а по фосфору – на 44% от общей биогенной нагрузки от коммунальных КОС, с учетом дополнительного уменьшения биогенной нагрузки от коммунальных КОС уменьшится в итоге на 25% по азоту (т. е. приблизительно на 1 250 т/год) и на 63% по фосфору (около 580 т/год).

Литература

1. Вендоров С. Л., Коронкевич Н. И., Субботин А. И. Сб. статей // Вопросы географии. Малые реки. М.: Мысль, 1981. С. 15–17.
2. Отчет о научно-исследовательской работе 2.1.7 подпрограммы II ГНТП «Природопользование и экологические риски», 2016–2020 гг. «Оценить экологическое состояние малых водотоков в пределах крупных населенных пунктов Республики Беларусь и разработать мероприятия по их восстановлению на примере нескольких малых водотоков». Этапы 1 и 2, № гос. рег. 20163204. Минск: РУП «ЦНИИКИВР», 2016, 2017.
3. Замахин В. С. Сб. статей // Вопросы географии. Малые реки. М.: Мысль, 1981. С. 47–49.
4. Охрана окружающей среды и природопользование. Аналитический (лабораторный) контроль и мониторинг. Порядок отнесения поверхностных водных объектов (их частей) к классам экологического состояния (статуса): ТКП 17.13-21-2015 (33140). Утв. пост. Мин-ва природных ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь от 29 июня 2015 г. № 5-Т.
5. Охрана окружающей среды и водопользование. Аналитический контроль и мониторинг. Правила определения экологического (гидробиологического) статуса речных экосистем: ТКП 17.13-10-2013 (02120). Утв. пост. Мин-ва природных ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь от 31 дек. 2013 г. № 11-Т.
6. Охрана окружающей среды и водопользование. Аналитический контроль и мониторинг. Правила определения химического (гидрохимического) статуса речных экосистем: ТКП 17.13-08-2013 (02120)/13. Утв. пост. Мин-ва природных ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь от 31 дек. 2013 г. № 11-Т.
7. Охрана окружающей среды и природопользование. Аналитический контроль и мониторинг. Руководство по оценке гидроморфологических показателей состояния рек: СТБ 17.13.04-01-2012/EN 14614-2004. Утв. и введен в действие пост. Госстандарта Респ. Беларусь от 13 дек. 2012 г. № 79.
8. Охрана окружающей среды и природопользование. Аналитический контроль и мониторинг. Руководство по определению степени изменения гидроморфологических показателей состояния рек: СТБ 17.13.04-02-2013/EN 15843:2010. Утв. и введен в действие пост. Госстандарта Респ. Беларусь от 12 дек. 2013 г. № 70.

References

1. Vendorov S. L., Koronkevich N. I., Subbotin A. I. Sat. Art. *Voprosy geografii. Malyye reki* [Questions of geography. Small rivers]. Moscow, Mysl' Publ., 1981, pp. 15–17 (In Russian).

2. *Otchet o nauchno-issledovatel'skoy rabote 2.1.7 podprogrammy II GNTP "Prirodopol'zovanie i ekologicheskiye riski", 2016–2020 gg. "Otsenit' ekologicheskoye sostoyaniye malykh vodotokov v predelakh krupnykh naseleennykh punktov Respubliki Belarus' i razrabotat' meropriyatiya po ikh vosstanovleniyu na primere neskol'kikh malykh vodotokov"* [Report on research work 2.1.7 of subprogramme II of GSTP "Environmental management and environmental risks", 2016–2020. "To assess the ecological status of small watercourses within the large settlements of the Republic of Belarus and to develop measures for their restoration using the example of several small watercourses"], Minsk, RUP "CRICUWR" Publ., 2016, 2017 (In Russian).

3. Zamakhin V. S. Sat. Art. *Voprosy geografii. Malye reki* [Questions of geography. Small rivers]. Moscow, Mysl' Publ., 1981, pp. 47–49 (In Russian).

4. TCH 17.13-21-2015 (33140). Environmental protection and nature management. Analytical (laboratory) monitoring and monitoring. The order of reference of surface water bodies (parts thereof) to classes of ecological status (status). Minsk, 2015 (In Russian).

5. TCH 17.13-10-2013 (02120). Environmental protection and water use. Analytical control and monitoring. Rules for the determination of the ecological (hydrobiological) status of river ecosystems. Minsk, 2013 (In Russian).

6. TCH 17.13-08-2013 (02120) /13. Protection of the environment and water use. Analytical control and monitoring. Rules for the determination of the chemical (hydrochemical) status of river ecosystems. Minsk, 2013 (In Russian).

7. STB 17.13.04-01-2012 / EN 14614-2004. Environmental protection and nature management. Analytical control and monitoring. Guidance on the evaluation of hydromorphological indicators of the state of rivers. Minsk, 2012 (In Russian).

8. STB 17.13.04-02-2013 / EN 15843: 2010. Environmental protection and nature management. Analytical control and monitoring. Guidance on determining the degree of change in hydromorphological indicators of the state of rivers. Minsk, 2013 (In Russian).

Информация об авторе

Сушко Светлана Валерьевна – соискатель. РУП «Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов» (220086, г. Минск, ул. Славинского, 1, корп. 2 А, Республика Беларусь). E-mail: nauka.minpriroda@rambler.ru

Information about the author

Sushko Svetlana Valer'yevna – competitor. RUE "Central Research Institute for Complex use of Water Resources" (building 2A, 1, Slavinskogo str., 220086, Minsk, Republik of Belarus). E-mail: nauka.minpriroda@rambler.ru

УДК 628.336.41:628.38

Н. И. Шепелева, В. Н. Марцунь, И. В. Войтов, А. В. Юреня
Белорусский государственный технологический университет

**ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ
ФИТОМЕЛИОРАТИВНЫХ СИСТЕМ КОРОТКОГО ЦИКЛА РОТАЦИИ
НА НЕЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ ИЛОВЫХ КАРТАХ**

Сообщается о результатах исследования древовидно-кустарникового фитоценоза, сформировавшегося в естественных условиях на субстрате из осадков сточных вод, накопленных на неэксплуатируемой иловой площадке очистных сооружений канализации г. Минска. В ходе рекогносцировочного обследования иловой площадки установили преобладание в составе естественного фитоценоза быстрорастущих древовидных кустарников ивы: *Salix aurita*, *Salix caprea*, *Salix fragilis*, *Salix cinerea*.

Для определения возможности создания фитомелиоративной системы короткого цикла ротации на основе неэксплуатируемой иловой карты исследовали агрофизические и агрохимические показатели накопленных осадков сточных вод, проводили наблюдения за ростом и развитием древовидных кустарников ивы, сформировавшихся в естественных условиях. Установлена пригодность использования накопленных осадков сточных вод в качестве субстрата для выращивания древовидных кустарников ивы рода *Salix* и обоснована возможность создания фитомелиоративных систем короткого цикла ротации на основе неэксплуатируемых иловых карт. Расчетная величина среднего ежегодного прироста «энергетической» биомассы при плотности посадки растений ивы 15,3 тыс. шт./га составит 8,4 т с. в./га.

Определено влияние древовидных кустарников ивы рода *Salix* на изменение физических и химических характеристик накопленных осадков сточных вод. Развитие растений ивы приводит к увеличению в стратосфере (0–40 см) доли крупнодисперсных частиц фракций 3–1 мм – на 0,64%, 1,0–0,5 мм – на 10,30%, а также росту пористости – на 52,8% и снижению насыпной плотности – на 28,0%, что в долгосрочном периоде способствует корректировке водного режима территории переувлажненных иловых площадок.

Ключевые слова: осадки сточных вод, тяжелые металлы, фитомелиорация, биомасса ивы, энергетическая плантация.

N. I. Shepeleva, V. N. Martsul', I. V. Voitau, A. V. Yurenia
Belarusian State Technological University

**PECULIARITIES OF PHYTOMELIORATIVE
SHORT CROP ROTATION SYSTEM DEVELOPMENT
ON THE BASE OF UNEXPLOITED SEWAGE SLUDGE LAGOONS**

The investigation results of a tree-shrub phytocenosis formed under natural conditions on a substrate from sewage sludge accumulated on unexploited sludge lagoon of Minsk wastewater treatment plant are reported. Due to the preliminary survey of the site area a fast-growing shrub vegetation of *Salix aurita*, *Salix caprea*, *Salix fragilis*, *Salix cinerea* prevailed in the composition of the natural phytocenosis.

To establish the possibility of creating a phyto-meliorative short crop rotation system on the basis of unexploited sludge lagoons, the agrophysical and agrochemical indicators of accumulated sewage sludge along with growth and development of willow shrub formed under natural conditions were investigated. The capability of accumulated sewage sludge using as a substrate for *Salix* shrub cultivation and the possibility of phyto-meliorative short crop rotation system creating on the basis of unexploited sludge lagoons is substantiated. The estimated value of average annual yield of “energetic” biomass is 8.4 t d. m./ha for the planting density equivalent to $15.3 \cdot 10^3$ pcs/ha.

The influence of *Salix* shrub on the physical and chemical characteristics of accumulated sewage sludge is determined. Development of willow plants in the stromosphere layer (0–40 cm) leads to 3–1 and 1.0–0.5 mm soil particles portion increase by 0.64% and 10.30% respectively, porosity rise by 52.8% and bulk density reduction by 28.0%, such processes make contribution to the correction of sludge lagoons water regime in the long run.

Key words: sewage sludge, heavy metals, phytomelioration, willow biomass, energetic plantation.

Введение. Особенность системы обращения с осадками сточных вод (ОСВ) в Беларуси заключается в том, что длительное время основным способом обработки данных отходов

очистных сооружений канализации (ОСК) являлось размещение на картах иловых площадок (ИП) для обезвоживания и подсушки в естественных условиях окружающей среды.

Длительный период отсутствия в стране нормативной базы, регламентирующей требования к качеству ОСВ в зависимости от направления использования, привел к тому, что дальнейшее вовлечение их в хозяйственно-экономический оборот затруднено. Таким образом, ИП из сооружений по обработке превратились в объекты долговременного хранения отходов, на которых в настоящее время накоплено свыше 9 млн т ОСВ. В странах Европейского союза и США подобный способ обращения законодательно приравнивается к захоронению отходов.

Большинство технологических решений по использованию накопленных ОСВ предусматривают изъятие отходов с ИП для последующей обработки по известным технологиям, таким как компостирование, сжигание и пр., а также мероприятия по рекультивации техногенно-загрязненных земель. Однако, длительное хранение ОСВ привело к загрязнению подземных вод и близлежащих территорий на большинстве ИП Беларуси, что делает неактуальным использование данных земель под нужды сельского хозяйства.

Разработке способа вовлечения накопленных ОСВ в хозяйственный оборот предшествовало рекогносцировочное обследование неэксплуатируемых ИП ОСК г. Минска, в ходе которого установили факт естественного зарастания данных территорий с формированием древовидно-кустарникового фитоценоза, состоящего преимущественно из быстрорастущих растений ивы, березы, тополя, татарника, тростника, рогоза, аира и др. Таким образом, накопленные ОСВ более перспективно рассматривать как готовый субстрат для создания фитомелиоративных систем короткого цикла ротации. Данный способ использования не требует извлечения накопленных ОСВ с карт ИП и является многообещающим в плане создания источника местных топливно-энергетических ресурсов.

До настоящего времени установить пригодность неэксплуатируемых ИП для выращивания «энергетической» биомассы не представлялось возможным, поскольку не были решены следующие задачи: не определены агрофизические свойства накопленных ОСВ, не исследованы вопросы роста и развития древовидно-кустарниковых пород на данном субстрате, не рассмотрена возможность рекультивации существующими видами сельскохозяйственной техники. Поэтому при проведении экспериментальных исследований неэксплуатируемых ИП ОСК г. Минска учитывали доминирующие виды растительности локального фитоценоза, наличие которых рассматривали как первостепенный показатель пригодности накопленных ОСВ в качестве питательного субстрата для

культивирования отдельных видов «энергетической» биомассы.

Основная часть. Образцы накопленных ОСВ отбирали в период 2014–2017 гг. с иловой карты (д. Мацевичи), закрытой в 1990 г. При закладке почвенного разреза установили неравномерность состава грунтового профиля, поэтому взятие проб осуществляли с двух генетических горизонтов: 0–40 см (горизонт A_1) и 41–110 см (горизонт G_1).

Методом прикопок установили, что основная масса корней древовидно-кустарниковой растительности (до 97%) расположена в горизонте A_1 , который является стромосферой исследуемого фитоценоза. Данная особенность естественного фитоценоза позволила оценить влияние древовидно-кустарниковой растительности на преобразование агрохимических и агрофизических показателей горизонта A_1 по сравнению с горизонтом G_1 , который не был затронут почвопреобразующими процессами из-за сложившихся в нем анаэробных условий, и по сути является так называемым «исходным» субстратом. Из каждого генетического горизонта методом конверта отбирали образцы накопленного ОСВ массой 2,0 кг, которые после усреднения состава использовали для проведения экспериментальных исследований. Гранулометрический состав горизонтов A_1 , G_1 представлен на рис. 1.

Как видно из представленных данных, в составе горизонтов A_1 , G_1 преобладают частицы фракции 0,25–0,05 мм, доли которых составляют 46,29 и 56,40% соответственно. Горизонт A_1 в процессе пробоотбора имел более рыхлую структуру, что связано с наличием в его составе значительной доли крупнодисперсных частиц фракций 3–1, 1,0–0,5 мм, содержание которых соответственно на 0,64 и 10,30% выше по сравнению с горизонтом G_1 . Нижний горизонт G_1 , напротив, имел более связную текстуру, а содержание частиц менее 10 мкм и физической глины в нем оказалось на 2,36 и 0,59% выше аналогичных показателей горизонта A_1 . По классификации грунтов Н. А. Качинского, генетические горизонты A_1 и G_1 относятся к супесям связным мелкопесчаным некаменистым [1].

Полевая влажность двух горизонтов значительно отличалась: 43,5% – A_1 , 70,4% – G_1 , однако, величина данного показателя существенным образом зависит от сезона года и режима выпадения атмосферных осадков. По результатам экспериментальных исследований, насыпная плотность грунта, слагающего горизонт A_1 , составила 0,58 г/см³, пористость – 72,8%, что, соответственно, на 52,8% менее и на 28,0% более аналогичных показателей грунта горизонта G_1 .

Содержание, %

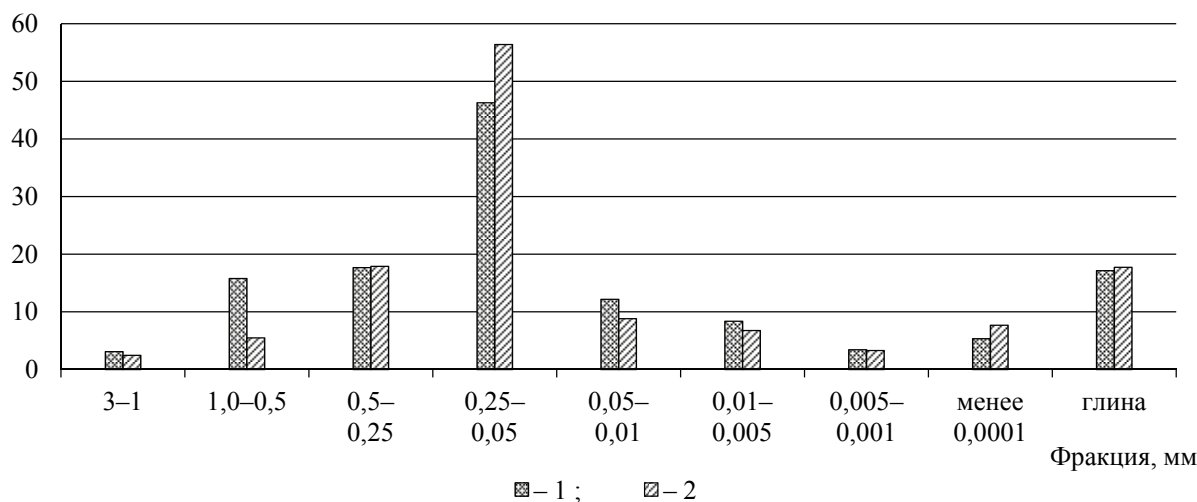


Рис. 1. Гранулометрический состав генетических горизонтов:
1 – A_1 ; 2 – G_1

Плотность твердой фазы грунта составила 2,13 и 2,23 г/см³ для горизонтов A_1 и G_1 , соответственно. По классификации Н. А. Качинского, плотность твердой фазы сильноуплотненных иллювиальных горизонтов подзолистых почв составляет 2,7–2,8 г/см³, сильно разложившихся уплотненных горизонтов торфяных почв – 2,0–2,4 г/см³, слабо разложившихся торфяных слоев – 1,5–2,0 г/см³ [1]. Таким образом, плотность твердой фазы грунта неэксплуатируемой ИП по данной классификации соответствует сильно разложившимся уплотненным горизонтам торфяных почв. Следовательно, для организации фитомелиоративных систем и выполнения всего цикла агротехнических работ на данных территориях может использоваться система машин и технологические решения, разработанные применительно к торфяным почвам. Важным элементом создания «энергетических» плантаций является также организация уборки биомассы, что требует использования специальной системы машин, например оборудования по заготовке растительной биомассы с территорий повторно-заболоченных земель [2].

В ходе рекогносцировочного обследования естественного фитоценоза исследуемой ИП установили преобладающее наличие древовидных кустарников ивы: *Salix aurita* (ива ушастая), *Salix caprea* (ива козья), *Salix fragilis* (ива ломкая), *Salix cinerea* (ива серая). Реже встречали быстрорастущие деревья семейства ивовых – *Populus tremula* (тополь дрожащий), *Populus nigra* (тополь черный), а также березовые – *Alnus glutinosa* (ольха клейкая), *Betula pubescens* (береза пушистая), *Betula verrucosa* (береза бородавчатая). В состав живого напоч-

венного покрова входили: сфагновые и гипновые мхи, эпифитные лишайники, травяные, моховые и полукустарниковые растения. Толщина лесной подстилки в осенний период варьировалась в пределах 5,0–8,5 см, растительный опад представлен в основном ветвями и листьями ивы, ольхи, тополя, а также остатками травянистой растительности.

Для оценки питательной ценности накопленных ОСВ определяли агрохимические показатели грунтов горизонтов A_1 , G_1 : рН солевой вытяжки [3], а также массовые доли органических веществ [4], общего азота [5], фосфора [6] и калия [7], результаты исследований представлены в таблице.

Агрохимические показатели генетических горизонтов

Наименование показателя	Генетический горизонт		Норматив [8]
	A_1	G_1	
Органические вещества, % с. в.	8,31	13,51	50,0
Общий азот, % с. в.	2,13	2,85	0,6
Общий фосфор (P_2O_5), %	1,95	2,34	1,5
Общий калий (K_2O), % с. в.	0,3	0,8	0,6
рН _{сол}	7,78	9,5	5,5–8,5

В грунтах обнаружили низкое содержание органических веществ – закономерный результат протекания долговременных процессов минерализации и стабилизации органической части накопленных ОСВ при хранении на ИП. Благодаря влиянию почвообразующих процессов, содержание органических веществ в грунте горизонта A_1 уменьшилось на 5,2% по сравнению с горизонтом G_1 . Сравнивая значения

данного показателя с величиной норматива для использования ОСВ как органического удобрения, можно сказать, что исследуемые ОСВ не отвечают установленным требованиям [8], так как содержание органических веществ в них в 4–6 раз ниже. Данный факт является очередным подтверждением нецелесообразности извлечения накопленных ОСВ с ИП для использования в качестве органических удобрений под сельскохозяйственные культуры. По содержанию остальных питательных элементов – общего азота, фосфора и калия – исследуемые грунты удовлетворяют нормативам [8], причем в горизонте A_1 (стромосфере) наблюдается незначительное снижение данных показателей – на 0,72, 0,39 и 0,5% соответственно.

pH солевой вытяжки исследуемых горизонтов составил: 7,7 – A_1 , 9,5 – G_1 . Щелочной характер горизонта G_1 связан с особенностями реализации технологического процесса обезвоживания на ОСК г. Минска в период до конца 90-х гг. XX в., когда в качестве обезвоживающего агента использовали смесь извести и хлорида железа с массовым расходом до 30% от количества ОСВ, подаваемого на обезвоживание. Анализируя результаты ранних исследований кафедры промысленной экологии, можно сказать, что ОСВ, накопленные в аналогичный период на ИП ОСК г. Витебска и Мозыря, характеризовались меньшими величинами pH (в пределах 6,5–7,6) в связи с тем, что на данных ОСК не применялась технология известкового обезвоживания.

В случае создания фитомелиоративных систем с целью выращивания «энергетической» биомассы щелочной характер грунта исследуемой ИП может являться препятствием для интенсивного роста и развития древовидных кустарников, в т. ч. ивы.

Согласно литературным данным, оптимальная кислотность грунта для древовидных кустарников ивы составляет pH 5–6, хороший рост растений наблюдается также на нейтральных почвах [9]. Таким образом, естественное зарастание исследуемой ИП кустарниками ивы, вероятно, связано с воздействием почвопреобразующих процессов в стромосфере (горизонт A_1 , 0–40 см), долговременное протекание которых (практически 30 лет) привело к снижению уровня pH от щелочных до нейтральных значений, увеличению пористости, снижению насыпной плотности и влажности данного горизонта по сравнению с исходным горизонтом G_1 .

Для оценки интенсивности процессов роста и развития древовидных кустарников на субстрате из накопленных ОСВ рассчитывали величину ежегодного прироста местных видов ивы (*Salix aurita*, *Salix caprea*, *Salix fragilis*,

Salix cinerea), для чего измеряли высоту стволов растений в безлистном состоянии, характерном для конца вегетационного периода (ноябрь) в период 2014–2017 гг. Количество биомассы ивы рассчитывали по формуле [10]:

$$M = \frac{1}{3} \pi h \rho (R_1^2 + R_1 R_2 + R_2^2),$$

где M – масса стволовой биомассы древовидного кустарника, г с. в.; h – высота ствола древовидного кустарника, см; ρ – плотность древесины ивы в воздушно-сухом состоянии, г с. в./см³; R_1 – меньший радиус ствола древовидного кустарника, см; R_2 – больший радиус ствола древовидного кустарника, см.

На рис. 2 представлена информация о расчетном приросте ивы на грунте из накопленных ОСВ в период 2014–2017 гг. (площадь «энергетической» плантации – 1 га, плотность высадки саженцев – 15,3 тыс. шт), для сравнения показаны литературные данные о средней урожайности рассматриваемых видов ив, культивируемых без использования удобрений на сельскохозяйственных почвах и землях, загрязненных тяжелыми металлами, а также с внесением свежесформированных ОСВ в качестве удобрения [11–18].

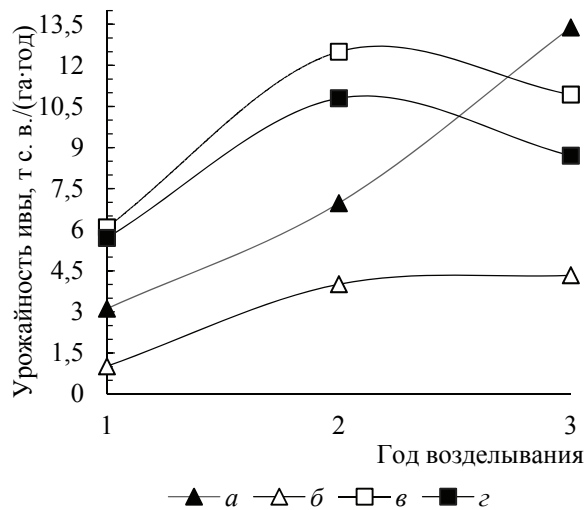


Рис. 2. Урожайность ивы на разных субстратах: а – сельскохозяйственные почвы без внесения удобрений; б – почвы, загрязненные тяжелыми металлами; в – сельскохозяйственные почвы с внесением ОСВ в качестве удобрений; г – накопленные ОСВ

Как видно из литературных данных, на сельскохозяйственных землях без внесения удобрений наибольший прирост кустарников ивы наблюдался на третьем году культивирования и составил 13,38 т с. в./га, что на 76,7 и 47,9% выше прироста культур на первом и вто-

ром годах культивирования [11–13]. Среди причин увеличения прироста ивы упоминаются ежегодная подрезка, оптимальный водный и температурный режим возделывания [13].

На почвах, загрязненных тяжелыми металлами, максимальный прирост ивы также наблюдался на третьем году возделывания и составил 4,34 т с. в./га [14], что на 67,6% менее аналогичного показателя для незагрязненных земель. Среди причин невысокого прироста растений ивы, кроме влияния тяжелых металлов, в работах [14–15] также упоминаются неблагоприятные климатические условия в период возделывания и отсутствие стимулирования роста биомассы путем подрезки саженцев.

По результатам экспериментальных исследований, наибольший прирост древовидных кустарников ивы наблюдали во втором году (2016 г.) – 10,80 т с. в./га, подрезку растений в период 2014–2017 гг. не осуществляли. Полученные результаты коррелируют с известными данными о выращивании кустарников ивы на почвах с внесением ОСВ в качестве удобрений [16–18], согласно которым наибольший прирост наблюдался во втором году культивирования и составил 12,52 т с. в./га, что на 13,7% выше экспериментальных результатов, полученных при наблюдениях за развитием растений на субстрате в виде накопленных ОСВ. Прирост кустарников ивы на третьем году экспериментальных наблю-

дений составил 8,71 т с. в./га, что на 35,7% выше прироста в первом году, но на 24,1% менее максимального прироста второго года.

Заключение. Показана возможность создания на основе неэксплуатируемых ИП фитомелиоративных систем короткого цикла ротации, обеспечивающих производство местного топливно-энергетического ресурса с расчетной величиной среднего ежегодного прироста биомассы ивы, эквивалентной 8,4 т с. в./га при плотности посадки растений ивы 15,3 тыс. шт/га.

Установлено влияние древовидных кустарников ивы рода *Salix* на изменение физических и химических характеристик грунтов из накопленных ОСВ. Развитие растений ивы приводит к увеличению в стромосфере (0–40 см) доли крупнодисперсных частиц фракций 3–1 мм – на 0,64%, 1,0–0,5 мм – на 10,30%, а также росту пористости – на 52,8% и снижению насыпной плотности – на 28,0%, что в долгосрочном периоде способствует корректировке водного режима территорий переувлажненных ИП.

Щелочной характер грунта (рН 9,5), характерный для некоторых ИП ОСК г. Минска, выведенных из эксплуатации после 1990 г., не является препятствием для роста и развития древовидных кустарников ивы рода *Salix*, так как в стромосфере (0–40 см) наблюдается снижение величины рН грунта до нейтральных значений (7,7) в связи с воздействием почвообразующих процессов.

Литература

1. Соколовский И. В., Домасевич А. А., Юрения А. В. Практикум по почвоведению с основами земледелия: учеб.-метод. пособие. Минск: БГТУ, 2016. 184 с.
2. Developing new-generation machinery for vegetation management on protected wetlands in Poland / A. P. Dubowski [et al.]. *Mires and Peat*. 2014, vol. 13, no. 11. P. 1–13.
3. Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее рН по методу ЦИНАО: ГОСТ 26483-85. Введ. 01.07.86. Минск: Гос. ком. по стандартизации Респ. Беларусь, 1992. 8 с.
4. Удобрения органические. Методы определения органического вещества: ГОСТ 27980-88. Введ. 01.01.90. Минск: Гос. ком. по стандартизации Респ. Беларусь, 1992. 12 с.
5. Удобрения органические. Методы определения общего азота: ГОСТ 26715-85. Введ. 17.12.92. Минск: Гос. ком. по стандартизации Респ. Беларусь, 1992. 16 с.
6. Удобрения органические. Метод определения общего фосфора: ГОСТ 26717-85. Введ. 17.12.92. Минск: Гос. ком. по стандартизации Респ. Беларусь, 1992. 8 с.
7. Удобрения органические. Метод определения общего калия: ГОСТ 26718-85. Введ. 17.12.92. Минск: Гос. ком. по стандартизации Респ. Беларусь, 1992. 8 с.
8. Удобрения из осадков сточных вод: ТУ 300003249.001-2009. Введ. 01.09.09. Минск: [б. и.], 2009. 8 с.
9. Анциферов Г. И. Ива. М.: Лесная пром., 1984. 101 с.
10. Lazdina D., Lazdinš A., Karinš Z., Kāposts V. Effect of sewage sludge fertilization in short-rotation willow plantations // *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. 2007, vol. 15, no. 2. P. 105–111.
11. Laidlaw W. S., Arndt S. K., Huynh T. T., Gregory D., Baker A. J. M. Phytoextraction of heavy metals by willows growing in biosolids under field conditions // *Journal of Environmental Quality*. 2012, no. 1. P. 134–143.
12. Dimitriou I., Eriksson J., Adler A., Aronsson P., Verwijst T. Fate of heavy metals after application of sewage sludge and wood-ash mixtures to short-rotation willow coppice // *Environmental Pollution*. 2006, no. 142. P. 160–169.

13. Telenius B. F. Stand growth of deciduous pioneer tree species on fertile agricultural land in southern Sweden // *Biomass and Bioenergy*. 1999, no. 16. P. 13–23.
14. Dušek J., Květ J. Seasonal dynamics of dry weight, growth rate and root/shoot ratio in different aged seedlings of *Salix caprea* // *Biologia*. 2006, vol. 61, no. 4. P. 441–447.
15. Biomass productivity and phytoremediation potential of *Salix alba* and *Salix viminalis* / M. Mleczek [et al.] // *Biomass and bioenergy*. 2010, no. 34. P. 1410–1418.
16. Phytoextraction of cadmium and zinc by *Salix* from soil historically amended with sewage sludge / A. P. Maxted [et al.] // *Plant Soil*. 2007, no. 290. P. 157–172.
17. Greger M., Landberg T. Use of Willow in Phytoextraction // *International Journal of Phytoremediation*. 2006, vol. 1, no. 2. P. 115–123.
18. Dredged sediment as a substrate for biomass production of willow trees established using the SALIMAT technique / P. Vervaeke [et al.] // *Biomass and Bioenergy*. 2001, no. 21. P. 81–90.

References

1. Sokolovskiy I. V., Domasevich A. A., Yurenaya A. V. *Praktikum po pochvovedeniyu s osnovami zemledeliya* [Workshop on soil science with the foundations of agriculture]. Minsk, BGТУ Publ., 2016, 184 p.
2. Dubowski A. P., Zembrowski K., Rakowicz A., Pawlowski T., Weymann S., Wojnilowicz L. Developing new-generation machinery for vegetation management on protected wetlands in Poland. *Mires and Peat*. 2014, vol. 13, no. 11, pp. 1–13.
3. GOST 26483-85. Soil. Preparation of the salt extract and pH determination by CINA method. Minsk, IPC Standards Publ., 1992. 8 p. (In Russian)
4. GOST 27980-88. Organic fertilizers. Methods of organic matter determination. Minsk, IPC Standards Publ., 1992. 12 p. (In Russian)
5. GOST 26715-85. Organic fertilizers. Methods of total nitrogen determination. Minsk, IPC Standards Publ., 1992. 16 p. (In Russian).
6. GOST 26717-85. Organic fertilizers. Method of total phosphorus determination. Minsk, IPC Standards Publ., 1992. 8 p. (In Russian).
7. GOST 26718-85. Organic fertilizers. Method of total potassium determination. Minsk, IPC Standards Publ., 1992. 8 p. (In Russian).
8. TC 300003249.001-2009. Fertilizers from sewage sludge. Minsk, Without Publ., 2009. 8 p. (In Russian).
9. Antsiferov G. I. *Iva* [Willow]. Moscow, Lesnaya prom. Publ., 1984. 101 p.
10. Lazdina D., Lazdinš A., Karinš Z., Kāposts V. Effect of sewage sludge fertilization in short-rotation willow plantations. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. 2007, vol. 15, no. 2, pp. 105–111.
11. Laidlaw W. S., Arndt S. K., Huynh T. T., Gregory D., Baker A. J. M. Phytoextraction of heavy metals by willows growing in biosolids under field conditions. *Journal of Environmental Quality*. 2012, no. 1, pp. 134–143.
12. Dimitriou I., Eriksson J., Adler A., Aronsson P., Verwijst T. Fate of heavy metals after application of sewage sludge and wood-ash mixtures to short-rotation willow coppice. *Environmental Pollution*. 2006, no. 142, pp. 160–169.
13. Telenius B. F. Stand growth of deciduous pioneer tree species on fertile agricultural land in southern Sweden. *Biomass and Bioenergy*. 1999, no. 16, pp. 13–23.
14. Dušek J., Květ J. Seasonal dynamics of dry weight, growth rate and root/shoot ratio in different aged seedlings of *Salix caprea*. *Biologia*. 2006, vol. 61, no. 4, pp. 441–447.
15. Mleczek M., Rutkowski P., Rissmann I., Kaczmarek Z., Golinski P., Szentner K., Strażyńska K., Stachowiak K. Biomass productivity and phytoremediation potential of *Salix alba* and *Salix viminalis*. *Biomass and bioenergy*. 2010, no. 34, pp. 1410–1418.
16. Maxted A. P., Black C. R., West H. M., Crout N. M. J., Mcgrath S. P., Young S. D. Phytoextraction of cadmium and zinc by *Salix* from soil historically amended with sewage sludge. *Plant Soil*. 2007, no. 290, pp. 157–172.
17. Greger M., Landberg T. Use of Willow in Phytoextraction. *International Journal of Phytoremediation*. 2006, vol. 1, no. 2, pp. 115–123.
18. Vervaeke P., Luyssaerta S., Mertens J., De Vos B., Speleers L., Lust N. Dredged sediment as a substrate for biomass production of willow trees established using the SALIMAT technique. *Biomass and Bioenergy*. 2001, no. 21, pp. 81–90.

Информация об авторах

Шепелева Наталья Игоревна – инженер кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shnaig@belstu.by

Марцуль Владимир Николаевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: martsul@belstu.by

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

Юреня Андрей Владимирович – кандидат сельскохозяйственных наук, старший преподаватель кафедры лесных культур и почвоведения. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: urenya@belstu.by

Information about the authors

Shepeleva Natal'ya Igorevna – engineer, the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shnaig@belstu.by

Martsul' Vladimir Nicolaevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: martsul@belstu.by

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

Yurenya Andrey Vladimirovich – PhD (Agriculture), Senior Lecturer, the Department of Forest Plantations and Soil Science. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: urenya@belstu.by

Поступила 12.02.2018

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ.....	5
Касперович О. М., Петрушеня А. Ф., Альховик М. В. Исследование влияния введения вторичного полиуретана на свойства термопластичных композиций	5
Левиев Л. В., Прокопчук Н. Р. Влияние стеклянных чешуек на реологию и отверждение композиций на основе эпоксиноволаквинилэфирной смолы	9
Скаковский Е. Д., Латышевич Д. Н., Тычинская Л. Ю., Ламоткин С. А. Анализ экстрактов лимона методом ЯМР	17
Никитенко А. Н., Ламоткин С. А., Найдюк О. М., Бусуматорова А. В. Исследование содержания акриламида в чипсах	26
Брушко Н. В., Лось В. А., Кутузов М. Н., Стасевич О. В. Сравнительный анализ жидкостной и сверхкритической флюидной экстракции феруловой кислоты из свекловичного жома	31
Вайтехович П. Е. Определение силы давления абразивных частиц на лопасти ротора-ускорителя центробежной мельницы.....	35
Кухта Т. Н., Прокопчук Н. Р. Пленкообразователи порошковых красок и их отвердители (обзор)	40
Усс Е. П., Шашок Ж. С., Касперович А. В., Кротова О. А. Влияние природы полимера на свойства эластомерных композиций, модифицированных в олигомерных средах.....	53
Соколовский А. Е. Гидроксокомплексобразование в системе $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$	61
Латышев С. С., Юсевич А. И. Современные тенденции в проектировании промышленных нефтехимических объектов.....	65
Зубко В. И., Зубко Д. В., Сицко Г. Н. Импедансный метод и средства контроля диэлектрических свойств полимерных композитов.....	73
Хотянович О. Е. Комплексная химическая добавка для бетона.....	81
Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А., Круглик Н. В. Свойства эластомерных композиций с волокнистыми модифицирующими добавками	86
Перфильева С. А., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Юсевич А. И., Трусов К. И. Исследование влияния нефтеполимерных смол на свойства ненаполненных эластомерных композиций	92
Шегидевич Е. Д., Егорова З. Е. Подготовка модельных образцов для выявления фальсификации молока-сырья по белковому составу методом денатурирующего электрофореза	99
Вейсага Г., Матыс В. Г., Ашуйко В. А., Акулич Н. Е., Джонсон-Недзелка М. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в ванадатном растворе пассивации с добавками ионов Zn^{2+} и Fe^{2+}	104
Пискун И. М. Оценка потенциала применения технологий рекуперации низкопотенциального тепла в промышленном производстве Республики Беларусь.....	114
Францкевич В. С. Исследование аэродинамики валковой мельницы с динамическим классификатором	122
Панасюгин А. С., Цыганов А. Р., Машерова Н. П., Григорьев С. В. Адсорбционно-структурные свойства интеркалированных ферроцианидов кобальта	128
Марьина З. Г., Верещагин А. Ю., Новожилова А. В., Латышова Н. В., Исаева К. О. Повышение теплозащитных свойств ограждающих конструкций кирпичного здания САФУ.....	135
Касач А. А., Курило И. И., Радченко С. Л., Жарский И. М. Оптимизация состава сернокислого электролита меднения сложнопрофильных изделий	142
Юсевич А. И., Трусов К. И., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Перфильева С. А. Получение нефтеполимерной смолы с заданными свойствами из тяжелой смолы пиролиза	147

БИОТЕХНОЛОГИИ	154
Игнатенко А. В. Сравнительный анализ чувствительности методов биотестирования токсичности тяжелых металлов.....	154
Кузнецов И. Н., Шкодов Т. В., Ручай Н. С. Исследование эффективности ультразвуковой и ферментативной предобработки осадков сточных вод городских очистных сооружений при получении биогаза	161
ГЕОЭКОЛОГИЯ	167
Баклай А. А., Москальчук Л. Н., Леонтьева Т. Г. Моделирование влияния известкования на миграцию радиостронция в системе минеральная почва – растение	167
Сушко С. В. Малые реки: экологическое состояние р. Уша в черте города Молодечно	173
Шепелева Н. И., Марцунь В. Н., Войтов И. В., Юрениа А. В. Особенности создания фитомелиоративных систем короткого цикла ротации на неэксплуатируемых иловых картах	179

CONTENTS

CHEMICAL ENGINEERING.....	5
Kasperovich O. M., Petrushenya A. F., Alkhovik M. V. Investigation of the effect of the introduction of secondary polyurethane on the properties of thermoplastic compositions	5
Leviev L. V., Prokopchuk N. R. Influence of glass flakes addition on epoxynovolacvinylether resin compositions rheology and curing	9
Skakovskiy Ye. D., Latyshevich D. N., Tychinskaya L. Yu., Lamotkin S. A. Analysis of lemon extract by NMR method.....	17
Nikitenko A. N., Lamotkin S. A., Najduik O. M., Busumatorova A. V. Study of acrylamide content in chips	26
Brushko N. V., Los V. A., Kutuzov M. N., Stasevich O. V. The comparative analysis of liquid and supercritical fluid extraction of ferulic acid from sugar beet pulp	31
Vaytekhovich P. Ye. Determination of pressure forces abrasive particles to the blades of the rotor – accelerator centrifugal mill	35
Kukhta T. N., Prokopchuk N. R. Powder paints filming and curing agents (review).....	40
Uss E. P., Shashok Zh. S., Kasperovich A. V., Krotova O. A. The influence of polymer nature on properties of elastomer compositions modified by oligomeric environments	53
Sakalouski A. E. The hydrocomplexation in the system $Al^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$	61
Latyshau S. S., Usevich A. I. Modern trends in design of industrial petrochemical facilities	65
Zubko V. I., Zubko D. V., Sitsko G. N. The impedance method and means of control of dielectric properties of polymeric composites	73
Khotyanovich O. E. Complex chemical additive for concrete.....	81
Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Kruglik N. V. Properties of elastomeric compositions with fibrous the modifying additives	86
Perfil'yeva S. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Yusevich A. I., Trusov K. I. Research of influence of oil-polymer resins on properties of unfilled elastomer compositions	92
Shegidevich E. D., Yegorova Z. E. Model samples preparation for detecting raw milk adulteration on the protein composition by the method of denaturing electrophoresis	99
Veysaga G., Matys V. G., Ashuyko V. A., Akulich N. E., Jönsson-Niedziółka M. Protection properties of conversion coatings prepared on zinc in the vanadate passivation solution with addition of Zn^{2+} - and Fe^{2+} -ions	104
Piskun I. M. The evaluation of capability of application of lower-grade waste heat recuperation technology at industrial production in Republic of Belarus.....	114
Frantskevich V. S. Investigation of the aerodynamics of the valve mill with a dynamic classifier	122
Panasyugin A. S., Tsyganov A. R., Masherova N. P., Grigor'yev S. V. Adsorption structure properties of intercalated cobalt ferrocyanides	128
Mar'ina Z. G., Vereshchagin A. Yu., Novozhilova A. V., Latyshova N. V., Isaeva K. O. Increase of enclosing structures thermal properties of NARFU brick building.....	135
Kasach A. A., Kurilo I. I., Radchenko S. L., Zharskiy I. M. Optimization of the composition of sulfate electrolyte copper plating of complex products	142
Yusevich A. I., Trusov K. I., Shashok Zh. S., Uss E. P., Perfil'yeva S. A. Production of petroleum polymer resin with desired properties from heavy pyrolysis resin.....	147

BIOTECHNOLOGIES.....	154
Ignatenko A. V. Comparative analyses of sensitivity for methods of heavy metals toxicity biotesting	154
Kuznetsov I. N., Shkodov T. V., Ruchay N. S. Effectivity of ultrasonic and enzymatic pretreatment of sludges for municipal wastewater treatment plant research	161
GEOECOLOGY.....	167
Baklay A. A., Moskal'chuk L. N., Leont'yeva T. G. Modeling of the effect of liming on the migration of radiostrontium in the mineral soil – plant system	167
Sushko S. V. Small rivers: ecological condition of r. Usha within the town of Molodechno.....	173
Shepeleva N. I., Martsul' V. N., Voitau I. V., Yurenaya A. V. Peculiarities of phytomeliorative short crop rotation system development on the base of unexploited sewage sludge lagoons.....	179

Редакторы: *Ю. Д. Нежикова, Е. И. Гоман*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Корректоры: *Ю. Д. Нежикова, Е. И. Гоман*

Подписано в печать 12.02.2018. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 22,0. Уч.-изд. л. 24,0.
Тираж 100 экз. Заказ 94.

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.